

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET S.N.V.
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

N° d'ordre : M...../ 2013

MEMOIRE

Présenté Par : Bouhraoua Ahlem

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en chimie

Option : CHIMIE DES MATERIAUX

Intitulé

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE COMPARATIVE
DES STRUCTURES DE QUELQUES COMPOSES HYBRIDES A
BASE DE DERIVES PYRAZINIQUES**

Soutenu le : . . . / . . . / 2013

Devant le jury de soutenance suivant :

- | | | | |
|---------------|---------|----------------------|------------|
| • A. Mousser | Prof. | Univ. de Constantine | Président |
| • F. Berrah | Prof. | Univ. d'O. E . B. | Rapporteur |
| • N. Gharaf | Prof. | Univ.d'O. E. B. | Examineur |
| • S. Bouacida | M.C. A. | Univ. d'O. E. B. | Examineur |

Remerciements

*J*e tiens à remercier tout d'abord DIEU le tout puissant qui m'a donné, durant toutes ces années, la santé, le courage et la foi pour arriver à ce jour.

*J*e ne peux, réellement, trouver les expressions éloquentes que mérite la Professeur F. Berrah, afin de la remercier pour ses encouragements, son aide, son dévouement pour le travail et sa présence totale au cours de cette étude.

*J*e remercie le Professeur A. Mousser de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être le président de jury.

*J'*adresse mes remerciements au Professeur N. Gharaf et à M S. Bouacida, Maitre de conférence A, d'avoir bien voulu accepter d'examiner et d'enrichir mon travail.

*M*es remerciements vont également à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation et les responsables de notre institut.

*E*nfin, j'exprime mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail surtout M. L. Mansouri & Mme A. Sid.

Dédicaces

Aux êtres qui me sont les plus chers « mes parents » pour leurs amours leurs
éducations et leurs sacrifices.

A mon mari.

A mes frères.

A ma sœur.

A ma grand-mère et à mon grand-père.

A toute ma petite et ma grande famille.

A toutes mes amies et mes collègues.

A tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail

Sommaire

Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	2

Partie théorique

Chapitre I : La pyrazine et ses dérivés

Introduction	5
I.1. Définition de la pyrazine.....	5
I.2. Historique.....	6
I.3. Nomenclature des pyrazines	7
I.4. Propriétés des composés pyraziniques	8
I.5. Les dérivés de la pyrazine.....	9
I.6. L'acide 2-amino-3-carboxypyrazine.....	12
I.6.1. synthèse de l'acide 2-amino-3-carboxypyrazine :	12
I.6.2. Propriétés de l'APZA.....	13
I.6.3. Complexation avec les ions métalliques	14
Bibliographie	17

Chapitre II : Les liaisons hydrogène

Introduction	21
II.1. Historique.....	22
II.2. Généralités	25
II.2.1. Nomenclature basique des LHs	25
II.2.2. La nature de la liaison hydrogène	27
II.3. Classifications des LHs	28
II.3.1. La LH comme une interaction de proton partagé (Classification chimique).....	28
II.3.1.1. LHs contenant des éléments du groupe principal (classe 1)	30
II.3.1.2. LHs contenant des centres métalliques (classe 2)	31
II.3.2. Classification des LHs par les propriétés physiques : LHs faibles, modérées et fortes ..	32
II.3.3. Une nouvelle classification de la liaison Hydrogène : La liaison hydrogène assistée par résonance (RAHB) (classe 3):.....	33
II.3.3.1. Coopérativité de la liaison σ	34
II.3.3.2. Coopérativité de la liaison π	34
II.3.3.3. L'effet anticoopérativité; LHs homodromiques et antidromiques	35

II.4. Développement des méthodes de caractérisation des LHs	36
II.5. La Théorie Des Graphes	39
II.5.1. construction d'un graphe quantitatif	39
II.5.2. Graphe qualitatif.....	41
Bibliographie.....	42

Partie expérimentale

Chapitre I: Synthèse et caractérisation structurale du composé "APZACI"

I.1. Synthèse	47
I.2. Protonation de l'entité organique.....	47
I.3. Etude cristallographique	48
I.3.1. Conditions d'enregistrement des intensités.....	48
I.3.2. Résolution et affinement de la structure.....	48
I.4. Description de la structure	48
I.5. Les entités organiques.....	52
I.5.a. La géométrie.....	52
I.5.b. L'environnement.....	53
I.6. L'entité minérale.....	55
I.6.a. La géométrie.....	55
I.6.b. L'environnement	55
I.7. L'environnement de la molécule d'eau.....	55
I.8. Les liaisons hydrogène.....	56
I.8.a. Liaisons hydrogène de type O-H...O	56
I.8.b. Liaisons hydrogène de type N-H...O.....	57
I.8.c. Liaisons hydrogène de type O-H...N	57
I.8.d. Liaisons hydrogène de type N-H...N.....	58
I.8.e. Liaisons hydrogène de type C-H...O	58
I.9. Graphe de modèle des liaisons hydrogène.....	58
I.9.1. Graphe unitaire.....	58
I.9.2. Graphe binaire.....	59
Bibliographie	62

Chapitre II: Etude comparative des structures homologues à la structure du composé "APZA"

Introduction	64
--------------------	----

II.1. Les unités asymétriques.....	64
II.2. Géométrie des entités organiques (molécule, cations et zwitterions).....	65
II.3. Geometries des anions	66
II.4. Environnements des entités organiques.....	67
II.5. Les empilements dans les cinq structures	70
II.6. Réseaux des liaisons hydrogène dans les cinq structures	73
II.7. Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans les cinq structures	79
Bibliographie	83
Conclusion.....	84
Annexe	84
Résumé	

Liste des figures et des schémas

Partie théorique

Chapitre I : La pyrazine et ses dérivés

Schéma I.1 : Réactions de formation des pyrazines	6
Schéma I.2 : L'obtention de la piperazine à partir de la pyrazine par	8
Schéma I.3 : Réaction de formation d'un dérivé de l'APZA	12
Schéma I.4 : Décarboxylation d'un dérivé de l'APZA en pyrazine aminée.	13

Chapitre II : Les liaisons hydrogène

Figure II.1 : Structure secondaire de la protéine comme résultat des LHs	25
Figure II.2 : Nomenclature basique des liaisons hydrogène.....	26
Figure II.3 : Taxonomie des interactions de proton partagé. Classification chimique des liaisons hydrogène	29
Figure II.4 : Forme de résonance des groupes amide et thioamide. La forme neutre est toujours dominante, mais l'importance de la forme zwitterionique est augmentée par acceptation comme par don des LHs (X=O or S)	34
Figure II.5 : Chaînes (a) et anneaux (b) formés par les amides et les thio-amides via la coopérativité de la liaison π (X=O or S)	35
Figure II.6 : LHs anticoopératives. Les deux donneurs représentent deux dipôles, à peu près parallèles, qui se repoussent mutuellement	36
Figure II.7 : Anneau de cinq LHs (Saenger 1979). Dans l'arrangement, favori, "homodromique"	36
Figure II.8 : Présentation des atomes et des LHs dans le composé IMDA 1	40
Figure II.9 : Les différents motifs de graphe quantitatif unitaire dans le composé IMDA 1.	41
Figure II.10 : Les différents motifs de graphe quantitatif binaire dans le composé IMDA 1	41
Figure II.11 : le cycle Rab observé dans le composé IMDA 1.	42

Partie expérimentale

Chapitre I: Synthèse et caractérisation structurale du composé "APZCI"

Schéma I.1: Composé « APZCI ».....	47
Figure I.1 : Site de protonation de l'entité organique.....	47
Figure I.2 : Maille élémentaire du composé « APZCI ».....	49
Figure I.3 : Ortep de l'unité asymétrique du composé « APZCI ».....	49
Figure I.4 : Projection de la structure « APZCI » suivant l'axe a.	50
Figure I.5 : Projection de la structure « APZCI » suivant l'axe b.	50
Figure I.6 : Projection de la structure « APZCI » suivant l'axe c.....	50
Figure I.7 : Projection d'une couche organique bidimensionnelle suivant l'axe a.	51

Figure I.8 : Double couche organique.	51
Figure I.9 : Vue du réseau 3D du composé « APZACl » illustrant comment les anions perchlorate et les molécules d'eaux sont insérés entre les doubles couches organiques.	52
Figure I.10 : La jonction entre une couche organique, les anions et les molécules d'eau.	52
Figure I.11 : L'environnement de l'entité cationique (A).	53
Figure I.12 : L'environnement de l'entité zwitterionique (B).	54
Figure I.13 : L'environnement de l'entité zwitterionique (C).	54
Figure I.14 : L'environnement de l'entité anionique.	55
Figure I.15 : L'environnement de la molécule d'eau.	55
Figure I.16 : Les différentes configurations repérées dans le composé « APZACl ».	56
Figure I.17 : Graphe binaire basique $D^1_2(2)$	59
Figure I.18 : Graphes binaire complexe $C^2_2(12)$	59
Figure I.19 : Motif de type $D^2_2(9)$	59
Figure I.20 : Les différents types de motifs cycliques présents dans la structure « APZACl ».	60
Figure I.21 : Les chaînes infinies présentées dans le composé « APZACl ».	61

Chapitre II: Etude comparative des structures homologues

à la structure du composé "APZA"

Figure II.1 : Ortep des unités asymétriques des cinq composés.	65
Figure II.2 : Géométries des différents anions.	67
Figure II.3 : Environnements des entités organiques.	70
Figure II.4 : Couches organiques dans les structures (I), (II) et (III).	71
Figure II.5 : Vue du réseau 2D du composé (I).	71
Figure II.6 : Vue du réseau 3D du composé (II).	72
Figure II.7 : Vue du réseau 3D du composé (III).	72
Figure II.8 : Projection parallèle au plan (010) de la structure (IV).	72
Figure II.9 : Projection d'une couche mixte bidimensionnelle suivant l'axe c de la structure (V).	73
Figure II.10 : Réseau tridimensionnel du composé IV.	73
Figure II.11 : Réseau bidimensionnel du composé (V).	73
Figure II.12 : Motif de type S11(6).	79
Figure II. 13: Motif de type S11(5).	79
Figure II.14 : Motif de type R22(12) formé par la liaison N1-H12...O2 dans les composés (I), (IV) et (V).	80
Figure II.15 : Motif de type D11(2) formé par la liaison N1-H12...O2 dans le composé (III).	80
Figure II.16 : Motif de type C11(6).	81
Figure II.17 : Motif de type C11(4).	81
Figure II.18 : Le graphe C22(8) dans le composé (I).	82
Figure II.19 : Le graphe C22(8) dans le composé (IV).	82
Figure II.20 : Le graphe C22(6) dans le composé (III).	82

Liste des Tableaux

Partie théorique

Chapitre I : La pyrazine et ses dérivés

Tableau I-1 : Propriétés de quelques dérivés pyraziniques	9
Tableau I-2 : Quelques dérivés pyraziniques	11
Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques de L'APZA	13
Tableau I-4 : Sels de l'APZA.....	14
Tableau I-5 : Les complexes de l'APZA avec quelques métaux de transition bivalents.	15

Chapitre II : Les liaisons hydrogène

Tableau II-1 : Electronégativités de Pauling des donneurs et accepteurs des LHs	30
Tableau II-2 : Les propriétés physico-chimiques des LHs faibles, modérées et fortes	32
Tableau II-3 : graphe quantitatif du composé IMDA 1.....	40

Partie expérimentale

Chapitre I: Synthèse et caractérisation structural de composé "APZACI"

Tableau I.1 : Angles dièdre (°) entre les différents groupements dans les entités organiques.....	53
Tableau I-2 : Les liaisons hydrogène de type O-H...O.....	57
Tableau I-3 : Les liaisons hydrogène de type N-H...O.....	57
Tableau I-4 : La liaison hydrogène de type O-H...N.....	58
Tableau I-5 : Les liaisons hydrogène de type N-H...N.....	58
Tableau I-6 : Les liaisons hydrogène de type C-H...O.....	58

Chapitre II: Etude comparative des structures homologues à la structure de composé "APZA"

Tableau II-1: Quelques propriétés structurales des composés (I), (II), (III), (IV) et (V).....	65
Tableau II-2 : Déviations maximale des atomes de l'anneau pyrazinique par rapport à son plan, et angles entre les différents groupements dans les cinq structures.	66
Tableau II-3 : Quelques caractéristiques des environnements des entités organiques.....	68
Tableau II-4 : Liaisons hydrogène dans les structures étudiées.	74
Tableau II-5 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome O1 (distances en Å et angles en °).....	74
Tableau II-6 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome O2 (distances en Å et angles en °).....	75

Tableau II-7 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome N1 (distances en Å et angles en °).....	76
Tableau II-8 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome N2 (distances en Å et angles en °).....	77
Tableau II-9 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome N3 (distances en Å et angles en °).....	78
Tableau II-10 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome C4 (distances en Å et angles en °).....	78
Tableau II-11 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome C5 (distances en Å et angles en °).....	79
Tableau II-12 : Exemples des graphes binaires construits dans les cinq composés.....	83
Tableau I-1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement.....	87
Tableau I-2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (Å ²).....	87
Tableau I-3 : Les paramètres d'agitation thermique anisotropes (Å ²).	89
Tableau I-4 : Angle de torsion (°).	90
Tableau I-5 : Les liaisons hydrogène du composé « APZACI ».	91
Tableau I-6 : Comparaison entre les distances du trois entités organiques (Å).	91
Tableau I-7 : Comparaison entre les angles des trois entités organiques (°).....	92
Tableau I-8 : Le graphe binaire et les motifs unitaires (en diagonale) du composé « APZACI ».	93
Tableau II-1 : Comparaison entre les distances (Å) des entités organiques des cinq structures.....	94
Tableau II-2 : Comparaison entre les angles (°) des entités organiques des cinq structures.	95
Tableau II-3 : Comparaison entre les distances et les angles dans les quatre anions.....	96
Tableau II-4 : Graphes binaires et les motifs unitaires (en diagonale) du composé (I).	96
Tableau II-5 : Le graphe binaire et les motifs unitaires (en diagonale) du composé (III).	97
Tableau II-6 : Les graphes binaires et les motifs unitaires (en diagonale) du composé (IV).	98
Tableau II-7 : Les graphes binaires et les motifs unitaires (en diagonale) du composé (V).	98

Abréviations

APZA : L'acide 2-amino-3-carboxypyrazine.

APZACl : 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium perchlorate bis(2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate) monohydrate.

LH : La liaison hydrogène.

LHs : Les liaisons hydrogène.

RAHB : La liaison hydrogène assistée par résonance.

GRAS : Generally Recognized As Safe.

FEMA : Flavor and Extract Manufacturers.

DRX : Diffraction de rayon X.

Introduction générale

Les propriétés des matériaux hybrides, matériaux dans lesquels se combinent des composantes organiques et des composantes minérales, ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue [1]. En effet, l'interface minérale-organique (nature des interactions, énergie et labilité des liaisons) joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques). C'est pourquoi les différents matériaux hybrides ont été classés en deux grandes familles en fonction de la nature de l'interface qui associe les composantes organiques (biologiques) et minérales. La classe I correspond à des systèmes hybrides dans lesquels les composantes organique et minérale interagissent par des liaisons faibles, Van der Waals, liaisons hydrogènes ou électrostatiques. La classe II correspond à des matériaux hybrides dans lesquels ces composantes sont liées par des liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes [2]. Les composés hybrides de classe I, présentent un certain nombre d'intérêts tels que la facilité de synthèse du matériau, la non nécessité de précurseurs métalloorganiques hétérofonctionnels, la facilité d'élimination si nécessaire de la phase organique, permettre aisément de créer des architectures fonctionnelles par auto assemblage.

Dans l'objectif d'obtenir de nouveaux composés hybrides de type I doués de propriétés intéressantes, nous avons entamé la synthèse et l'étude structurale de quelques composés ayant comme matrice organique un dérivé pyrazinique et en utilisant différents acides inorganiques. Les dérivés de la pyrazine, entre autres l'acide 3-amino-pyrazine-2-carboxylique, ont l'avantage de posséder un grand nombre de potentiels donneur et accepteur d'hydrogène, ce qui leurs confère la possibilité de construction des édifices cristallins originaux riches en liaisons hydrogènes et régis en premier lieu par ces dernières.

Dans ce mémoire, nous avons rappelé dans une première partie quelques généralités sur la pyrazine et ses dérivés, sur la liaison hydrogène (sa nature, sa classification et son importance) et sur la théorie développée pour pouvoir décrire les réseaux de liaisons hydrogènes c.à.d. la théorie des graphes [3,4]. Dans une seconde partie, nous avons détaillé la synthèse et la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur monocristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium perchlorate bis (2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate) monohydrate [5], ainsi qu'une étude comparative entre la structure de l'acide 2-amino-3-carboxypyrazine [6] et les structures de quatre composés formés tous à partir de cette même entité organique mais par combinaison avec des anions inorganiques différents ; cela afin de voir comment la substitution

anionique peut influencer l'environnement de l'entité organique et les modèles de liaisons hydrogènes établis.

Bibliographie :

[1] C. Sanchez, G. Soler-Illia, F. Ribot & D. Grosso, **2003**, Comptes-Rendus Acad Science Chimie, 8, 109.

[2] P. Gomez-Romero & C. Sanchez, **2004**, Functional Hybrid Inorganic-Organic Materials, Eds, Wiley-VCH.

[3] M.C. Etter, **1990**, Acc Chem Res, 23, 120–126.

[4] J. Grell, J Bernstein & G Tinhofer, **1999**, Graph set analysis of Hydrogen Bond patterns. Some mathematical concepts. Techn. Univ. Munchen, Fak, f, Math, 1-31.

[5] F. Berrah, S. Bouacid, A. Bouhraoua & T. Roisnelc, **2012**, Acta Cryst, E68, 1714–1715.

[6] A. J. Dobson & R. E. Gerkin, **1996**, Acta Cryst. C52, 1512-1514.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I

La pyrazine et ses dérivés

Introduction :

La chimie des hétérocycles aromatiques est un sujet énorme et complexe d'une grande portée tant industrielle qu'académique. Un grand nombre de molécules biologiques sont dérivées d'hétérocycles aromatiques et plusieurs composés d'importances pharmacologique et agrochimique, ont pour structure de base des hétérocycles aromatiques. Les hétérocycles existent à l'état naturel, par exemple dans les acides nucléiques et les alcaloïdes. Les hétérocycles de synthèse sont largement utilisés comme herbicides, fongicides, insecticides, colorants, conducteurs organiques et bien sûr, comme produits pharmacologiquement actifs [1].

On connaît plusieurs systèmes hétérocycliques pentagonaux ou hexagonaux comportant un ou plusieurs hétéroatomes dans le même cycle [1]. Un composé hétérocyclique peut éventuellement être associé à des chaînes carbonées cycliques ou acycliques [2]. Ces composés sont particulièrement importants parce qu'ils renferment beaucoup de produit naturels, certains médicaments et colorants synthétiques [1]. Les hétéroatomes les plus courants sont l'oxygène, le soufre et l'azote, et les hétérocycles les plus stables sont, comme pour les cycles carbonés, ceux qui comportent cinq ou six atomes, mais il en existe qui n'en comportent que trois ou quatre [2]

Les composés hétérocycliques simples ne se trouvent pas à l'état naturel, mais ils sont très fréquents au sein des molécules plus au moins complexes, dans très nombreux composés naturels (alcaloïdes en particulier) [2]. Parmi ces composés la Pyrazine (ou 1,4-diazine), de formule brute $C_4H_4N_2$ qui est un composé hétérocyclique simple et essentiel qui se rapproche de la structure du benzène où deux des groupements $-CH$ sont remplacés par des atomes d'azote.

Le terme acide aminé définit une famille de composés dans lesquels on retrouve une fonction amine et une fonction acide carboxylique. La fonction amine peut être primaire secondaire ou tertiaire et la position relative des deux fonctions peut être α , β ou ω [3].

I.1. Définition de la pyrazine :

La pyrazine (ou 1,4-diazine), de formule brute $C_4H_4N_2$, est un composé hétérocyclique simple et fondamental très répandu dans les saveurs de plusieurs systèmes de nourritures, parfums et de l'industrie pharmaceutique. Leurs concentrations sont très basses et efficaces, et l'application des pyrazines synthétiques est toujours croissante dans les saveurs et les parfums industriels, elles sont responsables pour rendre ces composés très importants. Les pyrazines se produisent naturellement et apparaissent ensuite par un traitement thermique (réactions de

brunissement MAILLARD [4]) ; ceci explique dans beaucoup de cas pourquoi la nourriture développe plus de saveur après la cuisson [5].

Des milliers d'articles de recherches ont été édités, et de plus en plus (dans l'ordre de 100) des pyrazines ont été identifiées. Beaucoup de ces dernières sont intégrées maintenant dans la liste GRAS (Generally Recognized As Safe) et dans FEMA (Flavor and Extract Manufacturers) et sont désignées à l'usage alimentaires ; parmi les 60 pyrazines les plus connues pour cet usage, 30 sont préconisées dans les applications cosmétiques (FEMA). En plus, 20 dérivés de pyrazine ont un intérêt scientifique dans la biologie et la recherche pharmaceutique [6].

La structure de la pyrazine a été déterminée par diffraction des rayons X et par diffraction des électrons. Cette structure est hexagonale plane avec une symétrie D_{2h} , les longueurs de liaisons C-C étant très semblables à celles du benzène (1.397\AA). La présence de deux atomes d'azotes en position para qui sont plus électronégatifs que le carbone et π -déficitaires, rend la fonctionnalisation de ce composé plus difficile, ainsi la substitution électrophile n'est pas possible sur le cycle [7].

Les pyrazines sont normalement obtenues par condensation d'individus de composés α -aminocarbonyliques (Schéma I.1) [8] (produits secondaires de la réaction de STRECKER [5]) ou par réaction du 1,2-dicétone avec le 1,2-diamine (Schéma I.1). Les deux méthodes mènent aux pyrazines avec différents modèles de substitution [8] :

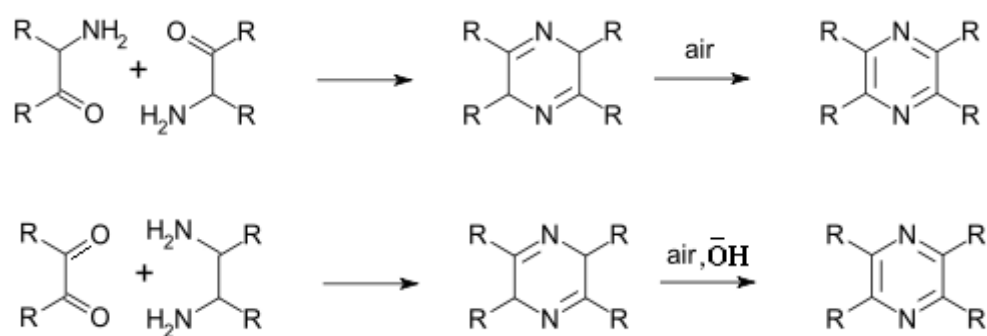


Schéma I.1 : Réactions de formation des pyrazines [8].

I.2. Historique :

Il y a presque 40 ans, l'étude des pyrazines a commencé dans un petit bâtiment près du campus de la technologie de l'état de Géorgie en USA. Aujourd'hui, le domaine de pyrazines comprend l'élargissement de leurs utilisations et l'amélioration de la qualité des produits [9].

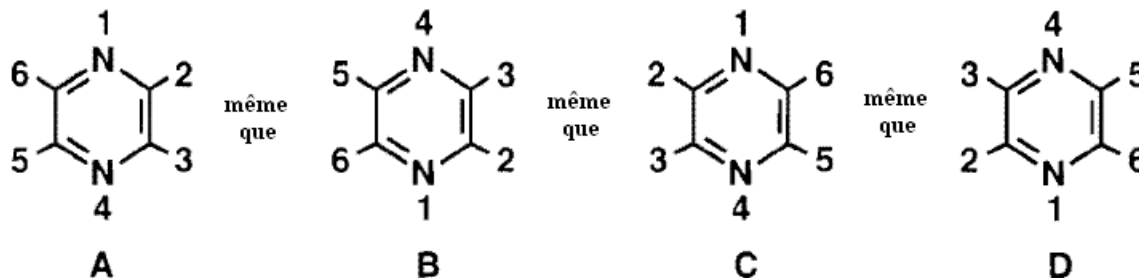
En 1971, Dr. Liu a invité son collègue Dr. Raymond D. Kimbrough à son laboratoire pour demander son aide pour la fabrication des pyrazines d'où la première société de fabrication de pyrazines aux Etats-Unis, et depuis la fabrication des pyrazines est devenue une réalité. Plus tard, Dr. Liu a rapporté « le domaine des pyrazines a commencé modestement il y a plus de sept ans avec Dr. Kimbrough, Dr. Liu et un étudiant vacataire avec des équipements empruntés ». Sous la direction des Drs. Kimbrough et Bijan, plusieurs pyrazines ont été obtenues comme produits purs dans l'industrie [9].

En 1978 la presse a annoncé la production de plus de 30 composés de pyrazines destinés pour la vente aux industries cosmétiques et de parfumeries. Aujourd'hui, la fabrication des pyrazines offre plus de 150 composés pyraziniques avec leurs différents dérivés [9].

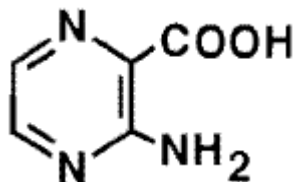
I.3. Nomenclature des pyrazines :

Le même composé de pyrazine est souvent nommé par différentes manières, habituellement selon la numérotation de l'anneau [5]:

- Numérotation :



Exemple :



Acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique (numéroté comme A).

Acide 2-amino-3-carboxypyrazine (numéroté comme B).

Acide 5-amino-6-carboxypyrazine (numéroté comme C).

Acide 6-aminopyrazine-5-carboxylique (numéroté comme D).

I.4. Propriétés des composés pyraziniques :

➤ Les structures superficielles des électrons de valence des pyrazines ont été étudiées intensivement, aussi bien expérimentalement que théoriquement, dans les années récentes pour déterminer les configurations des états excités des orbitales moléculaires et pour élucider les transitions électroniques liées à ces états d'excitation. Bien que les pyrazines soient isoélectronique comme le benzène, l'introduction des atomes d'azote perturbe les forces originales du benzène et leurs provoquent des transitions additionnelles dues aux excitations aux quelles sont impliquées les paires libres d'électrons situées sur les orbitales non-liantes (n). Puisque les énergies de telles orbitales non-liantes sont semblables à celles des orbitales π étroitement liés, les excitations $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ se produisent à des énergies souvent plutôt proches. Ainsi, la comparaison entre les spectres de photoabsorption du benzène et de la pyrazine montre l'apparition d'une nouvelle bande liée à l'état d'excitation $n \rightarrow \pi^*$, aussi bien que des modifications de la structure résultante à l'état d'excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ [10].

➤ L'introduction des atomes d'azote abaisse également la symétrie de D_{6h} pour le benzène à D_{2h} pour la pyrazine [11].

➤ La pyrazine fond à 55°C et donne la piperazine $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$ par une hydrogénation complète (Schéma I.2) [12].

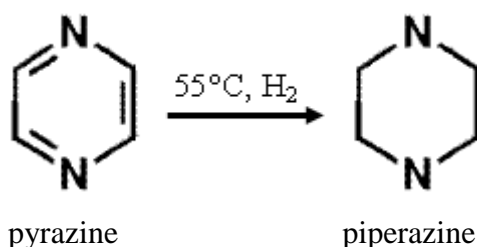


Schéma I.2 : L'obtention de la piperazine à partir de la pyrazine par une hydrogénation complète [12].

- Les pyrazines sont des pigments du brunissement non enzymatiques [13].
- La présence et l'augmentation du nombre d'azote dans un hétérocycle (comme la pyrazine) construit un composé idéal, en raison de ses nouvelles propriétés basées sur une haute densité, une chaleur de formation positive élevée et une haute stabilité thermique [14].
- La pyrazine est une dibase faible ($\text{pK}_1 = 0.57$; $\text{pK}_2 = -5.51$), en la comparant avec la pyridine ($\text{pK}_a = 5.2$), ceci est dû à l'effet de l'introduction du deuxième azote [15].

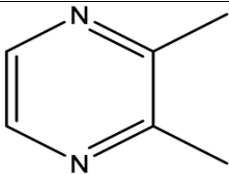
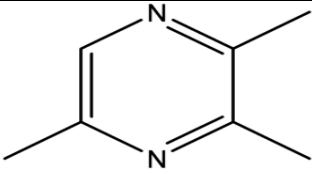
- Elle est un excellent ligand accepteur d'électrons π en raison de sa basse énergie d'orbitale π^* qui facilite le transfert d'électrons avec le métal. La pyrazine et les pyrazines substituées ont été longtemps connues pour leurs aptitudes à former des ponts linéaires entre les ions métalliques produisant des espèces oligomères ou des rangées de polymères en présence des métaux possédant plusieurs états d'oxydation [16].
- La pyrazine présente un cycle contenant trois double liaisons C=C (6 électrons π) conjugués. Elle est donc aromatique et les doublets libres des deux atomes d'azotes n'interviennent pas dans la résonance [17].
- Les pyrazines sont des substances aromatiques très actives. Elles sont présentes dans les produits alimentaires auxquels elles donnent des arômes particuliers plus ou moins désirables [18].
- Les bandes d'absorption UV et les coefficients d'extinction moléculaire de la pyrazine (dissoute dans le cyclohexane) sont respectivement : 260nm où $\epsilon = 5600 \text{ nm l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et 328nm où $\epsilon = 1040 \text{ nm l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ [8], (ϵ est le coefficient d'extinction molaire).

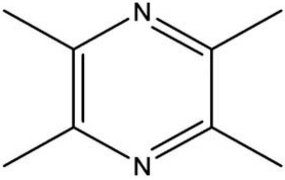
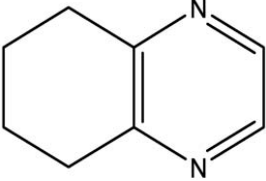
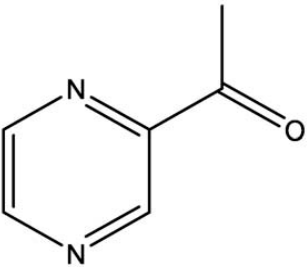
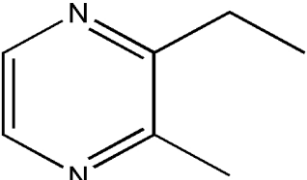
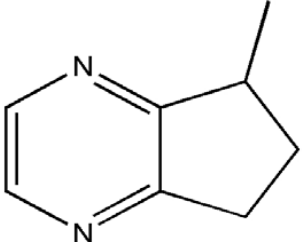
1.5. Les dérivés de la pyrazine :

Un grand nombre des pyrazines volatiles est formé pendant la cuisson des composants de la nourriture. Soixante-dix composés sont connus seulement dans les groupes des alkyles pyraziniques et qui sont seulement constitués en éléments C, H et N [19].

Les pyrazines d'alkyle et d'acyle (Tableau I-1) sont parmi les produits chimiques d'arôme et de saveur les plus importants. Généralement formées dans la réaction de MAILLARD [4], elles sont trouvées dans beaucoup de nourritures cuites (Tableau I-1), y compris les pommes de terre frites, les viandes cuites, les noix rôties et le café [19].

Tableau I - 1: Propriétés de quelques dérivés pyraziniques [19].

Composé	Nomenclature	Propriétés
	2,3-Diméthylpyrazine	Abondant en nourritures cuites, frites et rôties aussi bien que dans le cacao et le café.
	2,3,5-Triméthylpyrazine	Abondant en nourritures cuites, frites et rôties.

	2,3,5,6-Tetraméthylpyrazine	Moins odorante que son analogue triméthyle et a plus de caractères de caramel
	5,6,7,8-Tetrahydroquinoxaline	Trouvée dans le pain, les nourritures cuites, cette pyrazine complexe a un excellent arôme à noix.
	2-Acetylpyrazine	Trouvée dans les viandes cuites, le café et les noix, cette pyrazine importante est également très puissante, ayant un intense éclat, arôme de biscuit.
	3-Ethyl-2-méthylpyrazine	Utilisée dans le pain, chocolat, cacao, écrou de café, mollusques et crustacés ; elle a une odeur de rôtie terreuse et à noix.
	6,7-Dihydro-5-méthyl-5Hcyclopentapyrazine	Connue en tant que pyrazine de lactone d'érable et pyrazine de corrylone, elle se trouve dans le rôti, les noix et le chocolat.

Dans l'analyse par dilution, par exemple du café, de la viande cuite et de la boisson de cacao, seulement les six premiers composés du tableau I-2 ont été détectés, les pyrazines 1 et 5 ont les teneurs les plus élevées (Tableau I-2) [20].

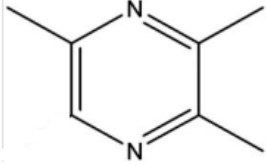
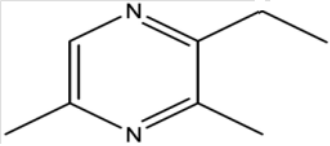
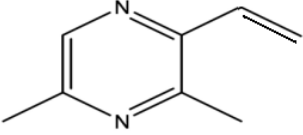
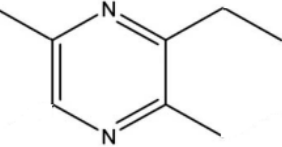
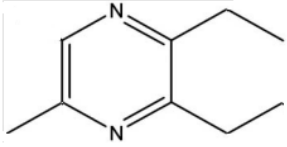
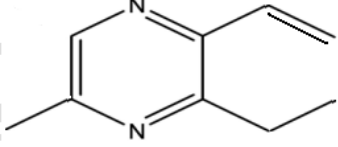
Selon des études olfactométriques par chromatographie gazeuse, les pyrazines alkyliques 2, 3, 5 et 6 du tableau I-2 ont le seuil d'odeur le plus bas (0.07 mol/ 1 air). Les pyrazines 2 et 5 ont des concentrations plus élevées que 3 et 6 (Tableau I-2) ; comme conséquence de ce rapport de concentration favorable au seuil d'odeur, l'activité aromatique des pyrazines 2 et 5 excèdent celles des autres pyrazines alkyliques [20].

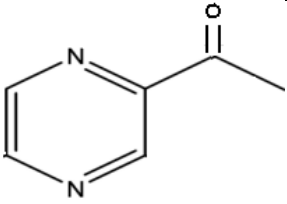
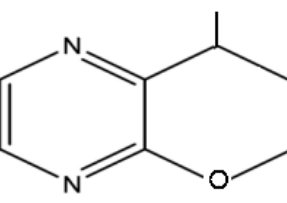
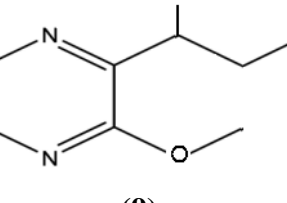
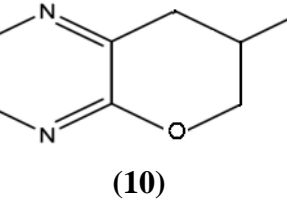
Bien que les pyrazines 1 et 4 aient des seuils d'odeur beaucoup plus hauts que ceux des pyrazines 2, 3, 5 et 6 (Tableau I-2), elles sont encore détectées dans des analyses par dilution

parce qu'elles sont formées avec des concentrations beaucoup plus élevées lors de la cuisson des nourritures [20].

Les pyrazines fortement odorantes 8-10 (Tableau I-2) apparaissent comme sous-produits métaboliques dans certains aliments végétaux et microorganismes. Et puisque elles sont très stables, elles résistent par exemple au processus de torréfaction du café [20].

Tableau I - 2: Quelques dérivés pyraziniques [20].

Structure	Substituant	Qualité d'arome	Valeur du seuil d'odeur ($\mu\text{g/l}$, dans leau)
 <p>(1)</p>	Trimethyl	Terreux	90
 <p>(2)</p>	2-ethyl-3,5-dimethyl	Terreux-rôti	0.04
 <p>(3)</p>	2-ethenyl-3,5-dimethyl	Terreux-rôti	0.1
 <p>(4)</p>	2-ethyl-3,6-dimethyl	Terreux-rôti	9
 <p>(5)</p>	2,3-ethyl-5-dimethyl	Terreux-rôti	0.09
 <p>(6)</p>	2-ethenyl-3-ethyl-5-methyl	Terreux-rôti	0.1

 <p>(7)</p>	acetyl	Mais rôti	62
 <p>(8)</p>	2-isopropyl-3-methoxy	pommes de terre	0.002
 <p>(9)</p>	2sec-butyl-3-methoxy	Terreux	0.001
 <p>(10)</p>	2-esobutyl-3-methoxy	Paprika chaud (poivron rouge)	0.002

I.6. L'acide 2-amino-3-carboxypyrazine :

I.6.1. Synthèse de l'acide 2-amino-3-carboxypyrazine :

Les lumazines s'avèrent facilement dégradables dans un milieu alcalin (12%) à approximativement 170°C pendant 2 heures, pour donner les dérivés du 2-amino-3-carboxypyrazine (APZA) (Schéma I.3) qui sont aisément décarboxylés en pyrazines aminées (Schéma I.4) [21].

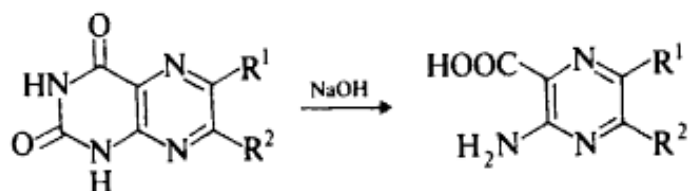


Schéma I.3 : Réaction de formation d'un dérivé de l'APZA [21].

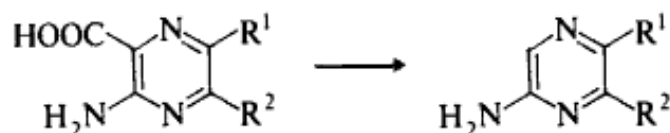


Schéma I.4 : Décarboxylation d'un dérivé de l'APZA en pyrazine aminée.

I.6.2. Propriétés de l'APZA :

L'APZA contient trois fonctions qui sont : la fonction amine, la fonction acide et la fonction du cycle pyrazinique ; chacune de ces fonctions donne au composé des propriétés associées.

➤ Les propriétés physico-chimiques de L'APZA sont répertoriées dans le tableau ci-dessous:

Tableau I - 3: Propriétés physico-chimiques de L'APZA [22].

Propriété	Valeur
masse moléculaire	139,11 g/mol
densité	1,319 g/cm ³ (20 °C)
point de fusion	201-205 °C
point d'ébullition	401,3 °C à 1 atm
solubilité dans l'eau	Très soluble
pKa	4.21
indice de réfraction	1,576
couleur	Brun pale

➤ L'APZA est stable à des températures et des pressions normales ; l'addition des oxydants forts et l'excès de chaleur conduisent à sa déstabilisation [23].

➤ La structure cristalline de l'APZA a été déterminée par diffraction des RX. Ce composé de formule C₅H₅N₃O₂ avec quatre motifs par maille cristallise dans le groupe d'espace P2₁/c du système monoclinique [24]. L'étude structurale par la dispersion non élastique et incohérente des neutrons et les calculs Ab initio, donnent des résultats en accord avec ceux obtenus par la diffraction des RX [25].

➤ L'APZA peut effectuer des réactions acido-basiques à la fois avec les acides et les bases pour donner des sels. Seules les structures des composés répertoriés dans le tableau I-4 ont été obtenues lors de la recherche bibliographique que nous avons effectuée sur ce type de composés.


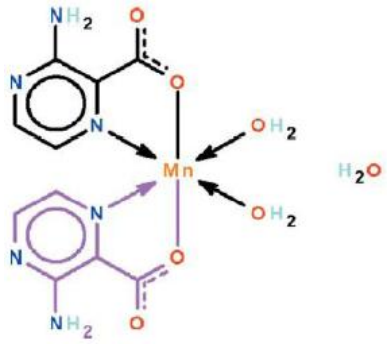
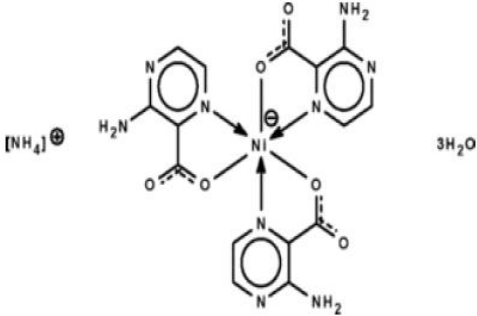
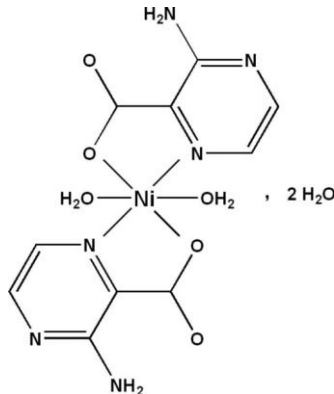
Tableau I - 4: Sels de l'APZA.

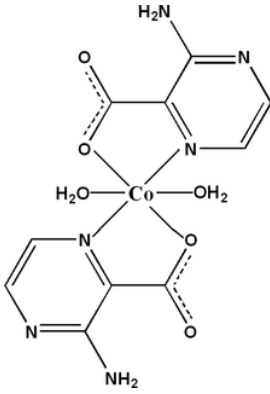
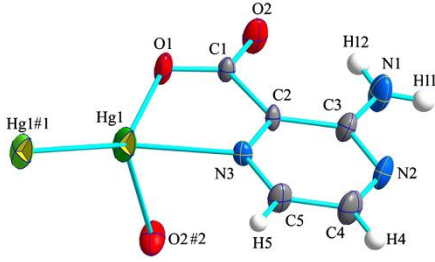
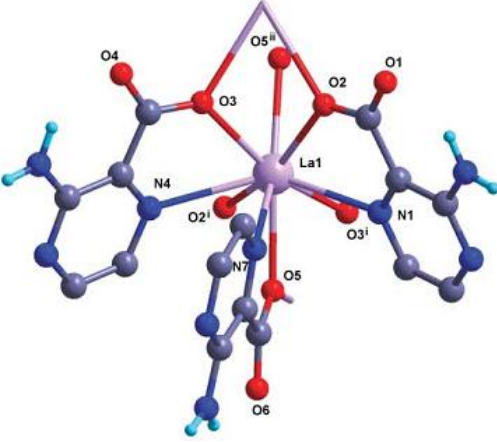
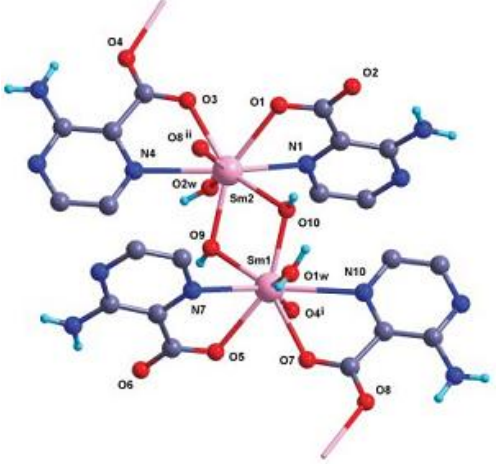
Composé	Schéma de la molécule	Paramètres de la maille	Groupe d'espace
Ammonium 2-aminopyrazine-3-carboxylate [26]		$a = 12.5066 (6) \text{ \AA}$ $b = 3.8833 (2) \text{ \AA}$ $c = 27.9659 (14) \text{ \AA}$	Pca2 ₁
2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate [27]		$a = 5.1277 (4) \text{ \AA}$ $b = 7.6368 (6) \text{ \AA}$ $c = 12.1571 (10) \text{ \AA}$ $\alpha = 97.872 (3)^\circ$ $\beta = 100.588 (3)^\circ$ $\gamma = 106.194 (3)^\circ$	P-1
2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium dihydrogène phosphate [28]		$a = 8.6076 (5) \text{ \AA}$ $b = 4.670 (3) \text{ \AA}$ $c = 21.9431 (13) \text{ \AA}$ $\beta = 95.573 (2)^\circ$	P2 ₁ /c
Bis(2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate [29]		$a = 7.7214 (4) \text{ \AA}$ $b = 20.7043 (14) \text{ \AA}$ $c = 10.6398 (7) \text{ \AA}$ $\beta = 109.299 (2)^\circ$	P2 ₁ /a

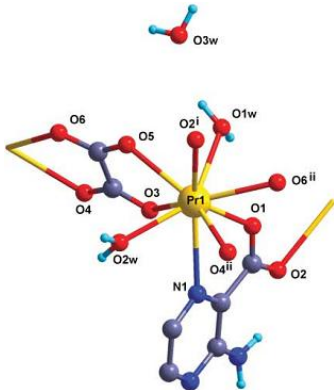
I.6.3. Complexation avec les ions métalliques :

La présence d'un atome d'azote dans les composés diazines leur confèrent la possibilité de se coordonner avec d'autres substances et notamment avec des ions métalliques. L'APZA forme un certain nombre de complexes d'aqua (Tableau I-5) avec les métaux de transition bivalent (Ni(II), Fe(II), Zn(II), Cu(II)...).

Tableau I - 5: Les complexes de l'APZA avec quelques métaux de transition bivalents.

Composé	Schéma de la molécule	Paramètres de la maille	Groupe d'espace
(3Aminopyrazin4ium-2-carboxylate-2N1,O) diaquazinc(II)dinitrate [30]		a=13,4676(14) Å b=9,7059(9) Å c=6,6682(6) Å β=96,610(3)°	P2 ₁ /c
Bis(3-aminopyrazine-2-carboxylato-κ ² N ¹ ,O) diaquamanganese (II) [31]		a=8,3107(6) Å b=29,5862(17) Å c=12,3791(7) Å	Fdd2
Ammonium tris (3-aminopyrazine-2-carboxylato-κ ² N ¹ ,O) nickelate(II) trihydrate [32]		a = 11,2092(3) Å b = 14,7061(4) Å c = 13,7540(4) Å β = 97,521(8)°	P2 ₁ /n
Bis(3-aminopyrazine-2-carboxylato-κ ² N ¹ ,O)diaquanickel(II) dehydrate [33].		a = 9.7939 (15) Å b = 5.1123 (9) Å c = 16.776 (3) Å β = 115.838 (11)°	P2 ₁ /c

<p>Bis(3-aminopyrazine-2-carboxylato-κ^2N^1,O)diaquacobalt(II) [34]</p>		<p>$a = 7.8823(2) \text{ \AA}$ $b = 12.7467(2) \text{ \AA}$ $c = 13.6851(3) \text{ \AA}$ $\beta = 91.9180(10)^\circ$</p>	<p>C2/c</p>
<p>2D mercury(I)-organique (Hg_2^{2+}, [$\text{Hg}_2(\text{apca})_2$]$_n$) [35]</p>		<p>$a = 7.3097(15) \text{ \AA}$ $b = 11.264(2) \text{ \AA}$ $c = 8.8025(18) \text{ \AA}$ $\beta = 108.55(3)^\circ$</p>	<p>P2₁/c</p>
<p>[La(apca)₃]$_n$/ apca≡AP ZA [36]</p>		<p>$a = 7.7870(16) \text{ \AA}$ $b = 14.363(3) \text{ \AA}$ $c = 16.531(3) \text{ \AA}$</p>	<p>P2₁2₁2₁</p>
<p>[Sm₂(apca)₄(OH)₂] (H₂O)₂$_n$ [36]</p>		<p>$a = 9.863(2) \text{ \AA}$ $b = 11.461(2) \text{ \AA}$ $c = 24.783(5) \text{ \AA}$ $\beta = 94.32(3)^\circ$</p>	<p>P2₁/c</p>

$\{[\text{Pr}(\text{apca})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ <p>[36]</p>		$\begin{aligned} a &= 18.0955(6) \text{ \AA} \\ b &= 10.6213(3) \text{ \AA} \\ c &= 12.9660(4) \text{ \AA} \\ \beta &= 105.377(1)^\circ \end{aligned}$	C2/c
---	---	--	------

Bibliographie:

- [1] D. T. Davies, **1997**, Chimie des hétérocycles aromatiques, Paris, SE/13878/01.
- [2] P. Arnaud, **1990**, Cours de chimie organique, 15^e édition, Paris, SE/3142/01-547/0036.
- [3] W. Saenger, **1984**, Principles of Nucleic Acid Structure, Springer-Verlag, New York.
- [4] J. W. Wong & T. Shibamoto, **1996**, Genotoxicity of Maillard reaction products. In The Maillard reaction: consequences for the chemical and life sciences. R.IKAN, Ed., John WILEY & Sons Ltd, 129-159.
- [5] J. A. Maga & C. E. Sizer, **1973**, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 21, 22.
- [6] J. A. Maga, **1982**, Pyrazines in Foods: an Update: Critical Reviews in Food Technology, 16, pages 1-48, CRC Press.
- [7] www.scribd.com/doc/30156624/pyrazine.
- [8] T. L. Gilchrist, Reader in organic chemistry, University of liver pool, Book No 0246162, pitman.
- [9] www.pyrazinespecialties.com/products.htm
- [10] C. H. Londergan, J. C. Salsman, S. Ronco & C. P. Kubiak, **2003**, Inorganic Chemistry, 42, 4.
- [11] P. Nivière, **1994**, cours de chimie organique, Edition Eyrolles, ISBN 2-212-06611-2, Paris.
- [12] H. F. Stich, W. Stich, M. P. Rosin & W. D. Powrie, **1980**, Food Cosmetics Toxicol., 18, 581-586.
- [13] W. P. Lai, P. Lian, T. Yu, H. B. Chang & Y. Q. Xue, **2011**, Computational and Theoretical Chemistry 963, 221–226.

- [14] P. Arnaud, **2009**, Cours de chimie organique, 18^e édition, Dunod.
- [15] www.intechopen.com.
- [16] www.znaturforsch.com
- [17] K. P. Vollhardt & N. E. Schore, **2004**, Chimie organique, 4^e édition, Bruxelles, SE/13992/01
- [18] R. Milcent, **2003**, Chimie organique, SE/00070-00072.
- [19] Pyrazine, March **2006**, page 1, Issue1, De Monchy thecnical articales.
- [20] H. D. Belitz, W. G. roxh & P. Schieberle, **2004**, Food chemistry, 3rd revised edition, page 374, SE/12691/01.
- [21] G. B. Barlin, **1982**, The chemistry of heterocyclic compounds, Canada.
- [22] Dobson, **1991**, Acta Cryst A47, 655-685.
- [23] Material Safety Data Sheet Pyrazine MSDS, science lab.chemicals and laboratory equipment.p3.
- [24] http://www.chemicaldictionary.org/dic/3/3-Amino-2-pyrazinoic-acid_2477.html
- [25] A. Pawlukojc, I. Natkaniec, Z. Malarski & J. Leciejewicz, **2000**, Journal of Molecular Structure 516, 7–14.
- [26] M.Lutz & A.J. Jakobi, **2011**, Acta Cryst. E67, o984.
- [27] F.Berrah, S.Bouacida & T. Roisnel, **2011**, Acta Cryst. E67, o525–o526.
- [28] F. Berrah, S. Bouacida & T. Roisnel, **2011**, Acta Cryst. E67, 1409-1410.
- [29] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida & T. Roisnel, **2011**, Acta Cryst. E67, o677–o678.
- [30] G. Shan & W. Seik, **2010**, Acta Cryst. Section E66.
- [31] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida & T. Roinsnel, **2011**, Acta Cryst. E67, 525-526.
- [32] Ch.Xiao, G.Shan & W.Seik, **2009**, Acta Cryst E65.
- [33] R. Bouchene, A. Khadri, S. Bouacida, F. Berrah & H. Merazig, **2013**, Acta Cryst. E69, 309–310.
- [34] R. Bouchene, S. Bouacida, F. Berrah, R. Belhouas & H. Merazig, **2013**, Acta Cryst E69, m129-m130.
- [35] S. Dehghanpour, K. Jahani, A. Mahmoudi, M. Babakhodaverdi & B. Notash, **2012**, Inorganic Chemistry Communications 25, 79–82.

[36] Z. P. Deng, W. Kang, L. H. Huo, H. Zhao & S. Gao, **2010**, Dalton Trans, 39, 6276–6284.

Chapitre II

Les liaisons hydrogène

Introduction :

La définition de la liaison hydrogène (LH) n'est pas simple, c'est une tâche difficile pour cataloguer les exemples importants de cette liaison. La LH est une interaction directionnelle, elle est surtout une interaction non covalente et elle est l'élément fondamental de la structure chimique et de sa réactivité. Elle définit la structure et les propriétés de l'eau qui est l'élément essentiel à la vie, elle est aussi le milieu le plus commun dans lequel sont effectuées les réactions chimiques [1].

La LH définit les structures de protéines et elle est également un élément clé dans la formation de l'ADN. Selon le principe de complémentarité, la reconnaissance moléculaire s'effectue à l'aide des interactions non covalentes soit pour organiser les objets animés et inanimés dans la nature ou de les amener à des réactions chimiques. La formation des liaisons hydrogène (LHs) est basée sur la reconnaissance moléculaire des parties complémentaires dont les molécules qui renferment des groupes donneurs et accepteurs, et la stéréochimie moléculaire. Cette interaction, fortement directionnelle, est largement utilisée dans la chimie supramoléculaire et l'ingénierie du cristal pour produire des nouveaux bio nanomatériaux [1-2]. Aussi, les LHs ont des propriétés fonctionnelles qui sont essentielles pour le mécanisme de nombreuses réactions chimiques, ainsi que pour les processus de la vie. Les mécanismes de transfert de proton dans les pompes à protons à déclenchement de lumière et la catalyse enzymatique ont occupés les scientifiques pendant plusieurs décennies [1].

Les LHs sont des interactions faibles comparativement aux liaisons covalentes et ioniques, elles peuvent donc se former et se rompre avec des énergies de l'ordre des énergies mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante. Ainsi, des processus de reconnaissance moléculaires et des réactions rapides peuvent se faire facilement. Toutefois, une LH particulière peut être trop faible pour offrir les conditions qui puissent permettre l'établissement d'une réaction. En générale, les énergies des LHs couvrent l'intervalle entre 0,2 et 40 Kcal mol⁻¹. Les interactions entre les petits ligands (bio)moléculaires et les protéines, notamment les enzymes, comptent sur la formation et la rupture des LHs, ayant très souvent les molécules d'eau comme moyen de transfert des protons et/ou des électrons essentiels pour les réactions (bio)chimiques [1].

Le rôle et l'importance de la LH ont été prévus par M. L. Huggins en 1936 [3]: «... les applications les plus pertinentes de la théorie de la LH seront une meilleure compréhension de la nature et le comportement des substances organiques compliquées, telles que les gels, les protéines, l'amidon, la cellulose, sucres et autres glucides, la chlorophylle, l'hémoglobine et les

substances apparentées, etc. ... ". Toutes ses prédictions ont été largement documentées par des structures de synthèse et des (macro) molécules naturelles.

II.1. Historique :

Dans la dernière décennie du 19^{ème} siècle et la première décennie du 20^{ème} siècle des interactions entre les atomes polaires et les atomes d'hydrogène ont été observées et décrites par un nombre d'auteurs dans des différentes expériences avec des explications limitées. La plupart de ces expériences ont été réalisées avec l'eau comme solvant commun. Une histoire fascinante liée aux études des gaz hydratés de chlore qui a commencé en 1785 par C. L. Berthollet et B. Pelletier qui ont préparé le chlore hydraté, s'est poursuivie en 1823 par M. Faraday [1] qui a préparé le chlore liquide en présence d'eau et qu'il croyait $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Plus d'un siècle est passé avant que l'analyse structurale par diffraction des rayons X et la théorie de la liaison chimique puissent donner des explications sur la formation d'espèces d'inclusion (Clathrates) qui dépend beaucoup des propriétés de la LH dans l'eau [1]. Les premières discussions sur la reconnaissance des LHs sont liées aux termes explicites comme «nebenvalenz" (petite valence ou valence secondaire) et «innere kompleksalzbildung" (formation interne de sel complexe) ont été utilisés par Werner (1902) [1], Hantzsch (1910) [1] et Pfeiffer (1914) [1] pour décrire les LHs intra- et intermoléculaires [1].

Dans les premiers jours du 20^{ème} siècle, les LHs intermoléculaires ont été décrites comme associations; cependant, les LHs intramoléculaires comme chélations. Moore et Winmill (1912) [1] ont introduit le terme «union faible» pour définir les interactions d'une amine avec l'eau. G. A. Jeffrey dans son livre ‘‘An Introduction to Hydrogen Bonding’’ qui est édité en 1997 [4], a décidé de se fier à la suggestion de L. Pauling d'attribuer le concept des LHs à M. L. Huggins (1919) [1] indépendamment de W. M. Latimer et W. H. Rodebush (1920) [1]. Dans ses articles Huggins a utilisé le terme «Pont hydrogène», alors que Latimer et Rodebush ont affirmé : «Si notre image de l'association de l'eau est correcte, un noyau d'hydrogène peut rester entre deux octets d'oxygène par des forces qui obéissent à la loi de Hooke. Un tel hydrogène serait capable d'un déplacement considérable par un champ électrique." [1].

A cette époque, aucune méthode expérimentale relative à la détermination structurale n'a été découverte et les chercheurs invoquent leurs imaginations et des calculs thermodynamiques simples pour interpréter leurs observations sur les écarts à la loi de Raoult, les points de fusion et d'ébullition, la solubilité, la formation du complexe dans les diagrammes de point de congélation, la densité, les diffusions, les moments dipolaires anormales, et d'autres propriétés.

Après 1925, l'analyse structurale par les rayons X était disponible et certain nombre de structures cristallines des composés avec des LHs ont été publiées, mais la terminologie n'était pas unifiée et les interprétations n'étaient pas toujours correctes.

Dans la période comprise entre 1920 et 1930, les scientifiques ont étudié dans la plupart les liaisons covalentes, ioniques et métalliques, à cause des premières structures cristallines déterminées par Braggs et ses collègues. Le terme "liaison hydrogène" est apparu à partir de 1930. Pauling (1931) [1] a publié un document général sur la nature des liaisons chimiques qui par la suite développé dans son célèbre ouvrage "The Nature of the Chemical Bond" [1]. Il a discuté la nature de liaison chimique dans l'ion $[H: F: H]^-$ et utilisé le terme "liaison hydrogène". Il a également attribué de pareilles liaisons aux atomes d'oxygène et d'azote. Huggins (1931) [1] a examiné la conduction des ions hydrogène et hydroxyle dans l'eau. Bernal et Fowler (1933) [1] ont décrit et discuté les propriétés de l'eau par rapport à sa structure dans l'état liquide et solide, introduisant la coordination tétraédrique de la molécule "d'eau" dans l'eau, et le polymorphisme de la glace.

A cette époque, la collection de données à basse température pour la détermination structurale d'un cristal n'était pas disponible. Cependant, les scientifiques ont utilisé des spectres Raman et des modifications des propriétés physiques de l'eau et de la glace (densité, polarité) sous température pour vérifier leurs hypothèses, bien que le terme «liaison hydrogène» n'ait pas été utilisé.

En 1931 et 1933 Astbury et al. publiaient deux documents relatifs à la diffraction des rayons X des fibres de polypeptides de la soie, des cheveux, et de la laine, mais avec un manque d'interprétation des changements structurels induits par pliage et dépliage de la chaîne polypeptidique par des LHs; le terme «atomes de pont hydrogène» a été utilisé uniquement. Cependant, les auteurs reconnaissaient appariement entre les groupes amino secondaires et les groupes carbonyle polaires; la structure proposée était essentiellement la même comme elle est connue aujourd'hui (Figure II.1). Il est intéressant de noter que le «pont hydrogène» a été utilisé en Allemand "Wasserstoffbrücken-Bindung". En 2002 Desiraju [1] également plaidait en faveur de l'utilisation de la terminologie ancienne [1].

Dans une période de deux ans (1935-1936) quatre documents sur les LHs ont été publiés. Pauling (1935) [1] discutait les LHs dans l'eau et dans la glace. Bernal et Megaw (1935) [1] décrivaient «les liaisons d'hydroxydes» dans les hydroxydes métalliques, dans les minéraux et dans l'eau, et la distinction entre les liaisons $O-H \cdots O-H$ et $O-H \cdots O=C$. Deux articles fondamentaux, "Hydrogen bridges in organic compounds" [3] et "Hydrogen bridges in ice and

water'' [5] ont été publiés par Huggins (1936). A ce moment, un nombre limité de structures cristallines était connu, mais la précision du montage des méthodes expérimentales utilisées était également limitée, en particulier ayant le problème de la localisation de l'atome d'hydrogène dans une carte de densité électronique (l'hydrogène possède une faible diffusion des rayons X).

Même à l'ère des diffractomètres sophistiqués et d'excellentes installations informatiques des expériences conçues soigneusement, sont nécessaires à la localisation précise des atomes d'hydrogène. Pour une détermination très précise de l'emplacement d'atome d'hydrogène, la diffraction des neutrons peut être utilisée. Malgré que les données soient très limitées Huggins discutait et proposait des concepts des LHs qui sont globalement valables de nos jours.

La LH est clairement présentée comme un principe important dans la chimie structurale dans le chapitre distinct dans l'ouvrage du Pauling "*The Nature of the Chemical Bond*" (1939) [1]. Les deux documents historiques de grande importance qui ont souligné le rôle de la LH dans les structures des molécules biologiques sont liés aux α -hélice et β -feuilles plissées, éléments de l'architecture des protéines (Pauling & Corey, 1951) [1] et les paires de bases dans l'hélice double de l'ADN de Watson-Crick (Watson et Crick, 1953) [1]. Ces découvertes ont soulevé une émotion anormale et la motivation des autres scientifiques. Quand Perutz lisait le journal de Pauling et Corey, [1] il disait: «J'ai été foudroyé par l'article de Pauling et Corey. Contrairement à Kendrew et mon hélices; tous les groupes amides ont été planaires et chaque groupe carbonyle formait une LH parfaite avec un groupe imino avec les quatre résidus sur le long de la chaîne. La structure avait l'air morte. Comment j'ai eu pu la rater?". Tout de suite, Perutz compris que l'hélice de Pauling était comme un escalier en colimaçon avec les résidus formant les «pas», chacune étant séparée de 1,5 Å. Si la photographie de diffraction des rayons X est compatible avec le modèle, un pic intense devrait se produire à 1,5 Å de l'axe comme Perutz l'a repéré sur un diagramme de crin de cheval enregistré avant que la découverte n'a été annoncée. Il n'est pas nécessaire de donner des commentaires sur la découverte de Watson et Crick [1], c'était la découverte la plus importante du 20^{ème} siècle qui énormément influencer nos vies [1].

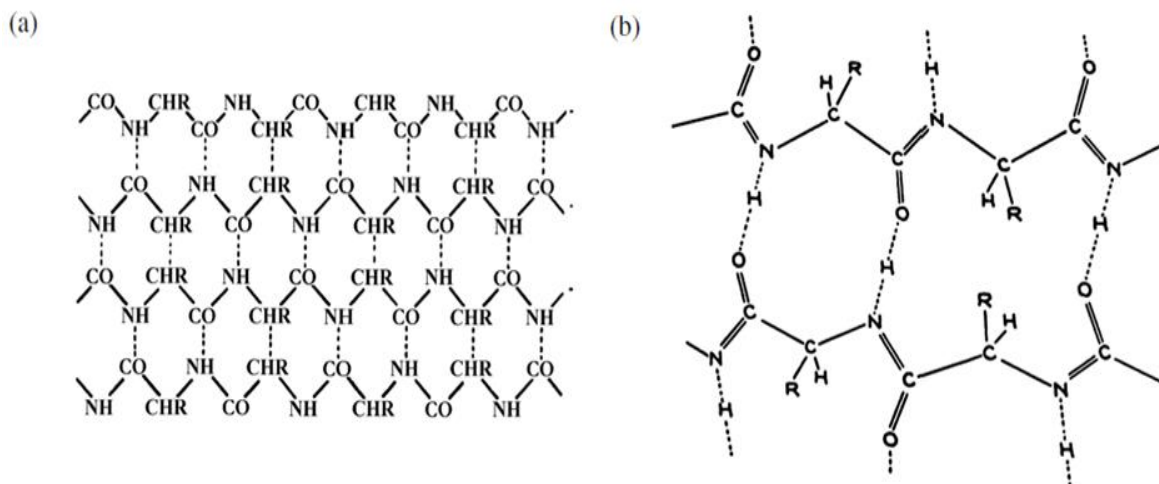


Figure II.1 : Structure secondaire de la protéine comme résultat des LHs :

a) La structure de kératine [1] présentée par Astbury et al.,

b) Une structure proposée par Huggins [5].

II. 2. Généralités :

II.2.1. Nomenclature basique des LHs :

Le noyau de la nomenclature de la LH est la distinction entre le donneur et l'accepteur. Dans toutes les liaisons $D-H \cdots A$, $D-H$ est le donneur de la liaison hydrogène (et aussi un acide de Bronsted, un acide de Lewis, et un accepteur d'électrons) et A est l'accepteur de liaison hydrogène (et également une base de Bronsted, une base de Lewis, et un donneur d'électrons). Les donneurs et les accepteurs peuvent se combiner de façons différentes en suivant la terminologie traditionnelle résumée dans la figure II.2 et qui dérive essentiellement des travaux de Jeffrey (1997) [4].

D'un point de vue chimique, les LHs peuvent être classées comme homonucléaires et hétéronucléaires (C2.1.a1 et a2), le premier type étant en outre divisé en homomoléculaires et hétéromoléculaires (C2.1.a1' et a1'') selon que les substituants R_1 et R_2 sont égaux ou non. Des LHs $D-H \cdots A$ sont généralement signifiées de deux centres ou monodentale (C2.1.b1), tandis que la situation des accepteurs des LHs multiples est indiquée par les termes de trois centres, bifurquées ou bidentales (C2.1.b2 et b2') et quatre centres ou tridentées (C2.1.b3). Les donneurs de plusieurs LHs sont indiqués comme doubles ou chélates (C2.1.c1) ou triple (C2.1.c2). Les combinaisons sont autorisées où le type des LHs C2.1.c1 est à la fois double et à trois centres [6].

La connectivité des LHs dans les cristaux peuvent être extrêmement complexes et des systèmes spéciaux de nomenclature ont été développés pour les décrire exactement (Kuleshova et Zorky, 1980 [7]; Etter, 1990 [8]; Etter et al., 1990[9]. Bernstein et al, 1995[10]. Grell et al., 2002[11]. Bernstein, 2002[12]). Une distinction triviale entre les liaisons intramoléculaire

(C2.1.d1) et intermoléculaire (C2.1.d2-d5), et les plus fréquents modèles de la liaison intermoléculaire sont les dimères, les chaînes, les plans, et les structures tétraédriques tridimensionnelles.

Enfin, des LHs très différentes ont la géométrie du fragment D-H...A (C2.1.e1-e4) entre les deux configurations dissymétrique et pliée (C2.1.e3) et symétrique et linéaire (C2.1.e4) qui sont les situations typiques survenant pour les liaisons faibles et très fortes, respectivement [6].



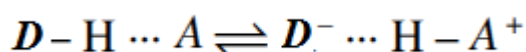
Figure II.2 : Nomenclature basique des liaisons hydrogène [6].

II.2.2. La nature de la liaison hydrogène :

Une LH est une interaction attractive, entre un donneur (paire covalente D-H, dans laquelle D est l'atome le plus électronégatif) et un accepteur A, dans laquelle un atome d'hydrogène est lié d'une manière non covalente à un atome électronégatif (voisin le plus proche) (Jeffrey Et Saenger, 1991 [13]). D et A sont utilisés pour les atomes donneurs et accepteurs des LHs en raison de l'analogie avec l'acide de Bronsted-Lewis, mais il y a une distinction fondamentale entre une donation de protons et de LH. En fait, une notion moderne de la LH est basée sur le principe des électronégativités atomiques relatives promu par Pauling dans son livre *"The Nature of the Chemical Bond"* (1939) [1]. La LH est formée lorsque l'électronégativité de D par rapport à H dans une liaison covalente D-H est de telle sorte que les électrons peuvent se retirer et laisser le proton partiellement non blindé (non protégé). Pour interagir avec D-H, l'accepteur a doit avoir des paires d'électrons libres ou d'électrons π polarisables.

Une autre définition plus générale, basée principalement sur les interactions de Van der Waals, est publiée dans le premier livre consacré à la LH *"The Hydrogen Bond"* par Pimentel et Mc Clellan (1960) [14] : «Une LH existe entre le groupe fonctionnel D-H et un atome ou un groupe d'atomes A, dans des molécules identiques ou différentes lorsque : 1) Il y a une preuve de la formation de la liaison (association, ou chélation), et 2) Il y a une preuve que cette nouvelle liaison implique en particulier un atome d'hydrogène déjà lié à D".

Steiner (2002) [15], qui a peu adapté la définition de Pimentel et Mc. Clellan [14], propose : "une interaction D-H...A est appelée une LH si : 1) elle constitue une liaison locale, et 2) D-H agit comme un donneur de protons à A ". La définition de Steiner est très intéressante car elle couvre, aussi bien moins courantes, des LHs symétriques où le donneur et l'accepteur ne peuvent pas être différenciés; la direction de transfert d'électrons dans une LH est inverse à la direction de donation de proton. Sa modification est également utile dans l'aspect dynamique de la LH où une LH "D-H...A" stable est un état «glacé» de la réaction qui comprend un transfert de proton (ou d'autres possibilités).



Ces concepts dynamiques liés au transfert de protons entre D et A peuvent être corrélés avec la force de la LH. En plus, l'interprétation de la LH comme une réaction chimique naissante est complémentaire au concept électrostatique. Il consiste également à des considérations acido-basiques, des affinités protoniques et partiellement le caractère covalent de la liaison H...A.

II.3. Classifications des LHs :

II.3.1. La LH comme une interaction de proton partagé (Classification chimique) :

Le trait principal qui caractérise la LH et qui la différencie de n'importe quelle autre interaction donneur-accepteur, est le partage du proton, de la LH entre les atomes donneur et accepteur. En d'autres termes, la LH peut être perçue comme des interactions de proton. Cependant, l'inverse ne peut pas être vrai et toutes les interactions de partage du proton n'obéissent pas nécessairement à la définition de la LH mentionnée plus haut.

La figure II.3 est une tentative de résumer les types d'interactions de proton-partagé, qui ont été déjà décrits dans la littérature de la chimie et de la cristallographie et de les classer dans une nomenclature plus générale basée sur des critères purement chimiques.

Cette classification doit beaucoup aux recherches systématiques menées par d'autres auteurs en bénéficiant des bases de données sur le cristal et en particulier les recherches : « the pre-screening » faite par Jeffrey (1997) [4], Desiraju et Steiner (1999) [16] dans leur dernier livre où sont décrites les LH formées par les centres de métal et Brammer (2003) [17] dans son étude récente sur ce sujet.

Méte

Figure II.3 : Taxonomie des interactions de proton partagé. Classification chimique des liaisons hydrogène [6].

La distinction principale est entre les interactions 3c-4e et 3c-2e, des exemples de ces derniers sont les Boranes (Groupe 3,2) (Lipscomb, 1954 [18]), les interactions agostiques

(Groupe 3,1) (Crabtree, 1993 [19]. Braga et al., 1996 [20]) et la liaison de lithium $\text{Li}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}\cdots\text{Li}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ (Groupe 3,3), aussi appelée les LHs inverses (Dill et al, 1977 [21]. DeFrees et al. 1987 [22]) parce que l'hydrogène est chargé négativement. Aucune de ces interactions 3c-2e ne peut être considérée comme étant des LHs véritables selon notre définition précédente, mais il serait intéressant d'étudier brièvement une de ces interactions, les interactions agostiques, pour voir comment cette exclusion peut être justifiée par d'autres considérations de liaison chimique (Figure II.3) [6].

Une interaction agostique se produit quand un métal électro-déficient se rapproche étroitement de la liaison C-H riche en électrons ; prenant presque la forme d'un T (groupe 3.1), qui est normalement, mais pas exclusivement une interaction intramoléculaire. Les métaux les plus fréquemment concernés sont Ti, Ta, Zr, Ni et Fe dont les énergies d'interaction rapportées sont remarquablement élevées (7 à 15 kcal mol⁻¹). L'interaction, cependant, ne porte pas une relation évidente avec des LHs courantes du point de vue structural (LH en tendance à être linéaire, tandis que les interactions agostiques sont en forme de T) ainsi que du point de vue électronique (LHs sont essentiellement causées par : les fondements de Lewis, alors que les interactions agostiques sont dues à l'acidité de l'atome de métal) (Figure II.3).

II.3.1.1. LHs contenant des éléments du groupe principal (classe 1) :

Les éléments du groupe principal qui peuvent participer à la formation des LHs sont ceux de la partie supérieure droite du tableau périodique, ces éléments ainsi que leurs électronégativités de Pauling, sont listés dans le tableau II-1.

Tableau II- 1: Electronégativités de Pauling des donneurs et accepteurs des LHs [3].

Atome	Electronégativité	Atome	Electronégativité
H	2.20	Cl	3.16
C	2.55	Ge	2.01
N	3.04	As	2.18
O	3.44	Se	2.55
F	3.98	Br	2.96
Si	1.90	Sb	2.05
P	2.19	Te	2.1
S	2.58	I	2.66

Dans les premières études, l'électronégativité des donneurs et des accepteurs sont connues comme étant un des principaux déterminants de la LH forte, ainsi elles peuvent être utilisées

comme des critères de la classification future de la LH. La division en groupes (1,1 à 1,4) (Figure II.3) est en fait, une classification en terme d'électronégativité décroissante.

Le premier sous-groupe (Groupe 1.1 : LHs classiques) inclut la plus part des atomes les plus électronégatives, pour cette raison, ils peuvent aussi former les plus fortes liaisons hydrogène, tandis que les autres ne le peuvent pas à cause de la faiblesse intrinsèque (électronégativité trop faible) du donneur (Groupe 1.2 : donneurs de LHs faibles) ou de l'accepteur (Groupe 1.3 : accepteurs de LHs faibles et Groupe 1.4 : accepteurs de LHs faibles) (Figure II.3) [6].

II.3.1.2. LHs contenant des centres métalliques (classe 2) :

Il s'agit d'un domaine relativement nouveau qui remonte au début des années 1990, lorsque la première preuve de l'implication des métaux de transition dans des LHs véritables commence à être accumulée par des méthodes spectroscopiques IR et RMN en solution (Belkova et al, 2005 [22] ; Kazarian et al, 1993 [23], Epstein et Shubina, 2002 [24]) et la diffraction de neutrons à l'état cristallin (Brammer et al., 1995 [25] ; Brammer, 2003 [17]). Il est maintenant généralement admis que la LH ne se limite pas aux domaines organique et biologique, mais doit être étendue pour inclure une typologie complexe des liaisons qui se produisent dans les composés de coordinations et organométalliques [6].

Les LHs formées avec les métaux peuvent être divisées en deux grands sous-groupes d'après leur implication dans le centre du métal (Figure II.3, groupes 2.1 et 2.3) ou les ligands de sa première sphère de coordination (Figure II.3, groupes 2,4 et 2,5), ces derniers étant plus ou moins des LHs conventionnelles dont les propriétés donneur-accepteur sont modulées par la liaison métallique et qui sont abordées dans cette section pour des raisons de commodité. Les premières liaisons sont de réelles LHs métalliques (MHBs), des interactions non conventionnelles basées sur trois mécanismes possibles : (i) des hydrures métalliques avec la structure dipolaire $M^{\delta-}H^{\delta+}$ peuvent devenir des donneurs des LHs formant $M-H\cdots:A$ où $:A$ est un accepteur de LH classique (groupe 2.1), (ii) des complexes de métaux des séries de la dernière transition doté avec des orbitales "d" remplies peuvent devenir des accepteurs des LHs à partir des donneurs LHs conventionnels et à partir des liaisons $D-H\cdots:M$ (groupe 2,2), (iii) l'hydrogène négativement chargé des hydrures métalliques ayant la structure dipolaire $M^{\delta+}-H^{\delta-}$ peut devenir un accepteur de LH fournit par un donneur D-H conventionnel formant la liaison dihydrogène $D^{\delta-}H^{\delta+}\cdots:H^{\delta-}M^{\delta+}$ (Figure II.3, groupe 2.3) [6].

Les hydrures métalliques sont alors l'indice de la formation des LHs métalliques, qui sont une classe de composés complexes où la liaison M-H peut afficher des propriétés ioniques, partiellement covalente, ou covalentes (Cotton et Wilkinson, 1988 [26]). Les hydrures métalliques ioniques formés par les alcalins et les alcalino-terreux qui sont les seuls à contenir vraiment l'ion hydrure "H⁻" et, par conséquent, ne peuvent pas former des LHs, mais seulement des sels des cristaux ioniques. Les premières interactions qui peuvent être classées comme des LHs apparaissent dans des groupes principaux des hydrures partiellement covalents tels BeH₂, BH₃, AlH₃ et GaH₃ dont la liaison M-H, cependant, ne peut pas agir comme un donneur de LH à cause de sa forte polarisation M^{δ+}-H^{δ-}, mais plutôt comme des accepteurs des LHs dans ce qui est connu maintenant comme une liaison dihydrogène (Figure II.3, groupe 2.3) [6].

Finalement, les hydrures des méta de transition partiellement covalents partagent la propriété la plus importante que leurs liaisons M-H peuvent être modulées par l'électronégativité du métal et les propriétés électroniques d'autre ligands de telle manière à ce qu'ils transmettent à l'atome d'hydrogène un caractère changeant continuellement à partir de protonique (acide) à l'hydrurique (basique) à travers un covalent entier, et permettre la formation des liaisons où le groupe M-H est soit un donneur de LH (Groupe 2.1) ou accepteur de liaison dihydrogène (Figure II.3, Groupe 2.3) [6].

II.3.2. Classification des LHs par les propriétés physiques : LHs faibles, modérées et fortes :

La classification chimique des LHs donnée ci-dessus n'est pas la seule possible. Les LHs peuvent également être utilement classifiées en termes de leurs propriétés physico-chimiques (Tableau II-2, à l'origine proposé par Jeffrey (1997) [4], Pimentel et Mc. Clellan (1960) [14], qui peuvent être expérimentalement mesurées ou théoriquement calculées. Ainsi, on peut classer les LHs selon leurs propriétés physico-chimiques en trois classes : faibles, modérées et fortes suivant le tableau II-2 [6].

Tableau II- 2 : Les propriétés physico-chimiques des LHs faibles, modérées et fortes [6].

LH	LH faible	LH modérée	LH forte
La liaison D-H... :A	Electrostatique	Electrostatique– covalente	Majoritairement covalente
Longueurs de la liaison	D-H << H...A	D-H < H...A	D-H ≈ H...A
H...A (Å)	3.2–2.2	2.2–1.5	1.5–1.2
D...A (Å)	4.0–3.2	3.2–2.5	2.5–2.2
L'angle D-H-A (°)	90–150	130–180	165–180

H...A contraction de coupure vdW (%)	<20	20–40	40–55
Energie de LH, $E_{LH}(\text{kcal.mol}^{-1})$	1–4	4–15	15–45
Diminution de l'élongation $\nu(\text{D-H})$ dans l'IR (%)	<10	10–20	20–80
Le déplacement chimique $\delta(\text{D-H})$ dans RMN ^1H (ppm)	–	<14	14–22
Les donneurs Typiques	C-H, P-H, S-H, Se-H	-O-H, =N-H	[=O-H] ⁺ , [=N-H] ⁺
Les accepteurs Typiques	C-Hal : , =S :, =Se :, Liaison- π	=O:, $\text{EN}:$, P=O:	[Hal] ⁻ , [-O] ⁻ , [P-O] ⁻
LHs 33ooperat Typiques	C-H...O, C-H...N C/O/N-H...Hal-C C/O/N-H...p-bond	-O-H...O=, -O-H...N= -N-H...O=, -N-H...N= L H σ -coopérativité : ... $\dot{\text{O}}\text{-H}\cdots\dot{\text{O}}\text{-H}\cdots$ L H π 33ooperative : ...O=C-C=C-OH... ...O=C-C=C-N(R)H...	LH Charge assistée : $\text{R}_3\text{N}^{1/2}\cdots\text{H}^+\cdots^{1/2}\text{-}$ OOCR, [F...H...F] ⁻ [RCOO...H...OOCR] ⁻ [O ₃ SO...H...OSO ₃] ⁻ [H ₂ O...H...OH ₂] ⁺ , éponges de proton [=N...H...N] ⁺ L H π -coopérativité : ...O=C-C=C-OH... ...O=C-C=C- N(R)H...

II.3.3. Une nouvelle classification de la liaison Hydrogène : La liaison hydrogène assistée par résonance (RAHB) (classe 3) :

La synergie par laquelle une combinaison particulière des liaisons chimiques est plus énergétique que la somme des différentes énergies des liaisons individuelles, est connue en tant que *non-additivité* ou *coopérativité*. Bien que les exemples les plus communs sont des effets de résonance apparaissant dans les chaînes π conjuguées ou les anneaux contenant une alternance des liaisons simples et doubles, la coopérativité peut aussi apparaître dans d'autres circonstances et a été considérée comme étant particulièrement importante dans la LH en raison de la nature

diffuse et de la polarisabilité élevée de l'hydrogène et des densités des paires libres d'électron comme noté par Jeffrey (1997) [4] qui a aussi nommé la coopérativité de la liaison σ et la coopérativité de la liaison π , les deux formes par lesquelles la coopérativité peut renforcer la LH elle-même (Saenger et Jeffrey, 1991) [13].

II.3.3.1. Coopérativité de la liaison σ :

Si un groupe $X^{\delta-}-H^{\delta+}$ forme une LH ' $X^{\delta-}-H^{\delta+}\dots A^{\delta-}$ ', il devient plus polaire ; la même chose est vraie s'il accepte une LH ' $Y^{\delta-}-H^{\delta+}\dots X^{\delta-}-H^{\delta+}$ '. Ainsi, dans une chaîne avec deux LHs ' $Y-H\dots X-H$ ', les deux liaisons deviennent plus fortes. Cet effet est souvent appelé 'coopérativité de la liaison σ ' (Jeffrey 1997[4], Schuster and Wolschann 1999 [27]; Karpfen 2002[28]), puisque les charges se répondent à travers la liaison σ ' $X-H$ '. Des modèles de calculs sur des LHs de forces modérées ont donné des gains d'énergie aux alentours de 20 % par rapport à des interactions LHs isolées (Scheiner 1997[29]). La coopérativité de la liaison σ gouverne le regroupement (formations de clusters) des groupes polaires. Dans les phases condensées, cela conduit à la formation de chaînes $X^{\delta-}-H^{\delta+}\dots X^{\delta-}-H^{\delta+}\dots X^{\delta-}-H^{\delta+}$ et de cycles; particulièrement, pour $X=O$, mais aussi pour $X=N$ ou S . Si des donneurs doubles (comme H_2O) et/ ou des accepteurs doubles sont impliqués, ils peuvent interconnecter les chaînes et les cycles pour former des réseaux complexes. La topologie de pareils réseaux a été documentée en détail pour les carbohydrates riches en liaisons O-H (Jeffrey and Saenger 1991 [13], Steiner et al. 1991[30]).

II.3.3.2. Coopérativité de la liaison π :

Les groupes $X-H$ peuvent également être polarisés par l'écoulement de la charge à travers des liaisons π . Par exemple, un groupe $N-H$ d'un amide devient un donneur plus fort si l'atome d'oxygène de l'amide accepte une LH ' $X-H\dots O=C-N-H$ '. Cela résulte parce que la forme de résonance ou forme zwitterionique est stabilisée (Figure II.4) [31].

Figure II.4 : Forme de résonance des groupes amide et thioamide. La forme neutre est toujours dominante, mais l'importance de la forme zwitterionique est augmentée par acceptation comme par don des LHs ($X=O$ or S) [31].

Le même effet se produit dans les thio-amides. Les unités de l'amide, en raison de leur double caractère de donneur et d'accepteur, forment souvent des chaînes ou des anneaux liés par LHs (comme dans la structure secondaire des protéines Figure II.5). Comme la polarisation se produit via des liaisons π , cet effet est souvent appelé "coopérativité de la liaison π " (Figure-5) [31].

Figure II.5 : Chaînes (a) et anneaux (b) formés par les amides et les thio-amides via la coopérativité de la liaison π (X=O or S) [31].

II.3.3.3. L'effet anticoopérativité; LHs homodromiques et antidromiques :

LHs peuvent non seulement renforcer, mais aussi réduire leurs forces mutuelles. Cela arrive, par exemple, dans les accepteurs doubles où deux dipôles, à peu près parallèles, se repoussent mutuellement (Figure II.6). Cet effet est appelé "anticoopérativité" et il est probablement le responsable que les anneaux de LHs préfèrent l'arrangement "homodromique" sur l'arrangement "antidromique" (Figure II.7) [31].

Figure II.6 : LHs anticoopératives. Les deux donneurs représentent deux dipôles, à peu près parallèles, qui se repoussent mutuellement [31].

Figure II.7 : Anneau de cinq LHs (Saenger 1979). Dans l'arrangement, favori, "homodromique" (a), toutes les LHs se répandent dans la même direction. Dans l'arrangement, moins commun "antidromique" (b), le changement de l'orientation des LHs mène à une anticoopérativité locale [31].

II.4. Développement des méthodes de caractérisation des LHs :

L'analyse structurale par diffraction des neutrons sur monocristal est la méthode expérimentale par excellence pour l'étude de l'aspect des LHs dans les cristaux puisque elle donne les positions des atomes hydrogène, avec une précision comparable à celle des atomes non-hydrogène, ainsi que leurs agitations thermiques anisotropes. En outre, l'accès à des basses températures jusqu'à 10K, est relativement facile, permettant des corrections des librations thermiques et des mouvements anharmoniques (Jeffrey, 1992a [32]). Il y a, cependant, une baisse du nombre des études effectuées par diffraction de neutrons sur monocristal ces dernières années en raison d'un regrettable hiatus dans la disponibilité des sources de neutrons appropriées. La disponibilité future des sources de neutrons plus puissantes devrait permettre de réduire la limitation due à la taille des cristaux, qui est un obstacle important à la détermination de l'emplacement des atomes d'hydrogène dans les structures biologiques complexes. Les sources de neutrons par spallation sont socialement plus acceptables, mais l'éventualité des études des LHs par diffraction des neutrons pulsés sur poudre des structures autres que les structures simples est incertaine.

La précision des données obtenues des diffractomètres des rayons X et des détecteurs bidimensionnels, s'est améliorée et l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal à basse température (avec de l'azote liquide) est devenue une pratique plutôt courante. En conséquence, les coordonnées des atomes d'hydrogène et leurs facteurs de température isotropes sont reportés régulièrement, avec une précision d'environ dix fois moins que pour les atomes non-hydrogène. La pratique de rapporter les longueurs et les angles des LHs par rapport à une molécule unique (la symétrie 1, x y z) est équivalente à décrire la structure d'une molécule par les distances et les

angles par rapport à une seule paire d'atomes. L'information est là, mais la chimie structurale (c.-à-d. la configuration et la conformation) n'est pas évidente. L'importance des réseaux de liaisons hydrogène, nécessite plus d'attention à cette propriété dans les structures cristallines où les forces de cohésion entre les molécules sont principalement des LHs.

L'utilisation de la RMN du solide, en particulier la polarisation croisée et le filage angle magique du ^{13}C (CP/MAS) a été examinée par Etter, Hoyer et Vojta (1988) [33]. Comme le souligné leur article, la méthode est en effet complémentaire à celle de l'analyse des structures cristallines. L'identification de trois formes isomères du lactulose disaccharide dans le rapport 0,745: 0,100: 0,155 par Jeffrey et al. (1983) [34] a incité la suggestion que cette méthode d'analyse devrait être appliquée systématiquement, chaque fois qu'il y a la possibilité d'un mélange moléculaire dans la solution de cristallisation. Elle peut aussi être un outil de diagnostic utile lorsque des anomalies sont observées dans les paramètres d'agitation thermique anisotrope obtenus par l'analyse de la structure cristalline et pour la reconnaissance de la co-cristallisation de différentes molécules.

Bien que les déplacements chimiques de la RMN du ^1H soient très sensibles à la liaison hydrogène dans l'état solide (Berglund et Vaughan, 1980[35]; Jeffrey et Yeon, 1986 [36]), il a été relativement peu de travaux récents utilisant cette observation qui est spécifiquement liée aux LHs. Dans les molécules avec de nombreux groupes C-OH telles que les glucides, les différences dans les déplacements chimiques isotropes du ^{13}C dans les cristaux et en solution peut être une indication des effets du champ cristallin et de la solvatation (Sastry, Takegoshi et Mc. Dowell 1987 [37]). La forte liaison hydrogène O-H...F dans le complexe $\text{KF}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, a été étudiée par diffraction des neutrons et par la RMN du solide du (Mortimer et al. 1992 [38]). Etter, Reutzel et Vojta (1990) [39] ont mesuré le déplacement chimique isotrope pour un certain nombre de cristaux organiques formés par LHs. Une étude des LHs courtes dans les sels des acides dicarboxyliques par Karlsbeck, Schaumburg et Larsen (1993) [40] a utilisé la RMN du ^{13}C et du ^1H .

La spectroscopie infrarouge a précédé la cristallographie comme une méthode pour l'étude des LHs (Pimental et Mc. Clellan, 1960 [14]; Hadzi et Bratos, 1976[41]) et la spectroscopie FT-IR de l'état solide est une méthode importante qui complète souvent l'analyse des structures cristallines par les rayons X, par exemple dans les travaux de Kanters et al. (1992) [42] sur les calixarènes et Harman, Southworth et Harman (1993) [43] sur le fluorure de tétraéthylammonium hydrates.

L'accessibilité informatique de la Base de données cristallographiques de Cambridge, a rendu l'étude des caractéristiques structurales de certains types de liaisons hydrogène très pratique (Allen, Kennard et Taylor, 1983 [44]; Taylor et Kennard, 1984 [45]). Bien que cette méthode d'évaluation de la force des liaisons hydrogène à partir des données expérimentales a été critiquée par Bûrgi et Dunitz (1988) [46], la plupart des chercheurs considèrent que si elle est dérivée de classes homogènes de molécules, elle peut fournir des informations qualitatives fiables sur les forces des LHs dans les cristaux ce qui n'est pas facilement obtenu par d'autres sources.

La méthode Ab-initio de la mécanique quantique a maintenant atteint un niveau sophistiqué que nombreuses structures d'équilibre de dimères ou trimères liés par des LHs peuvent être calculées (Del Bene, 1988 [47]; Del Bene et Shavitt, 1991 [48]; Ha, Makenewitz et Baudes, 1993 [49]). En fait, c'est probablement maintenant une méthode plus précise pour obtenir des données sur les géométries et les énergies des LHs dans la phase gazeuse que par l'expérience. Le dimère de l'eau est un exemple populaire pour tester les plus petits détails de la théorie ab-initio des orbitales moléculaires (ab-initio MO theory) (Kroon Batenburg et van Duijneveldt, 1985 [50]; Saebo, Tong et Pulay, 1992 [51]). Ça doit être frustrant pour les promoteurs de cet art que l'annulation des erreurs est telle que les calculs plus souvent approximatifs semblent donner des résultats qui s'accordent mieux avec l'expérience. L'utilisation intensive des acronymes rend ce domaine difficile à comprendre pour les non-spécialistes, mais l'impressionnant est que cette théorie donne maintenant des résultats dans les marges d'erreur expérimentales pour les distances et les angles impliqués, lorsque les corrections appropriées sont prises pour les effets de l'anharmonicité.

Les méthodes semi-empiriques ne sont généralement pas très satisfaisantes pour prédire les géométries et les énergies des LHs. Cependant, un bon accord avec les résultats expérimentaux a été obtenu en utilisant un procédé MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) modifié lorsqu'il est appliqué à un certain nombre de structures avec des LHs O–H...O intramoléculaires courtes (Rodriguez, 1994 [52]). Et il y a eu beaucoup de calculs des géométries d'équilibre d'autres dimères liés par des LHs qui sont publiés dans diverses revues; le nombre est tel qu'une base de données informatisée pour eux serait maintenant utile aux non-spécialistes en ce domaine, y compris le cristallographe, qui aimerait comparer systématiquement une liaison hydrogène dans la phase gazeuse à celle dans un cristal (c'est à dire étudier l'effet de contraction du cristal).

Le traitement théorique de la liaison hydrogène est implicite dans les champs de force empiriques utilisés en mécanique moléculaire ou en dynamique moléculaire qui sont de plus en

plus populaire pour prédire les structures de grosses molécules, telles que les oligonucléotides, les peptides, les saccharides, les protéines et les acides nucléiques, et pour prédire les interactions moléculaires et les effets de solvation.

II.5. La Théorie Des Graphes:

En dérivant l'approche du graphe des modèles des LHs, afin de rationaliser ce type de liaisons, Etter (1990) [8] définit un réseau comme un sous-ensemble d'un groupe de molécules dans lequel chaque molécule est reliée à l'autre par au moins une LH. Un motif est alors un réseau dans lequel il n'existe qu'un seul type de LH. Les motifs des LHs sont des concepts familiers dans la glace et les clathrates hydratés, puisque les molécules d'eau sont liées uniquement par des liaisons $O_w-H \cdots O_w$. Les chaînes et les boucles qui se produisent dans les glucides et leurs hydrates sont, par cette définition, des réseaux, car les molécules sont reliées par des combinaisons de O-H et O_w-H , en tant que donneurs et O-H, O_w-H et O en tant que accepteurs (Jeffrey, 1992b [53]).

La méthode de la théorie des graphes, utilise pour décrire les réseaux de LHs des lettres majuscules G (G = S, C, R ou D) pour distinguer entre des liaisons inter et intramoléculaires et si ces liaisons forment des chaînes finies ou infinies ou des anneaux (S = intramoléculaire; C = chaînes infinies; R = anneaux; D = □ dimères non cycliques et chaînes finies). Des nombres en indice (d) ou en exposant (a) de ces lettres, indiquent respectivement le nombre des différents types de donneurs et d'accepteurs. Un paramètre entre parenthèses (r) indique le nombre d'atomes dans le cycle ou la longueur de répétition de la chaîne, y compris les liaisons covalentes. Cette procédure identifie la LH comme une configuration distincte. Des réseaux complexes peuvent nécessiter plusieurs séries de symboles, à savoir du premier, deuxième et troisième ordre, où le choix dans ce cas peut ne pas être unique.

Des concepts mathématiques apportés à cette théorie par J. Grell et al. (1999) [54], font la distinction entre les graphes quantitatifs et les graphes qualitatifs.

II.5.1. Construction d'un graphe quantitatif :

Pour illustrer la construction d'un graphe quantitatif, on prend comme exemple les LHs dans la structure de l'acide iminodiacétique (IMDA 1) et on suit les étapes suivantes :

1- Tous les atomes d'hydrogène et non hydrogène sont désignés respectivement par des petits et grands cercles remplis, les liaisons covalentes sont représentées par des lignes continues et les liaisons hydrogène sont figurées par des pointillés (Figure II.8).

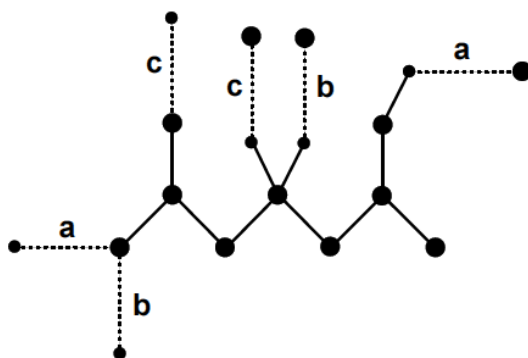


Figure II.8 : Présentation des atomes et des LHs dans le composé IMDA 1 [54].

2- Les trois LHs symétriquement indépendantes (O1-H1...O3, N-H2...O3 et N-H3...O4) qu'une molécule de IMDA 1 forme avec ses voisines, sont symbolisées par a, b et c respectivement (Figure II.8 et Tableau II.3).

3- Ces LHs sont classées dans un tableau (appelé tableau du graphe quantitatif) (Tableau II-3) : l'ensemble des éléments ou motifs diagonaux de ce tableau forment le graphe unitaire N_1 ($N_1 = C(8)C(5)R_2^2(10)$), et les motifs non diagonaux sont les graphes binaires (Tableau II-3). Le graphe de la liaison a, par exemple, est obtenu par la combinaison de deux liaisons de type a et dans ce cas le motif formé est $C_1^1(8)$; le graphe binaire des liaisons a et b est obtenu lors de l'assemblage direct de deux liaisons une de type a et l'autre de type b, on obtient dans ce cas le graphe $R_4^2(14)$ (Figures II.9, II.10 et Tableau II-3). Le graphe binaire de base est $C_2^2(6)$ (c'est celui mettant en jeu le plus petit degré) et le graphe binaire complexe est $R_4^2(14)$ (c'est celui mettant en jeu le plus grand degré).

Tableau II-3 : Graphe quantitatif du composé IMDA 1[54].

	a	b	c
a : O1-H1...O3	$C_1^1(8)$		
b : N-H2...O3	$R_4^2(14)$	$C_1^1(5)$	
c : N-H3...O4	$C_2^2(9)$	$C_2^2(6)$	$R_2^2(10)$

Les figures II.9 et II.10 illustrent successivement les différents motifs de graphe quantitatif unitaire et binaires dans le composé IMDA 1.

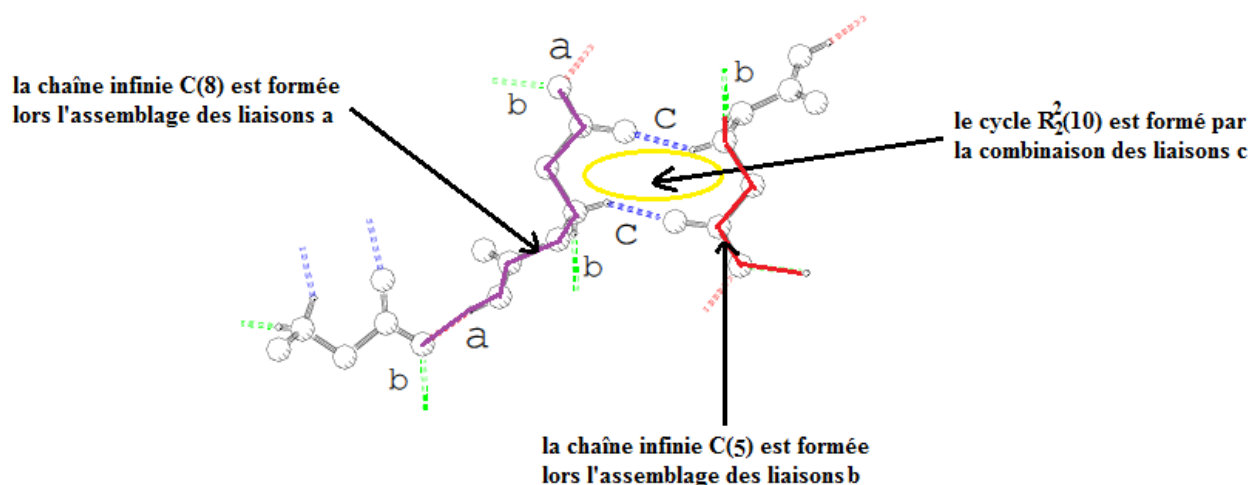


Figure II.9 : Les différents motifs de graphe quantitatif unitaire dans le composé IMDA 1 [54].

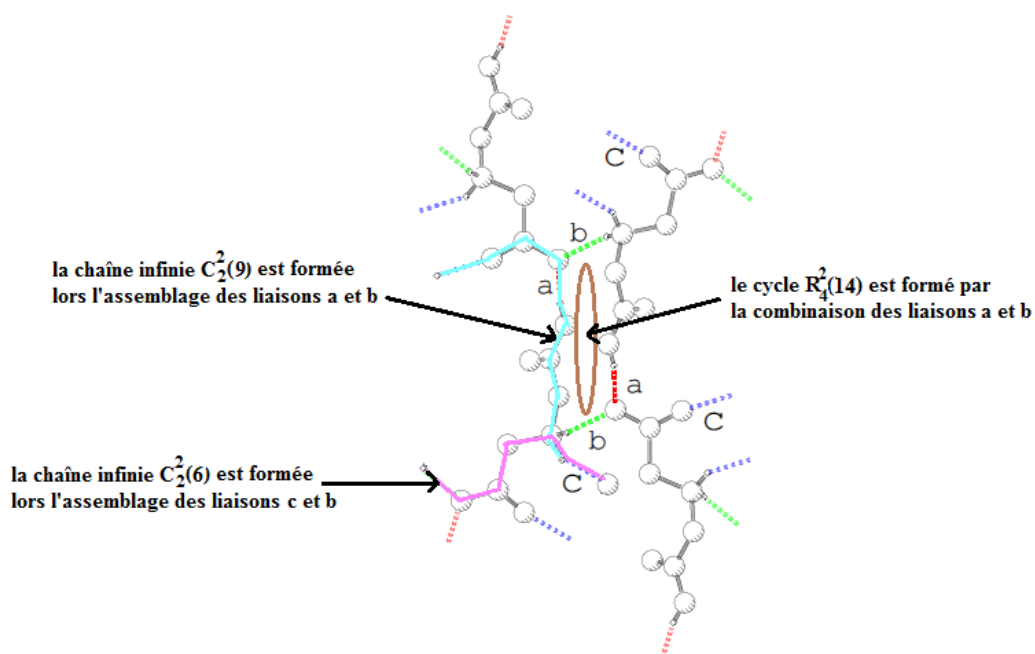


Figure II.10 : Les différents motifs de graphe quantitatif binaire dans le composé IMDA 1 [54].

II.5.2. Graphe qualitatif :

Ce graphe dérive du précédent, mais cette fois on précise l'orientation de la liaison concernée ; les deux orientations possibles sont :

- du donneur vers l'accepteur ($D \rightarrow A$), la liaison a par exemple, s'écrit dans ce cas \vec{a} .
- de l'accepteur vers le donneur ($A \rightarrow D$), la liaison est notée \tilde{a} .

Et selon l'orientation de la liaison, le graphe qualitatif s'écrit $G(\vec{a})$ ou bien $G(\tilde{a})$ (Figure-11) [54].

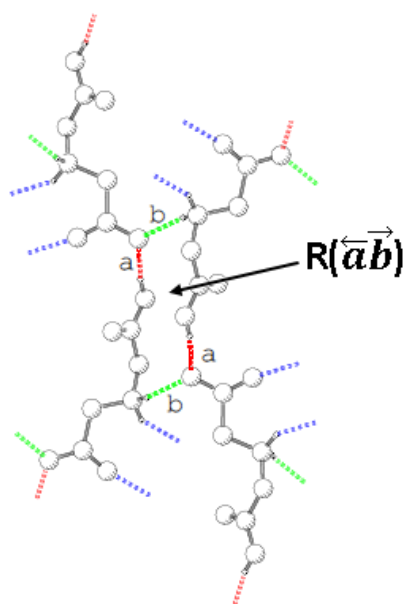


Figure II.11 : Le cycle $R(\vec{ab})$ observé dans le composé IMDA 1[54].

Bibliographie :

- [1] B. K. Prodić & K. Molčanov, **2008**, Acta. Chim. Slov. 55, 692–708.
- [2] G.R. Desiraju, **2003**, Edt. Crystal Design. Structure and Function, Perspectives in Supramolecular Chemistry, Wiley.
- [3] M. L. Huggins, **1936**, J. Org. Chem, 1, 407–456.
- [4] G.A. Jeffrey, **1997**, An introduction to hydrogen bonding. Oxford University Press: Oxford, UK.
- [5] M. L. Huggins, **1936**, J. P hys. Chem. 40, 723–731.
- [6] G. Gilli & P. Gilli, **2009**, The Nature of the Hydrogen Bond «Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory», Oxford University Press Inc., New York.
- [7] L. N. Kuleshova & P. M. Zorky, **1980**, Acta Cryst. B36, 2113–2115.
- [8] M.C. Etter, **1990**, Acc Chem Res, 23, 120–126.
- [9] M.C. Etter, J.C. MacDonald, & J. Bernstein, **1990**, Acta. Cryst. B46, 256–262.
- [10] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, & N.-L. Chang, **1995**, Angew Chem. Int. Ed. 34, 1555–1573.
- [11] J.Grell, J. Bernstein, & G. Tinhofer, **2002**, Cryst. Rev. 8, 1–56.
- [12] J. Bernstein, **2002**, Polymorphism in molecular crystals. Oxford University Press: Oxford, UK.
- [13] G.A. Jeffrey & W. Saenger, **1991**, Hydrogen bonding in biological structures. Springer Verlag: Berlin, D.

- [14] G.C. Pimentel & A.L. McClellan, **1960**, The hydrogen bond. Freeman: San Francisco, CA.
- [15] T. Steiner, **2002**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48–76.
- [16] G.R. Desiraju & T. Steiner, **1999**, The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology. Oxford University Press: Oxford, UK.
- [17] L. Brammer, **2003**, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3145–3157.
- [18] W.N. Lipscomb, **1954**, *J. Chem Phys.* 22, 985–988.
- [19] R.H. Crabtree, **1993**, *Angew Chem. Int. Ed.* 32, 789–805.
- [20] D. Braga, F. Grepioni, F. Biradha, & G.R. Desiraju, **1996**, *J Chem Soc Dalton Trans.*, 3925–3930.
- [21] J.D. Dill, P.V.R. Schleyer, J.S. Binkley, & J.A. Pople, **1977**, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6159–6173.
- [22] N.V. Belkova, E.S. Shubina, & L.M. Epstein, **2005**, *Acc. Chem. Res.* 38, 624–631.
- [23] S.G. Kazarian, P.A. Hamley, & M. Poliakoff. **1993**, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 9069–9079.
- [24] L.M. Epstein & E.S. Shubina, **2002**, *Coord Chem. Rev.* 231, 165–181.
- [25] L. Brammer, D. Zhao, F.T. Ladipo, & J. Braddock-Wilking, **1995**, *Acta Cryst. B*51, 632–640.
- [26] F. A. Cotton, & G. Wilkinson, **1988**, *Advanced inorganic chemistry*, 5th edition. John Wiley & Sons: New York.
- [27] P. Schuster, G. Zundel, & C. Sandorfy, **1976**, *The hydrogen bond: Recent developments in theory and experiments*. Vols. I–III. North-Holland: Amsterdam, NL.
- [28] A. Karpfen, **2002**, *Adv. Chem. Phys.* 123, 469.
- [29] S. Scheiner, **1997**, *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*. Oxford: University Press.
- [30] T. Steiner, S. A. Mason & W. Saenger, **1991**, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5676.
- [31] M. S. Walter, **2009**, *Thèse doctorat: Molecular Modelling on Cyclodextrin Inclusion Complexes*. 74-76.
- [32] G. A. Jeffrey, **1992a**, Oxford University Press: Oxford, UK: Chapter, 11, 270–298.
- [33] M.C. Etter, R.C. Hoye & G.M. Vojta, **1988**, *Cryst. Rev.* 1, 281–338.
- [34] G. A. Jeffrey & J. Mitra, **1983**, *Acta Cryst.* 839, 469–480.

- [35] B. Berglund & R.W. Vaughan, **1980**, *J. Chem Phys.* 73, 2037–2043.
- [36] G. A. Jeffrey & Y. Yeon, **1986**, *Acta Cryst.* B42, 410–413.
- [37] D. L. Sastry, K. Takegoshi & C. H. McDowell, **1987**, *Carbohydr. Res.* 165, 161–171.
- [38] M. Mortimer, E. A. Moore, A. Healy & N. F. Peirson, **1992**, *J. Molec. Struct.* 271, 149–154.
- [39] M. C. Etter, S. M. Reutzel & G. M. Vojta, **1990**, *J. Molec. Struct.* 237, 165–186.
- [40] N. Karlsbeck, K. Schaumburg & S. Larsen, **1993**, *J. Molec. Struct.* 259, 155–170.
- [41] D. Hadzi & S. Bratos, **1976**, *Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond*. In: P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy (eds.), *The Hydrogen Bond. II*, North Holland, Amsterdam. Chapter 12.
- [42] J. A. Kanters, A. Schouter, E. Steinwender, J. H. van der Mass, L. C. Groenen & D. N. Reinhoudt, **1992**, *J. Molec. Struct.* 269, 49–64.
- [43] K. M. Harman, B. A. Southworth & J. Harman, **1993**, *J. Molec. Struct.* 300, 339–349.
- [44] F. H. Allen, O. Kennard & R. Taylor, **1983**, *Accts. Chem. Res.* 16, 146–163.
- [45] R. Taylor & O. Kennard, **1984**, *Accts. Chem. Res.* 17, 320–326.
- [46] H. B. Bürgi & J. D. Dunitz, **1988**, *Acta Cryst.* B44, 445–448.
- [47] J. E. D. Bene, **1988**, *J. Phys. Chem.*, 92, 2874–2880.
- [48] J. E. D. Bene & I. Shavitt, **1991**, *J. Molec. Struct. Theochem.*, 234, 499–508.
- [49] T. K. Ha, J. Makenewitz & A. Baudes, **1993**, *J. Phys. Chem.*, 97, 11415–11419.
- [50] L. M. J. Kroon-Batenburg & F. B. van Duijneveldt, **1985**, *J. Molec. Struct. (Theochem.)*, 121, 185–199.
- [51] S. Saebo, W. Tong & P. Pulay, **1992**, *J. Chem. Phys.*, 98, 2170–2175.
- [52] J. Rodriguez, **1994**, *J. Comput. Chem.*, 15, 183–189.
- [53] G. A. Jeffrey, **1992b**, John Wiley and Sons, 65, 217–254.
- [54] J. Grell, J. Bernstein & G. Tinhofer, **1999**, *Graph set analysis of Hydrogen Bond patterns. Some mathematical concepts*. *Techn. Univ. Munchen, Fak, f, Math*, 1-31.

Partie expérimentale

Chapitre I

Synthèse et caractérisation structurale

du composé APZCI

I.1. Synthèse :

On dissout une quantité du 2-amino-3-carboxypyrazine acide « APZA » dans l'eau distillée; ensuite, on ajoute une quantité adéquate de l'acide perchlorique goûte à goûte à l'aide d'une burette. Ce mélange est chauffé légèrement et laissé sous agitation magnétique pendant quelques minutes.

Des monocristaux prismatiques incolores du composé 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium perchlorate bis(2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate) monohydrate « APZACl » on été obtenus après évaporation lente (deux semaines) à l'air libre. La réaction effectuée est la suivante :

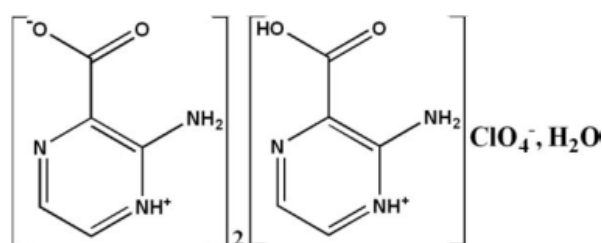


Schéma I.1 : Composé « APZCl ».

I.2. Protonation de l'entité organique :

Comme le montre sa formule, ce composé contient deux types d'entités organiques qui sont un cation 2-amino-3-carboxypyrazinium et deux zwitterions 2-aminopyrazine-3-carboxylate. Pour les deux types d'entités, la protonation se fait sur le même site bien que son origine est complètement différente (Figure I.1) ; le cation est obtenu par réaction entre l'acide « APZA » et l'acide perchlorique alors que le zwitterion résulte du transfert du proton du groupement carboxylique d'une molécule « APZA » à l'atome d'azote de cette même molécule.

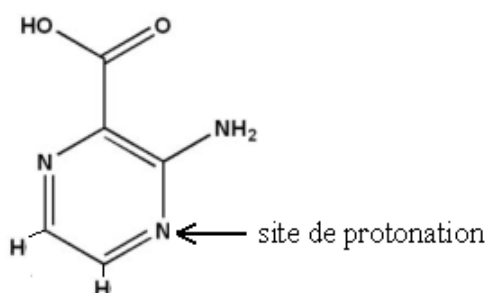


Figure I.1 : Site de protonation de l'entité organique.

I.3. Etude cristallographique :

I.3.1. Conditions d'enregistrement des intensités :

La collection des données a été réalisée, en utilisant un monocristal de dimensions $0.46 \times 0.27 \times 0.17 \text{ mm}^3$, à une température de 150K sur un diffractomètre « Bruker APEXII » à quatre cercles équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD et utilisant la radiation monochromatique K_α du molybdène ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$), dans un domaine angulaire allant de $\theta = 2.7^\circ$ à 27.5° . Les données cristallographiques sont représentées dans le (Tableau I-1, Annexe).

I.3.2. Résolution et affinement de la structure :

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide du programme WINGX [1]. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme Shelxs-97 [2] ; son affinement final effectuée avec le programme Shelxl 97 [3], a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 0.038$ et pondéré $R_w = 0.1$ avec une estimation de variance $S = 1.04$. Les coordonnées ainsi que les déplacements atomiques obtenus à l'issue de l'affinement, sont consignés dans le tableau I-2 de l'annexe.

Les atomes hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés dans les cartes de Fourier différence et affinés isotropiquement avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$. Les autres atomes d'hydrogène ont été aussi localisés dans les cartes de Fourier différence mais introduits dans des positions calculées et traitées par rapport à leurs atomes parents (C, N ou O) avec des distances O-H, N-H et C-H égales à 0.82 \AA , 0.86 \AA et 0.93 \AA respectivement ; et des facteurs d'agitation thermique $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N ou C})$ et $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$. Les coordonnées des différents atomes et leurs déplacements atomiques anisotropes ou isotropes sont répertoriés dans les tableaux I-2, I-3 I-4 de l'annexe.

Les représentations des différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes Mercury (Version 3) [4] et Rpluto (Version 6) [5].

I.4. Description de la structure :

Cette structure centrosymétrique du groupe d'espace P-1 du système triclinique, cristallise dans une maille de paramètres : $a = 8.1332 (14) \text{ \AA}$, $b = 11.816(2) \text{ \AA}$, $c = 11.850(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 95.696(9)^\circ$, $\beta = 108.148(8)^\circ$, $\gamma = 102.416(8)^\circ$ (Tableau I-1, Annexe).

La maille élémentaire du composé « APZACl » contient deux unités asymétriques liées par un centre d'inversion (Figure I.2). L'empilement de ces unités suivant les trois directions de la maille conduit à une structure tridimensionnelle dont les projections (Figures

I.4, I.5 et I.6) montrent la complexité et la richesse du réseau des liaisons hydrogène qui assurent sa cohésion.

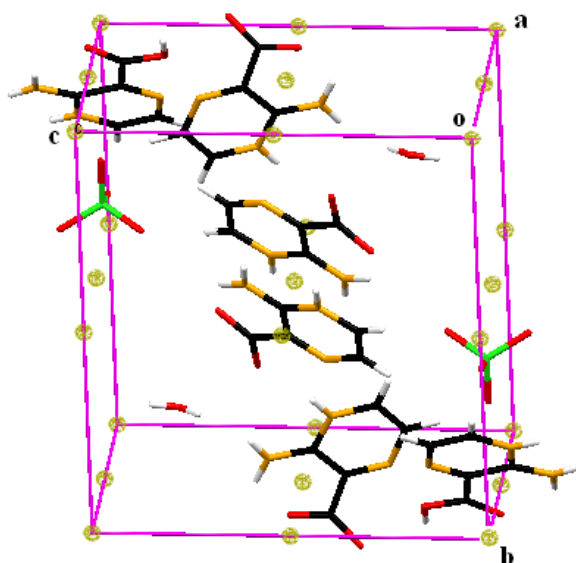


Figure I.2 : Maille élémentaire du composé « APZACl ».

L'unité asymétrique de ce composé est constituée d'une entité cationique qui est la 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium (A), deux entités zwitterioniques symétriquement indépendantes qui sont la 2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate (B et C), une entité anionique qui est le perchlorate et une molécule d'eau (Figure I.3). La jonction entre ces différentes entités est assurée par des liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles de type O-H...O, N-H...O et C-H...O (Tableau I-5, Annexe).

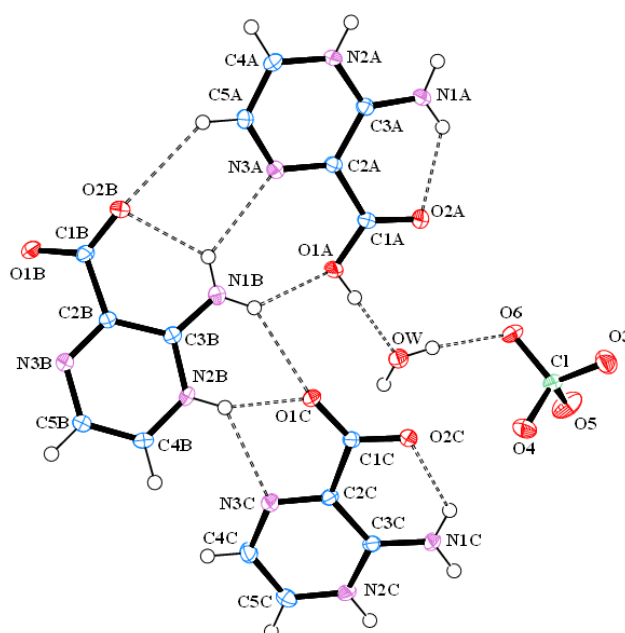


Figure I.3 : Ortep de l'unité asymétrique du composé « APZACl ».

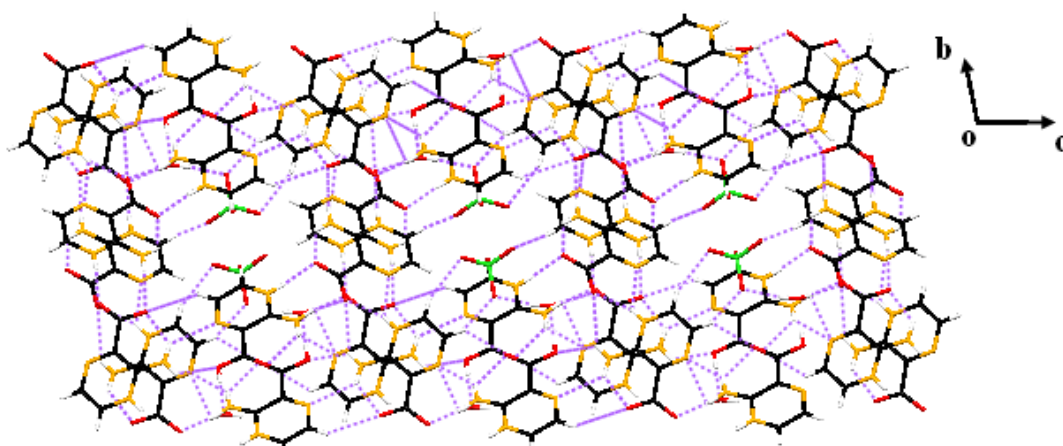


Figure I.4 : Projection de la structure « APZACl » suivant l'axe \vec{a} .

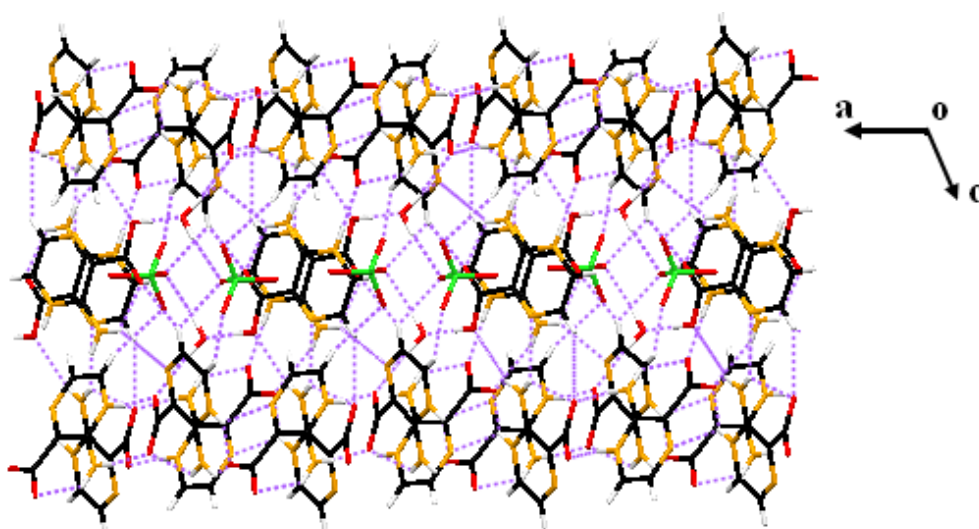


Figure I.5 : Projection de la structure « APZACl » suivant l'axe \vec{b} .

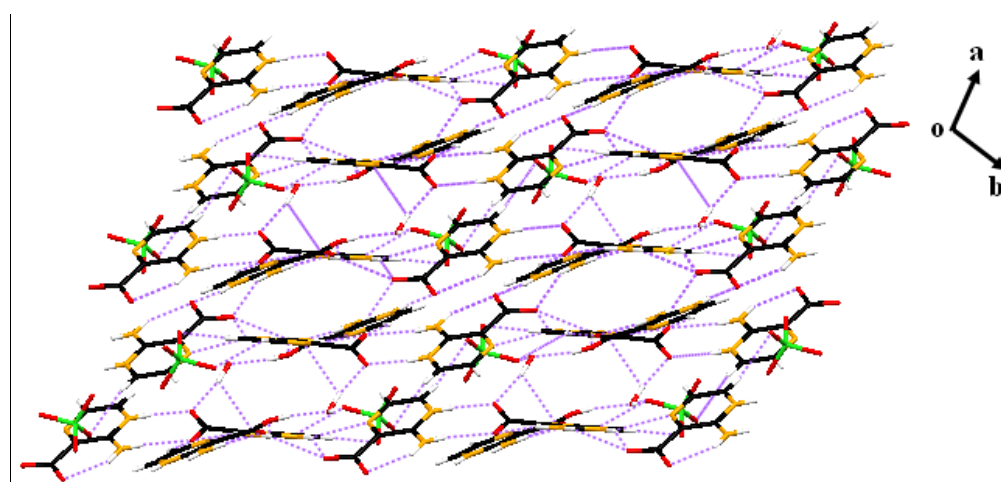


Figure I.6 : Projection de la structure « APZACl » suivant l'axe \vec{c} .

Pour pouvoir décrire cette structure des couches organiques bidimensionnelles parallèle au plan (100) peuvent être considérées (Figure I.7). Dans ces couches, des chaînes ondulées zwitterion-zwitterion se déploient parallèlement à l'axe \vec{b} en se liaient les unes aux

autres via les cations, ce qui conduit à la formation de larges cycles de motif $R_8^8(32)$. Des chaînes cation-zwitterion (B) sont également observées le long de l'axe \vec{c} et dans ce cas se sont les zwitterions (C) qui assurent leur jonction. Les différentes entités (A), (B) et (C) n'appartiennent pas au même plan ce qui donne aux couches leur aspect ondulé (Figure I.8).

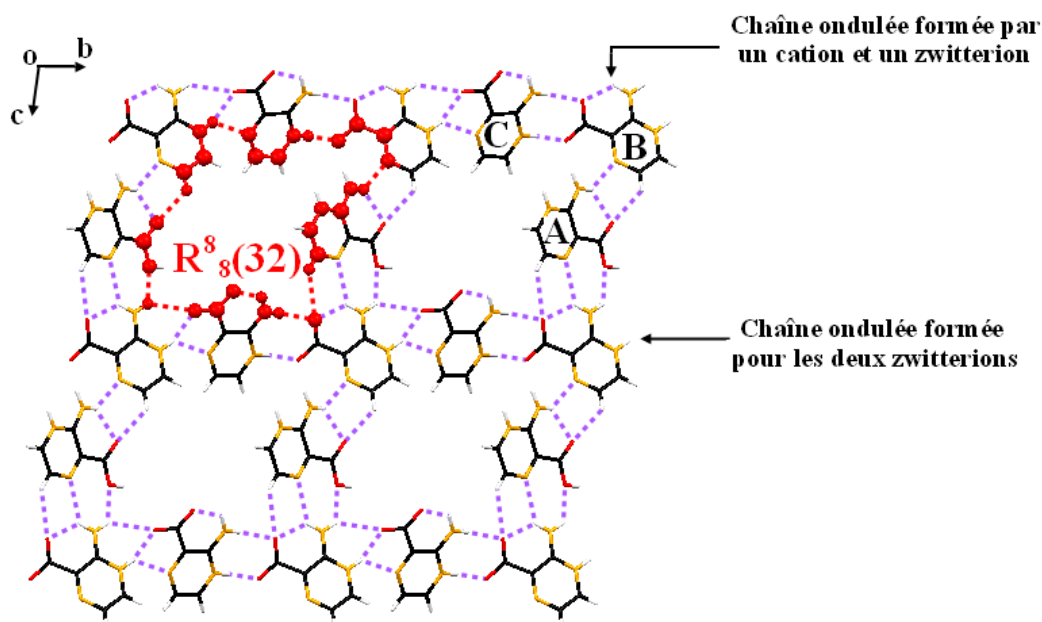


Figure I.7 : Projection d'une couche organique bidimensionnelle suivant l'axe \vec{a} .

Ces couches organiques se combinent deux à deux pour former de doubles couches qui s'empilent parallèlement au plan (1-10) et entre lesquelles s'intercalent les anions perchlorate et les molécules d'eaux (Figure I.8 et I.9).

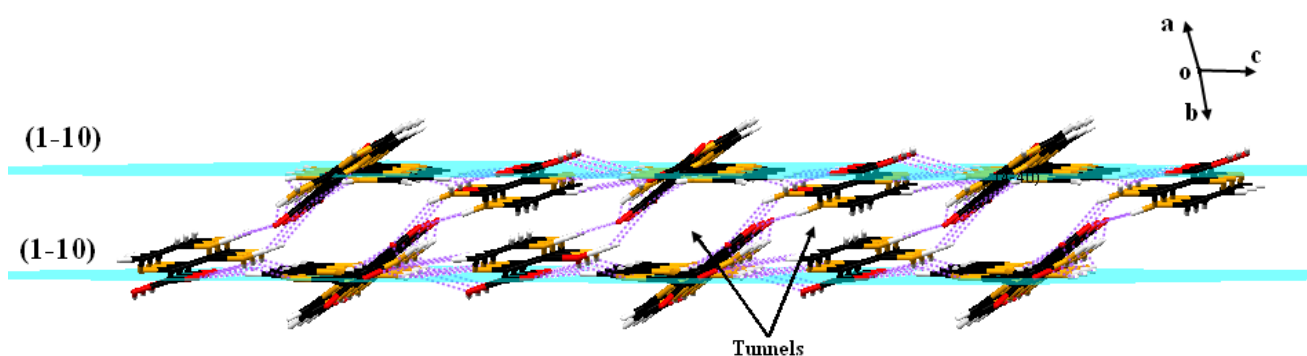


Figure I.8 : Double couche organique.

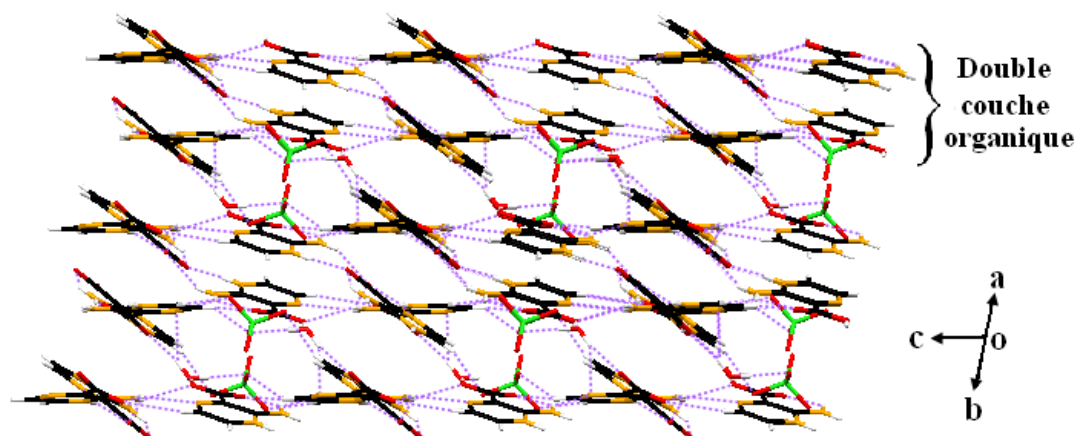


Figure I.9 : Vue du réseau 3D du composé « APZACl » illustrant comment les anions perchlorate et les molécules d'eau sont insérés entre les doubles couches organiques.

Une vue parallèle au plan (100) (Figure I.10) montre comment l'anion perchlorate forme deux liaisons hydrogène par l'intermédiaire des deux atomes O5 et O6 avec une couche alors que le troisième atome O3 fait le lien avec la couche adjacente ; l'atome O4 ne formant aucune liaison hydrogène reste libre. La molécule d'eau via ses deux hydrogène forme une liaison hydrogène avec une première couche (Figure I.10) et deux liaisons hydrogène avec la couche voisine.

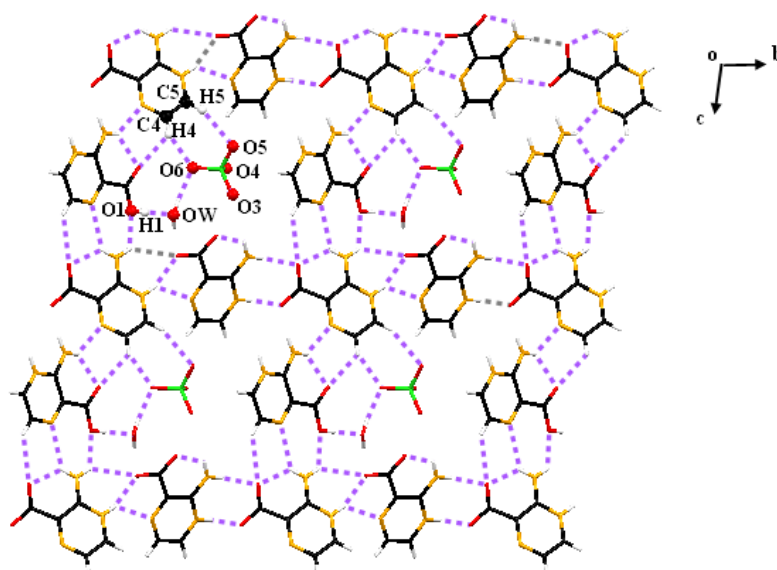


Figure I.10 : La jonction entre une couche organique, les anions et les molécules d'eau.

I.5. Les entités organiques :

I.5.a. La géométrie :

Les trois entités organiques représentent la même géométrie si on considère les distances interatomiques et les angles de liaisons qui sont du même ordre (Tableaux I-6 et I-7, Annexe) sauf pour les liaisons C-O des deux groupements carboxylique et carboxylate : dans le premier on observe une liaison courte (1.211(2)) et une liaison longue (1.310(2)) alors que

dans le second on a deux distances C-O courtes (1.2524(19), 1.2553(19)Å dans (B) et 1.2418 (19), 1.2631(19)Å dans (C)), cela résulte du transfert du proton de la fonction COOH dans les deux zwitterion (B) et (C) vers l'atome d'azote (N2) du cycle.

D'autre part, si on considère les angles dièdres entre les plans du cycle pyrazinique, le plan du groupement COO (carboxylique et carboxylate) et le plan du groupement NH₂, les trois entités adoptent des configurations plutôt différentes (Tableau I-1).

Tableau I-1: Angles dièdre (°) entre les différents groupements dans les entités organiques.

Entité	(A)	(B)	(C)
Angle entre le plan du COO et le plan du cycle	6.13(2)	30.50(1)	8.12(2)
Angle entre le plan du NH ₂ et le plan du cycle	1.68(3)	0.69(1)	0.84(2)
Angle entre le plan du COO et le plan du NH ₂	7.64(3)	30.65(3)	8.79(3)

I.5.b. L'environnement :

- *l'entité cationique (A)* : Elle est entourée par trois zwitterions par l'intermédiaire de sept interactions hydrogène intermoléculaires de type N-H...N, N-H...O et C-H...O, et s'engage à une seule interaction cation-eau effectuée entre l'atome d'oxygène du groupement carboxylique et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (O1-H1...OW) (Figure I.11). L'entité (A) est caractérisée aussi par la présence d'une interaction intramoléculaire de type N1-H...O2 entre sa fonction amine et sa fonction acide. On remarque dans la projection de la Figure I.12 que l'atome d'oxygène du groupement carboxyle est à la fois donneur (O-H...O) et accepteur (N-H...O) de liaisons hydrogène.

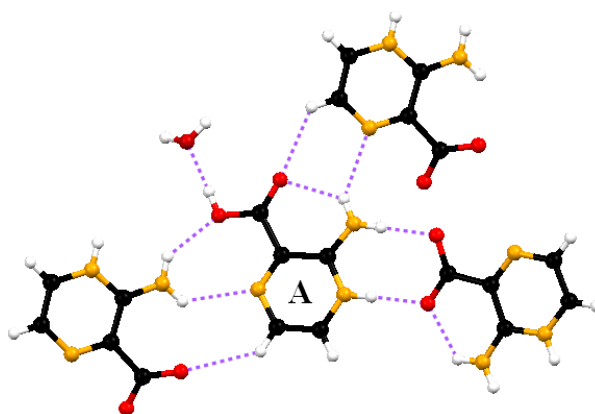


Figure I.11 : L'environnement de l'entité cationique (A).

- *l'entité zwitterionique (B)* : Elle est entourée par deux zwitterions, deux cations, un anion et une molécule d'eau et forme quatorze interactions hydrogène intermoléculaires (cinq interactions zwitterion-zwitterion de type N-H...O et N-H...N, cinq interactions zwitterion-cation de type N-H...N, N-H...O et C-H...O, deux interactions zwitterion-anion de type C-H...O et deux interactions zwitterion-eau de type O-H...O, O-H...N). L'entité (B) est caractérisée aussi par la présence d'une interaction intramoléculaire de type N-H...O entre le groupement amine et le groupement carboxylate (Figure I.12).

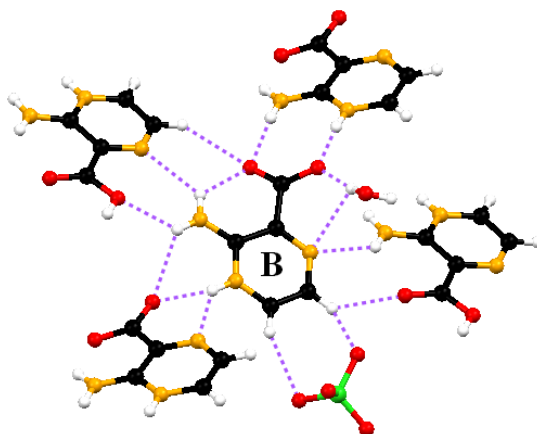


Figure I.12 : L'environnement de l'entité zwitterionique (B).

- *L'entité zwitterionique (C)* : L'environnement de cette entité est moins riche que celui de l'entité précédente ; elle est entourée par deux zwitterions, un cation et un anion et participe uniquement à huit interactions intermoléculaires (cinq interactions zwitterion-zwitterion de type N-H...N et N-H...O, deux interactions zwitterion-cation de type N-H...O et une interaction zwitterion-anion de type C-H...O). Contrairement au zwitterion (B) le zwitterion (C) n'a pas de molécule d'eau dans son voisinage et son atome C5 n'est engagé dans aucune liaison hydrogène ; mais comme dans l'entité (B), l'interaction intramoléculaire de type N-H...O est observée (Figure I.13).

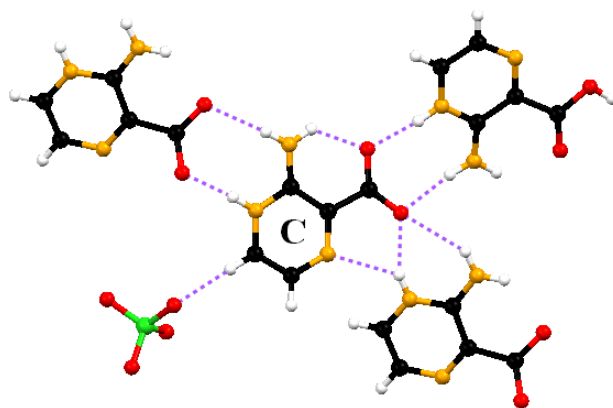


Figure I.13 : L'environnement de l'entité zwitterionique (C).

1.6. L'entité minérale :

1.6.a. La géométrie :

Dans l'anion perchlorate, l'atome de chlore hybridé en sp^3 est entouré de quatre atomes d'oxygène qui forment un tétraèdre ; les distances Cl-O (variant entre 1.43(13) Å et 1.45(13) Å) et les angles O-Cl-O (variant entre $109(8)^\circ$ et $110(9)^\circ$) révèlent une géométrie assez régulière.

1.6.b. L'environnement :

L'entité anionique a dans son entourage deux zwitterions avec lesquels elle partage trois liaisons hydrogène de type C-H...O et une molécule d'eau à laquelle elle est liée via une seule liaison hydrogène de type O-H...O (Figure I.14).

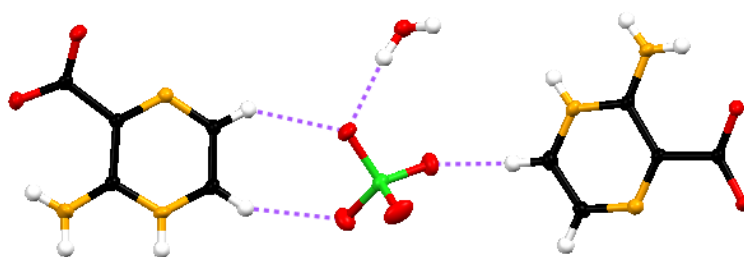


Figure I.14 : L'environnement de l'entité anionique.

1.7. L'environnement de la molécule d'eau :

La molécule d'eau est liée à ses trois voisins, un cation, un zwitterion (B) et un anion, grâce à quatre liaisons hydrogène. Elle est « donneur » de liaisons hydrogène dans ses interactions avec le zwitterion et le perchlorate alors qu'elle est « accepteur » dans son interaction avec le cation. Dans cet environnement, des liaisons de type O-H...O et O-H...N sont établies (Figure I.15).

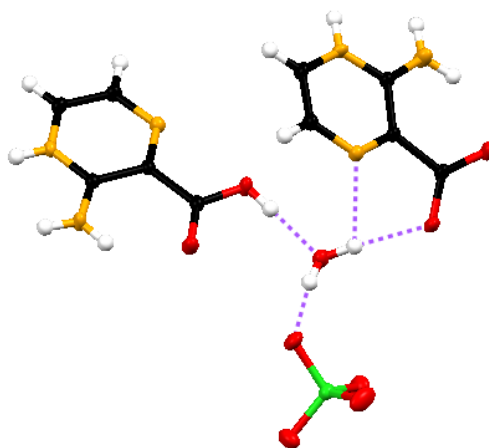


Figure I.15 : L'environnement de la molécule d'eau.

I.8. Les liaisons hydrogène :

Comme nous l'avons vu précédemment la cohésion de cet édifice cristallin est maintenue grâce à un réseau tridimensionnel relativement riche et complexe de liaisons hydrogènes de forces plutôt moyennes.

- Les entités organiques utilisent tous leurs atomes « accepteur » et « donneur » potentiels à l'exception des deux atomes (C4A) et (C5C), appartenant respectivement aux entités (A) et (C), qui ne participent à aucune liaison hydrogène (Tableau I-5, Annexe).
- L'anion perchlorate est, comme attendu, uniquement « accepteur » de liaisons hydrogène via trois de ses atomes d'oxygène (O3, O5 et O6) tandis que le quatrième oxygène (O4) reste libre (Tableau I-5, Annexe).
- La molécule d'eau comme nous l'avons déjà vu, est à la fois « donneur » et « accepteur » de liaisons hydrogène (OW-H1W...O1B, OW-H2W...O2, OW-H2W...N3B et O1A-H1A...OW) (Tableau I-5, Annexe).

Différentes configurations sont adoptées par ces liaisons et les plus dominantes sont celles à deux centres et à trois centres. Les configurations chélate et bifurquée sont également repérées (Figure I.16).

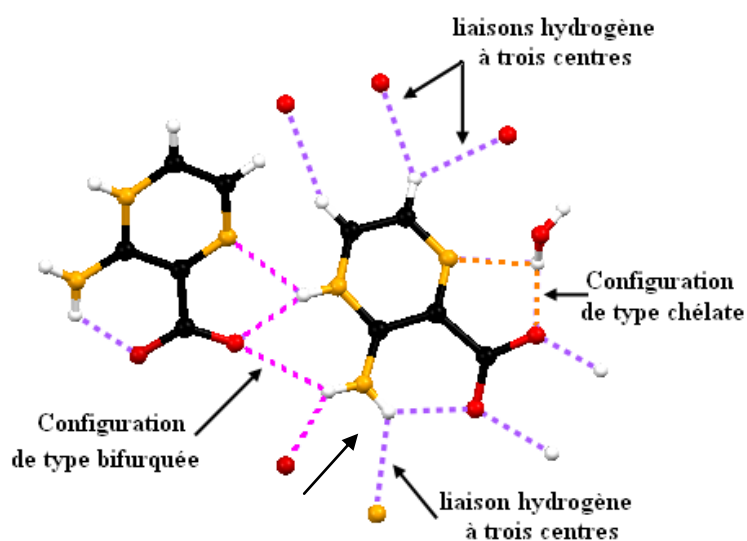


Figure I.16 : Les différentes configurations repérées dans le composé « APZACl ».

Toutes ces liaisons peuvent être classées selon le type du donneur et de l'accepteur en cinq catégories :

I.8.a. Liaison hydrogène de type O-H...O :

On a trois liaisons hydrogène de type O-H...O avec des angles de 169° et 172° et des distances donneur-accepteur variant entre 1,71 Å à 1,99 Å. L'une de ces trois liaisons est observée entre l'atome donneur O1A du groupement carboxylique du cation et

l'atome accepteur OW de la molécule d'eau et les deux autres sont observées entre l'atome donneur OW et les deux atomes accepteurs O1B et O6 du groupement carboxylates et de l'anion respectivement. On note l'absence de ce type de liaison entre l'atome OW et l'atome O1C de la deuxième entité zwitterionique. Ces liaisons sont parmi les plus fortes repérées dans ce composé (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Les liaisons hydrogène de type O-H...O.

Liaison hydrogène	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1A-H1A...OW	0.82	1.71	2.5258 (18)	172
OW-H1W...O1B	0.88 (2)	1.92	2.7873 (19)	169
OW-H2W...O6	0.84 (2)	1.99	2.8176 (19)	172

I.8.b. Liaison hydrogène de type N-H...O :

La majorité des liaisons hydrogène rencontrées dans cette structure sont de type N-H...O, il y'a dix liaisons en tout et qui sont soit intra ou intermoléculaires. Ces liaisons sont établies entre d'une part les atomes d'azotes des groupements amine et imine et d'autre part les atomes d'oxygène des groupements carboxylique et carboxylate. Ainsi trois liaisons N-H...O sont observées pour chacune des trois entités (A), (B) et (C) ; leurs forces variées entre les plus fortes (N2A-H2A...O2C et N2C-H2C...O1B) jusqu'aux plus faibles (N1B-H11B...O1C). Pour l'entité (B) une quatrième liaison est décelée (N1B-H11B...O1A) (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Les liaisons hydrogène de type N-H...O.

Liaison hydrogène	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1A-H12A...O2A	0.86	2.09	2.7038 (19)	128
N1A-H11A...O1C	0.86	2.14	2.9340 (19)	153
N2A-H2A...O2C	0.86	1.80	2.6536 (17)	175
N1B-H12B...O2B	0.86	2.21	2.814 (2)	127
N1B-H11B...O1A	0.86	2.26	2.916 (2)	133
N1B-H11B...O1C	0.86	2.44	3.087 (2)	133
N2B-H2B...O1C	0.86	1.92	2.6935 (18)	149
N1C-H12C...O2C	0.86	2.06	2.6734 (19)	128
N1C-H11C...O2B	0.86	2.11	2.958 (2)	170
N2C-H2C...O1B	0.86	1.76	2.6156 (19)	171

I.8.c. Liaison hydrogène de type O-H... N :

Une seule liaison hydrogène de type O-H...N est observée ; elle est plutôt faible avec un angle de 115,8° et une distance donneur-accepteur de 2.56 Å. Cette liaison est établie entre

l'atome d'oxygène O1W de la molécule d'eau et l'atome d'azote N3B du groupement imine du zwitterion (B) (Tableau I-4).

Tableau I-4 : La liaison hydrogène de type O-H...N.

Liaison hydrogène	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
OW-H1W...N3B	0.88 (2)	2.52	3.052 (2)	115.8

I.8.d. Liaison hydrogène de type N-H...N :

Les trois liaisons de ce type relient le zwitterion (B) à ses deux voisins (A) et (C) : une liaison avec (C) et les deux autres avec (A). Ces trois liaisons sont presque de même forces avec des angles et des distances donneur-accepteur variant respectivement entre (130 et 140°) et (2.41 Å et 2.44 Å) (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Les liaisons hydrogène de type N-H...N.

Liaison hydrogène	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N2B-H2B...N3C	0.86	2.41	3.058 (2)	132
N1B-H12B...N3A	0.86	2.41	3.035 (2)	130
N1A-H12A...N3B	0.86	2.44	3.152 (2)	140

I.8.e. Liaison hydrogène de type C-H...O :

Ces liaisons sont soit de type zwitterion-cation ou de type zwitterion-anion, les liaisons de ce dernier type sont plus fortes que celles du premier type (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Les liaisons hydrogène de type C-H...O.

Liaison hydrogène	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C5A-H5A...O2B	0.93	2.58	3.336 (2)	138
C5B-H5B...O2A	0.93	2.48	3.164 (2)	130
C4B-H4B...O5	0.93	2.41	3.267 (2)	153
C5B-H5B...O6	0.93	2.48	3.145 (2)	129
C4C-H4C...O3	0.93	2.45	3.350 (2)	162

I.9. Graphe de modèle des liaisons hydrogène :

Le graphe de modèle des liaisons hydrogène a été réalisé à l'aide du programme RPluto [5].

I.9.1. Graphe unitaire :

La structure cristalline du « APZACI » contient vingt-deux motifs de liaisons hydrogène (Tableau I-8), dix-neuf sont des chaînes finies de type $D^1_1(2)$ et trois motifs de type $S^1_1(6)$ (intramoléculaire). Le graphe unitaire de ce composé est donc :



I.9.2. Graphe binaire :

Le graphe binaire comme il a été défini précédemment (Chapitre II), résulte de la combinaison de deux liaisons hydrogène symétriquement indépendantes (Tableau I-8) ; les graphes binaires basique et complexe sont respectivement $D^1_2(2)$ (Figure I.17) et $C^2_2(12)$ (Figure I.18).

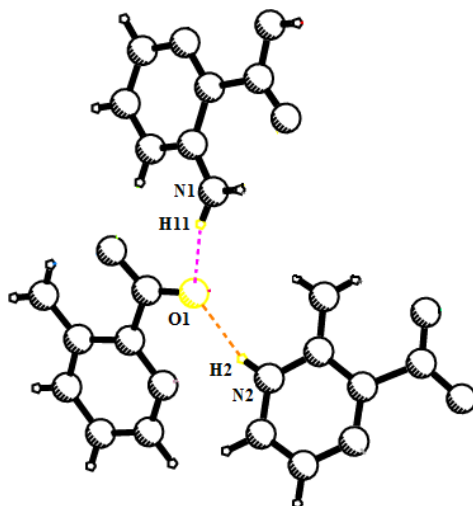


Figure I.17 : Graphe binaire basique $D^1_2(2)$.

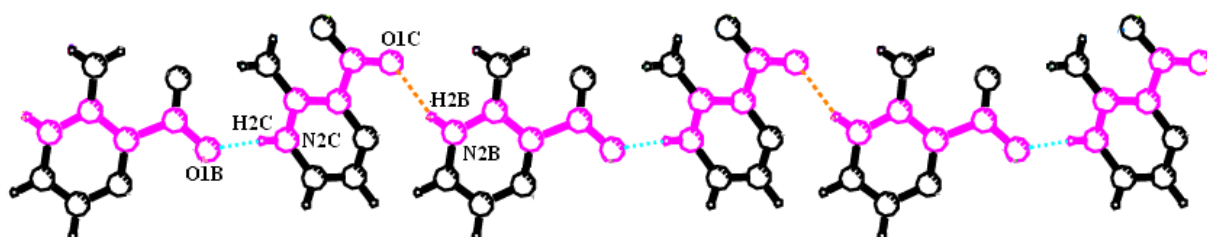


Figure I.18 : Graphes binaire complexe $C^2_2(12)$.

Les autres motifs formant ce graphe binaire sont les suivants:

➤ Les chaînes finies de type D avec un nombre de donneur et accepteur égale à un ou deux et un degré maximal égale à 9, c'est le cas du motif $D^2_2(9)$ (Figure I.19) (Tableau I-8).

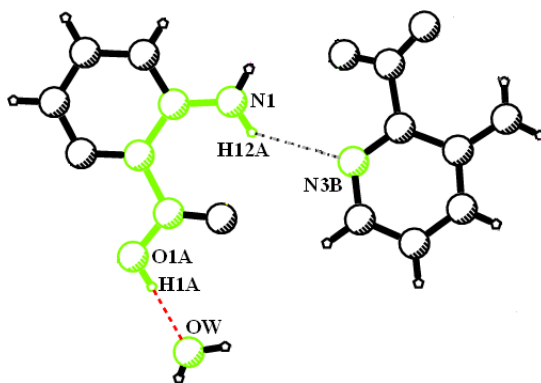


Figure I.19 : Motif de type $D^2_2(9)$.

➤ Cinq motifs différents de type cyclique ($R^2_1(5)$, $R^1_2(6)$, $R^2_2(7)$, $R^2_2(8)$ et $R^2_2(9)$) sont formés entre les différentes entités ; on remarque qu'uniquement un donneur (accepteur) ou deux participent à la formation de ces cycles alors que les degrés sont variés (Figure I.20) (Tableau I-8, annexe).

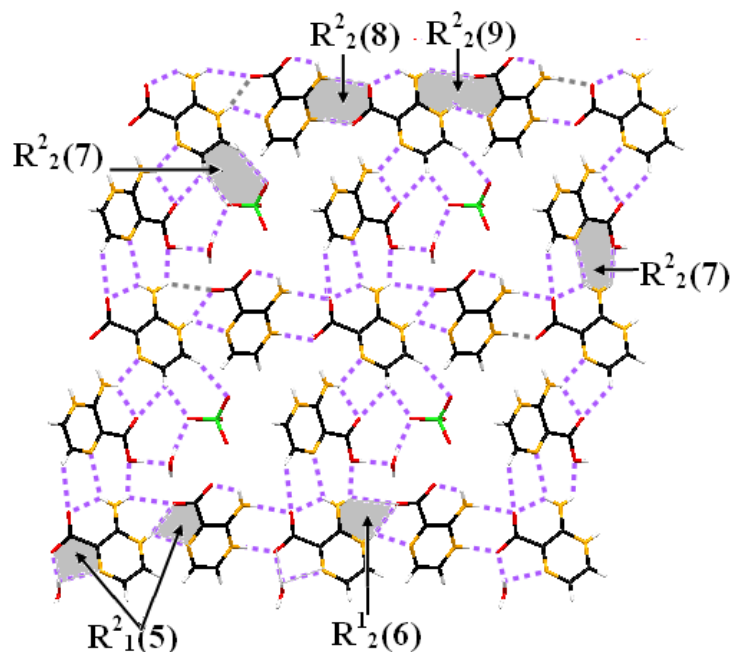


Figure I.20 : Les différents types de motifs cycliques présents dans la structure « APZACI ».

➤ Les chaînes infinies de type $C^2_2(12)$ sont les plus rencontrées dans cette structure, elles résultent des quatre combinaisons suivantes : (N2C-H2C...O1B et N2B-H2B...O1C), (N2C-H2C...O1B et N1B-H11B...O1C), (N2B-H2B...O1C et N1C-H11C...O2B) et (N1C-H11C...O2B et N1B-H11B...O1C). Ces chaînes se prolongent toutes le long de l'axe b (Figure I.21). D'autres chaînes de types $C^2_2(10)$ et $C^2_2(11)$ sont également repérées, elles ont le même nombre d'atomes donneurs et accepteurs mais avec des degrés différentes. Les trois types des chaînes $C^2_2(11)$ qui se déploient parallèlement à l'axe \vec{b} ou à l'axe \vec{c} , résultent de trois combinaisons différentes de liaisons hydrogène qui sont : (N2-H2...O1 et N2-H2...N3), (N1-H12...N3 et C5-H5...O2) et (N1-H12...N3 et N1-H11...O1) (Figure I.21) (Tableau I-8, annexe).

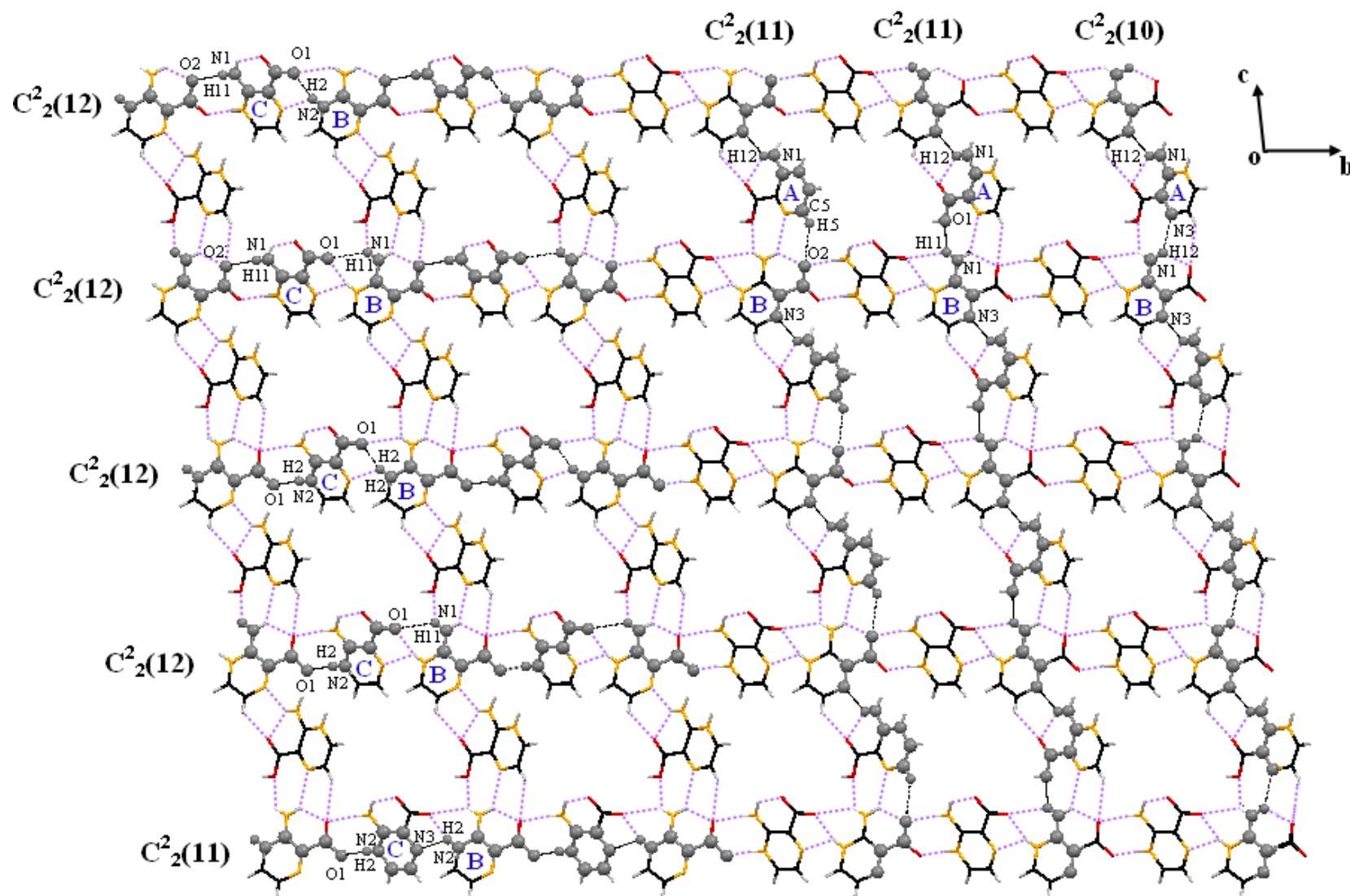


Figure I.21 : Les chaînes infinies présentées dans le composé « APZACl ».

Bibliographie :

[1] Farrugia, L. J. **1999**, J. Appl. Cryst. 32, 837-838.

[2] G.M. Sheldrick, **1998**, SHELXS-97. Program for Crystal Structure Solution (Release 97-2). Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany.

[3] G.M. Sheldrick, **1997**, SHELXL97. Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany.

[4] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>

[5] http://francais.softpicks.net/download/RPluto_fr-322752.htm

Chapitre II

Étude structural des structures homologues

à la structure de composé APZA

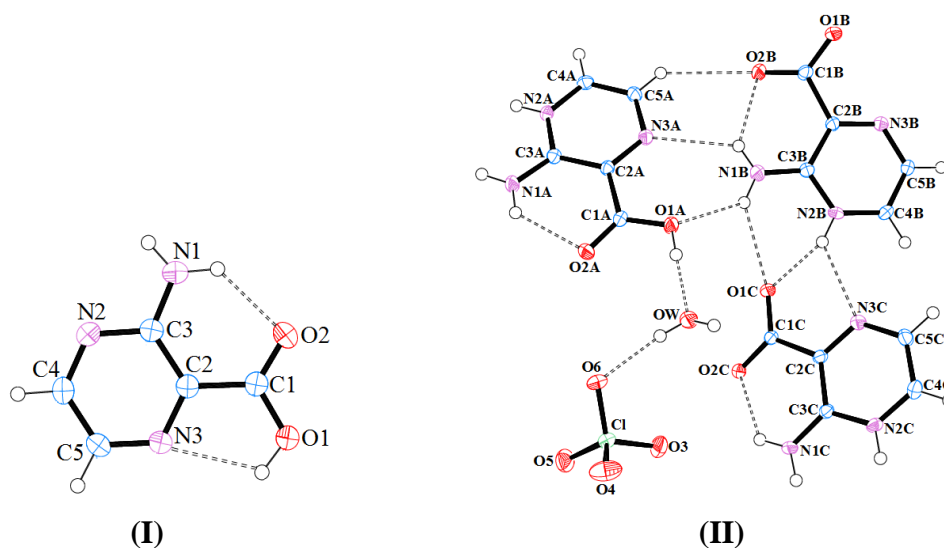
Introduction :

Une étude comparative entre la structure du composé 3-Aminopyrazine-2-carboxylique acide (I) [1], et celles de quatre composés contenant tous cette même entité organique et des anions différents [2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium perchlorate bis(2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate monohydrate (II), bis(2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate (III) [2], 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium dihydrogène phosphate (IV) [3] et 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate (V) [4]] est réalisée dans cette partie, afin de voir si la géométrie de l'anion et la présence ou non des atomes d'hydrogène dans cette entité, ont un effet sur les empilements et les réseaux de liaisons hydrogène rencontrés dans ces structures.

II.1. Les unités asymétriques :

Les cinq composés étudiés cristallisent dans des groupes centrosymétriques, le nombre d'entités organiques (molécules, cations et zwitterions) que contiennent leurs unités asymétriques varie d'un composé à l'autre (Figure II.1). Chacune des unités asymétriques dans les composés (II), (III), (IV) et (V), contient un seul anion ; des molécules d'eau sont également présentes dans le cas des composés (II), (III) et (V) : une molécule H₂O dans (II) et (V) et deux molécules dans (III) (Figure II.1). Le nombre et le type des entités observées au sein de ces unités ainsi que les divers types de liaisons hydrogène qu'elles effectuent entre elles, sont à l'origine de la diversité structurale, comme nous le verrons ultérieurement, qui marque ces composés.

D'autres propriétés structurales relatives à ces composés sont consignées dans le tableau II-1.



niveau de l'hydrogène du COOH, du composé (I), qui est orienté dans une direction opposée par rapport à ses équivalents dans les autres composés bien que leurs angles (C1-O1...H1) sont assez proches (Tableau II-1 et II-2, Annexe). De ce changement dans l'orientation de l'hydrogène (H1) résulte une liaison hydrogène intramoléculaire O1-H1...N3 observée uniquement dans (I) (Figure II.1). La planéité des entités organiques est plus au moins marquée d'un composé à l'autre : la géométrie du cation dans le composé (IV) est visiblement la plus plane ; alors que le zwitterion (B) du composé (II) s'écarte nettement de cette géométrie plane avec un angle de $30.50(1)^\circ$ entre le groupement carboxylate et le cycle pyrazinique (Tableau II-2).

Tableau II 2 : Déviations maximale des atomes de l'anneau pyrazinique par rapport à son plan, et angles entre les différents groupements dans les cinq structures.

Composé	Déviations maximale par rapport au plan du cycle (Å)	Angle entre le plan du COO et le plan du cycle (°)	Angle entre le plan du NH ₂ et le plan du cycle (°)	Angle entre le plan du COO et le plan du NH ₂ (°)
(I)	-0.003(2) (atome N2)	1.60(7)	3(2)	2(2)
(II)	A	0.013(2) (atome C3)	6.13(2)	1.68(3)
	B	0.012(2) (atome C2 et C3)	30.50(1)	0.69(1)
	C	-0.008(2) (atome C4)	8.12(2)	0.84(2)
(III)	A	0.007(2) (atomes C3A et C4A)	3.79(0)	5.75(1)
	B	-0.011(2) (atome C3B)	3.87(0)	9.37(0)
(IV)	0.008(1) (atome N2)	1.33(8)	0.56(7)	1.45(14)
(V)	-0.003(1) (atomes N2 et C3)	5.20(10)	1.44(134)	6.20(140)

II.3. Geometries des anions :

Les anions perchlorate ClO_4^- , sulfate SO_4^{2-} et dihydrogène phosphate H_2PO_4^- présentent des géométries similaires ; les atomes d'oxygène dans ces ions forment autour de l'atome central (Cl, S ou P) des tétraèdres en accord avec l'hybridation SP^3 (Figure II.2). Pour l'anion nitrate NO_3^- , l'atome d'azote est lié à trois atomes d'oxygène formant un plan, en accord avec son hybridation SP^2 (Figure II.2). La comparaison entre les distances interatomiques et les angles de liaisons dans ces anions montre que les trois tétraèdres possèdent une géométrie assez régulière ; le H_2PO_4^- avec des distances P-O variant entre $1.51(11)\text{Å}$ et $1.56(11)\text{Å}$ (les distances les plus longues sont celles des deux oxygènes liés aux atomes d'hydrogène) et des angles O-P-O allant de $102(6)^\circ$ jusqu'à $111(6)^\circ$, est visiblement le plus volumineux et le moins régulier, tandis que des distances Cl-O variant entre $1.42(14)\text{Å}$ et

1.45(13)Å donnent au ClO_4^- la taille la plus petite; les angles de valences dans les anions perchlorate et sulfate ont en moyenne des valeurs proches de 109° . La taille de l'anion nitrate, comme sa forme plane, est nettement différente de celles des trois autres anions ; les distances N-O, qui appartiennent à l'intervalle [1.23(14) – 1.26(15)], sont clairement plus petites que les précédentes, et les angles O-N-O sont aux alentours de 120° (Tableau II-3, Annexe).

Les anions perchlorate, sulfate et nitrate sont des sites accepteurs seulement, contrairement à l'anion dihydrogène phosphate qu'est en même temps accepteur et donneur de liaisons hydrogène.

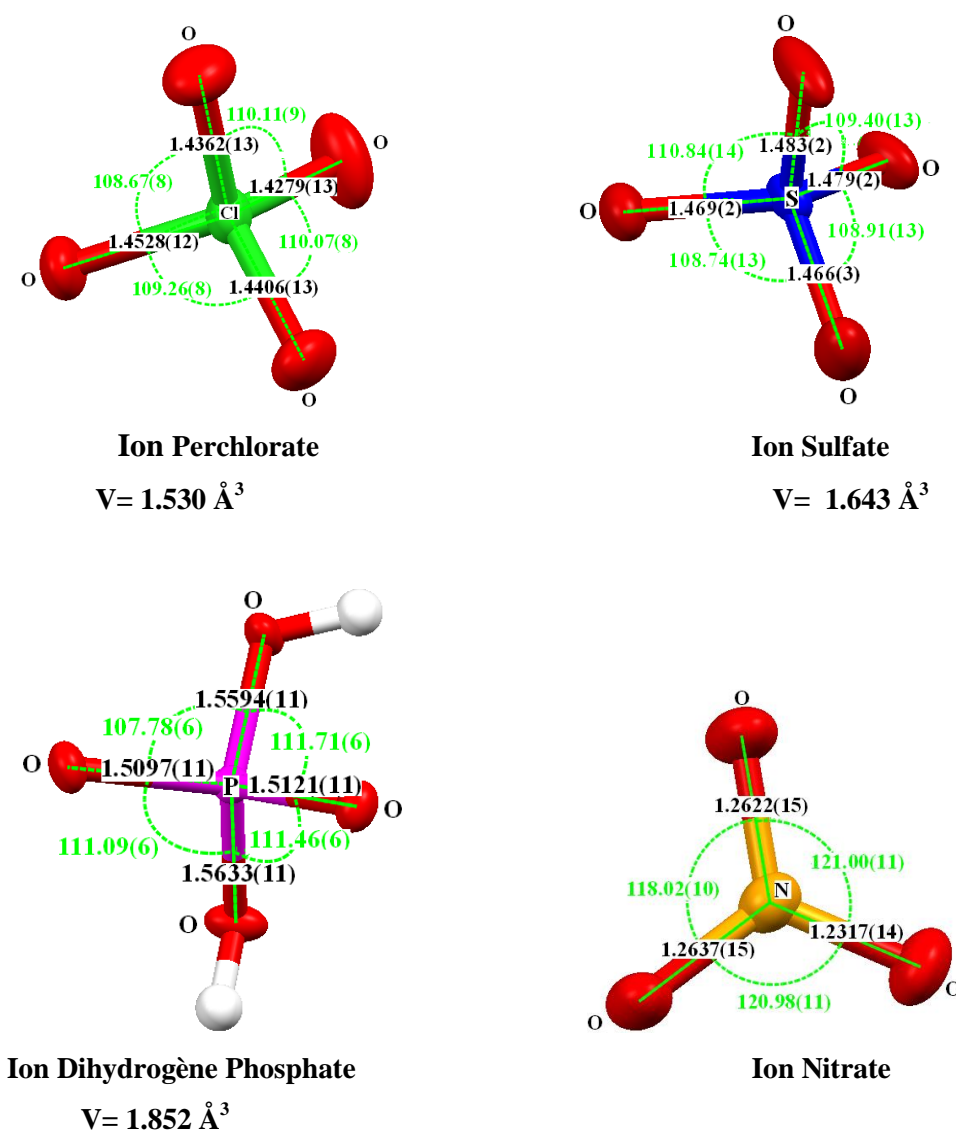


Figure II.2 : Géométries des différents anions.

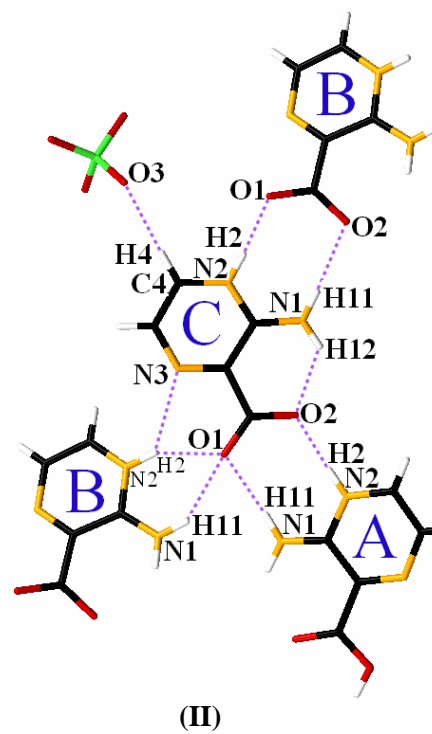
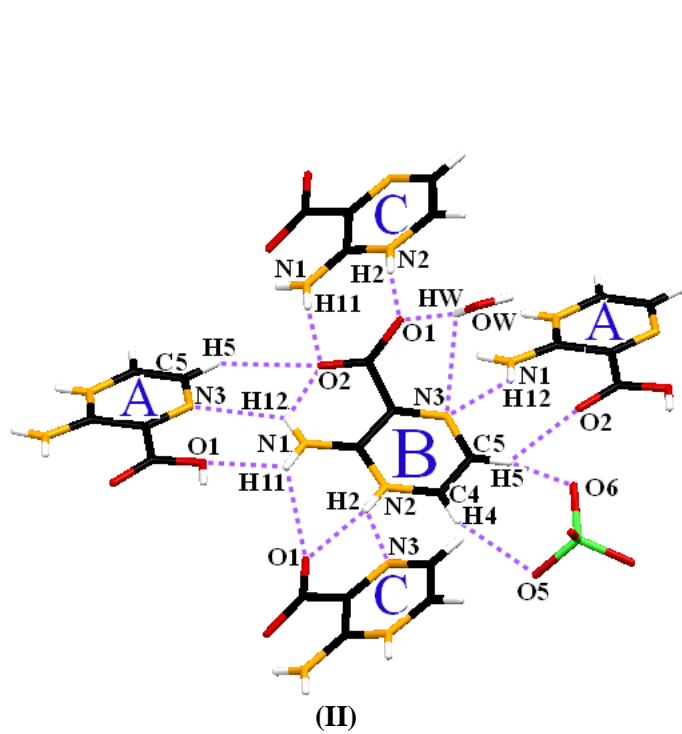
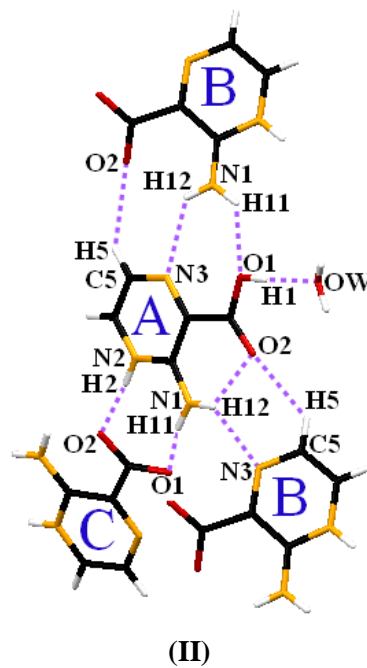
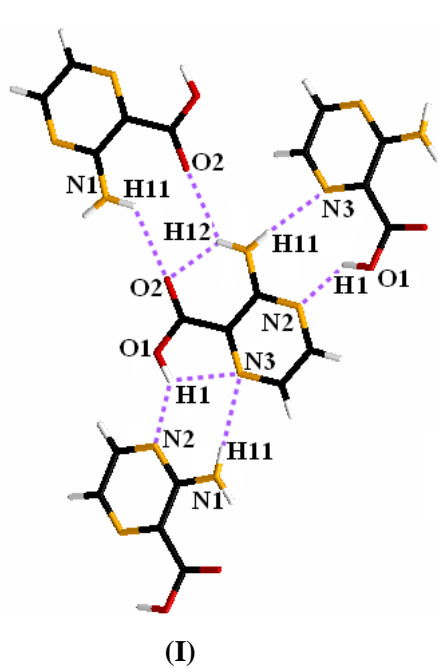
II.4. Environnements des entités organiques :

Les entités organiques dans les composés étudiés se trouvent sous forme de molécule dans le composé (I), de cation monoproté dans les composés (III), (IV) et (V) ; dans le

composé (II), on trouve les deux formes cationique et zwitterionique. Les environnements des ces entités, sont différents si on considère le nombre et le types de voisins qui les entourent ainsi que les atomes engagés dans les liaisons hydrogène (Figure II.3) (Tableau II-3). On remarque que l'environnement du zwitterion (B) dans le composé (II) est le plus riche grâce à l'établissement de quatorze liaisons hydrogène aux quelles sont impliqués tous ses atomes potentiels de donner ou d'accepter ce type de liaisons, aussi à la diversité des entités (deux cations, deux zwitterions, une molécule d'eau et un anion) qui sont à sa proximité (Figure II.3). L'environnement de la molécule 3-aminopyrazine-2-carboxylique acide dans le composé (I) est plutôt limité avec uniquement trois molécules voisines, six liaisons hydrogène et sans la participation de deux de ces atomes (C4 et C5) à ces liaisons (Figure II.3). Il est également à souligner que dans les deux composés (II) et (III) dont les environnements sont les plus intéressants, une entité (cation ou zwitterion) est entourée plus d'espèces organiques (cation ou zwitterion) que d'anions ou de molécules d'eau ce qui fait que la plupart des interactions de type hydrogène résultent des interactions cation-cation, zwitterion-zwitterion ou cation-zwitterion (Figure II-3).

Tableau II-3: Quelques caractéristiques des environnements des entités organiques.

Composé	Entité organique	Atomes non engagés dans des liaisons hydrogène	Nombre de voisins	Nombre de liaisons	Type de voisins
(I)	molécule	C4 et C5	3	6	molécule
(II)	cation (A)	C4	4	8	zwitterions+H ₂ O
	Zwitterion (B)	/	6	14	cation+zwitterion+H ₂ O+anion
	zwitterion (C)	C5	4	8	cation +zwitterion + anion
(III)	cation(A)	/	7	10	cation +H ₂ O +anion
	cation (B)	/	6	10	cation +H ₂ O +anion
(IV)	cation	N3 et C5	4	6	cation +anion
(V)	cation	C5	5	8	cation +H ₂ O +anion



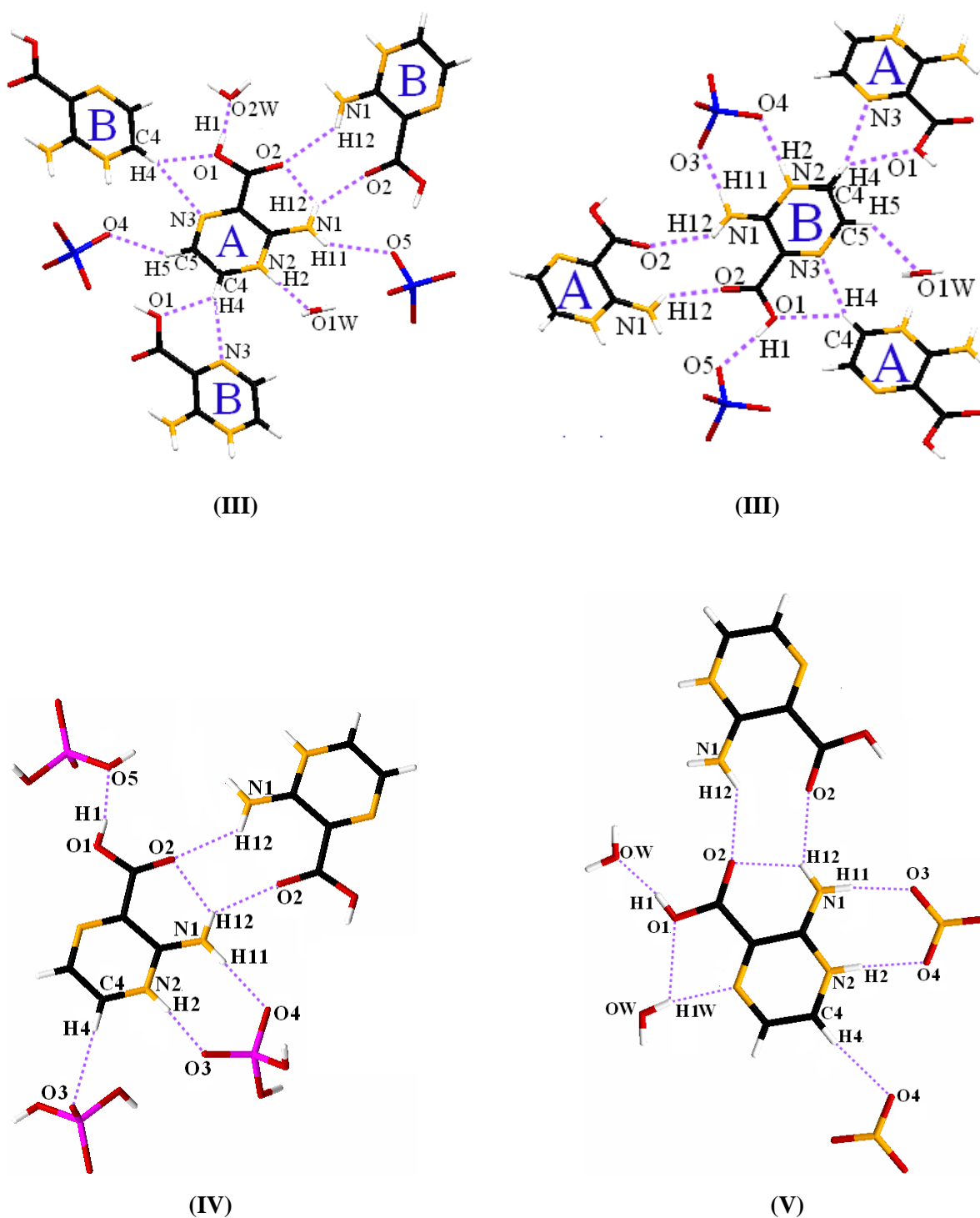


Figure II.3 : Environnements des entités organiques.

II.5. Les empilements dans les cinq structures :

Les entités organiques dans les composés (I), (III), (IV) et (V) sont orientés de façon que leurs groupement amines et carboxyles sont assez rapprochés pour former des dimères qui sont centrosymétriques dans (I), (IV) et (V). Ce type de dimères ne pouvant pas se former dans le composé (II) à cause de la présence des entités zwitterioniques.

Dans les structures (I), (II) et (III), les différentes entités organiques se joignent entre elles et conduisent respectivement à la formation de couches 2D qui s'empilent parallèlement aux plans (10-2), (1-10) et (011) (Figures II.4). Ces couches se distinguent par la présence de cycles $R^6_6(22)$, $R^8_8(32)$ et $R^6_6(26)$ (dans (I), (II) et (III) respectivement) ; les cycles dans (I) restent vides alors que dans (II) et (III) les anions et les molécules d'eau viennent s'installer dedans pour assurer la jonction entre les couches 2D ce qui conduit à des réseaux 3D dans ces deux composés (Figures II.4, II.5, II.6 et II.7).

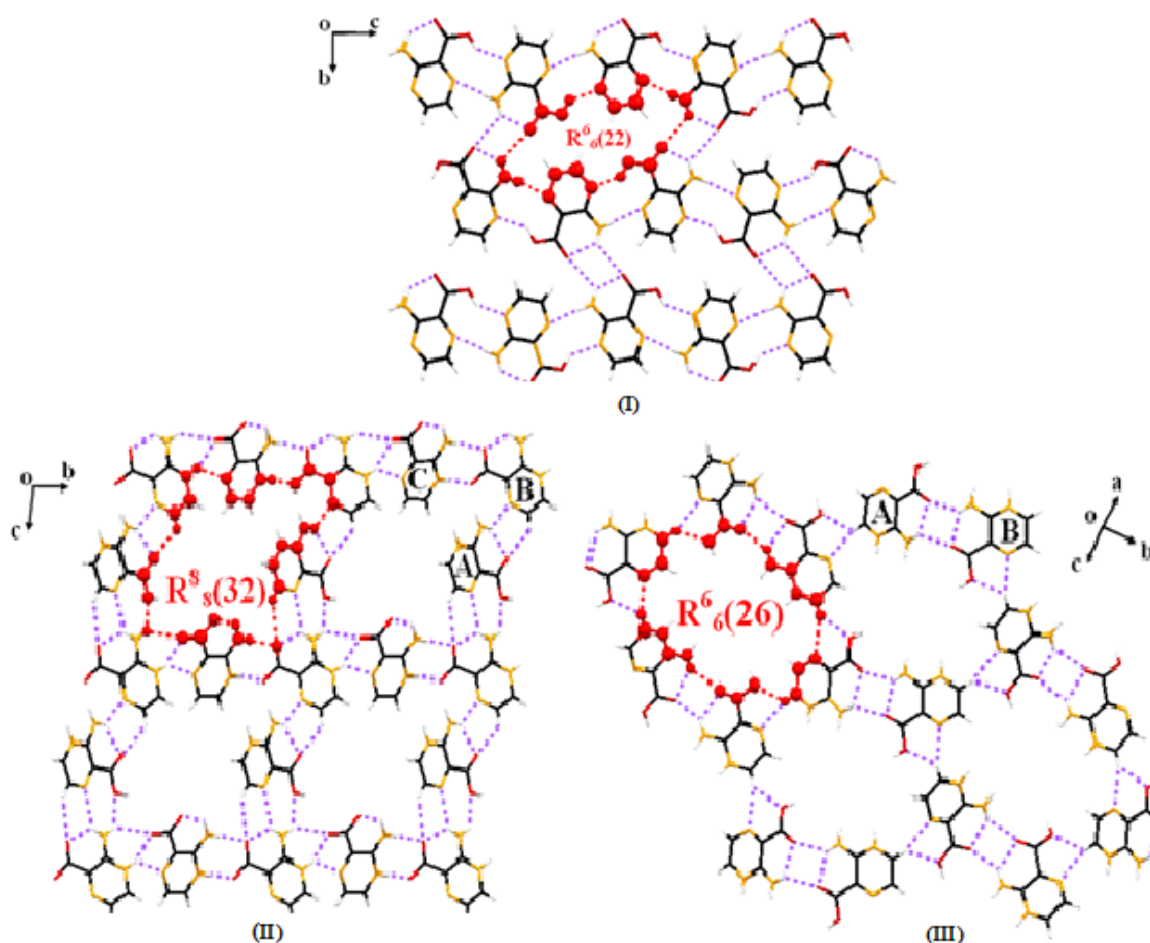


Figure II.4 : Couches organiques dans les structures (I), (II) et (III).

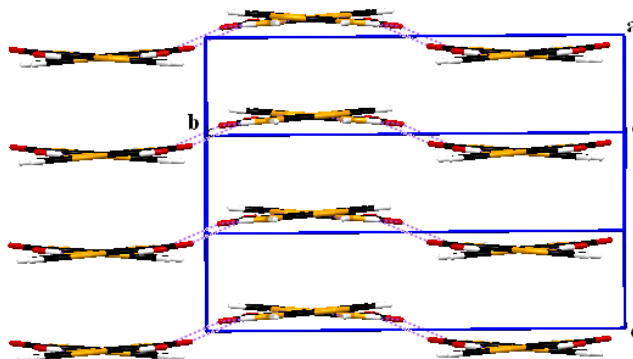


Figure II.5 : Vue du réseau 2D du composé (I).

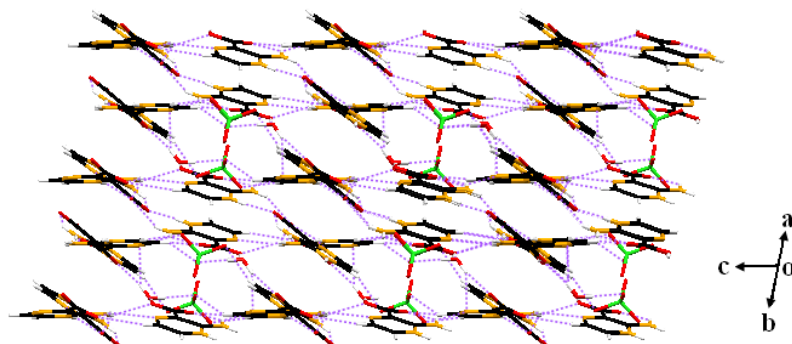


Figure II.6 : Vue du réseau 3D du composé (II).

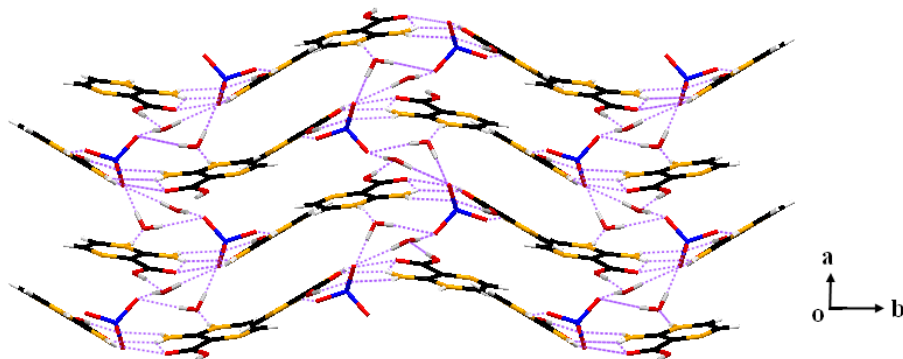


Figure II.7 : Vue du réseau 3D du composé (III).

Dans les deux structures (IV) et (V), ce sont des couches mixtes (cation-anion dans (IV) et cation-anion-eau dans (V)) qui se développent de manière que les dimères cationiques ne forment de liaisons qu'avec les anions ou les molécules d'eau c-à-d qu'ils sont complètement séparés les uns des autres ; ces couches mixtes sont parallèles au plan (010) dans (IV) et au plan (-1-13) dans (V) (Figure II.8 et II.9). Des interactions de types C-H...O assurent la jonction entre les couches dans le composé (IV) et permettent le développement de son réseau tridimensionnel, alors que l'absence de ces interactions dans le composé (V) fait que sa structure soit bidimensionnelle (Figure II.10 et II.11).

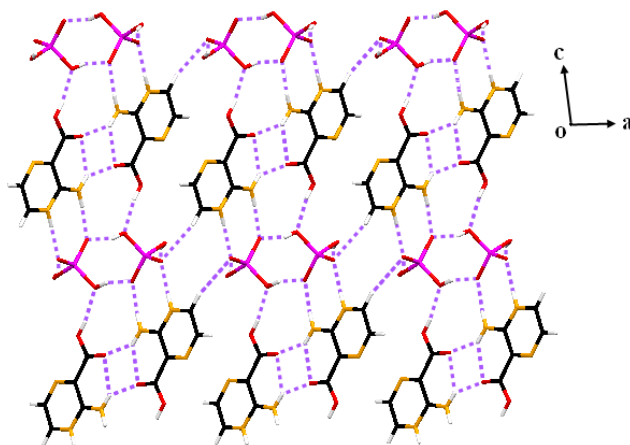


Figure II.1 : Projection parallèle au plan (010) de la structure (IV).

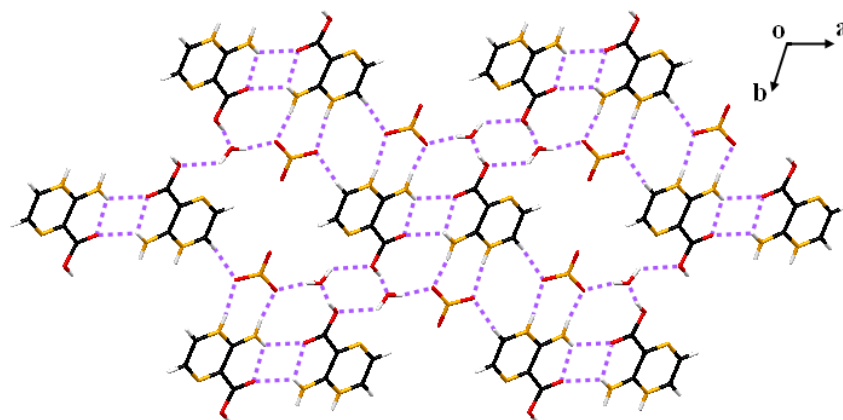


Figure II.9 : Projection d'une couche mixte bidimensionnelle suivant l'axe c de la structure (V).

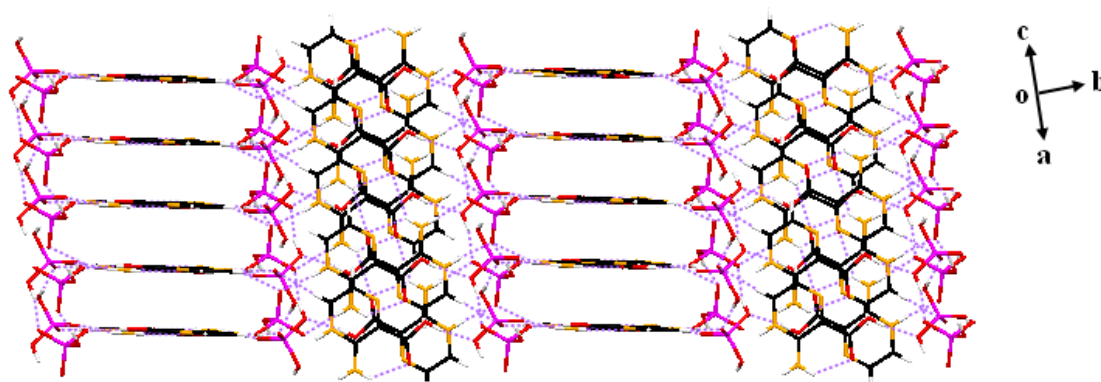


Figure II.10 : Réseau tridimensionnel du composé IV.

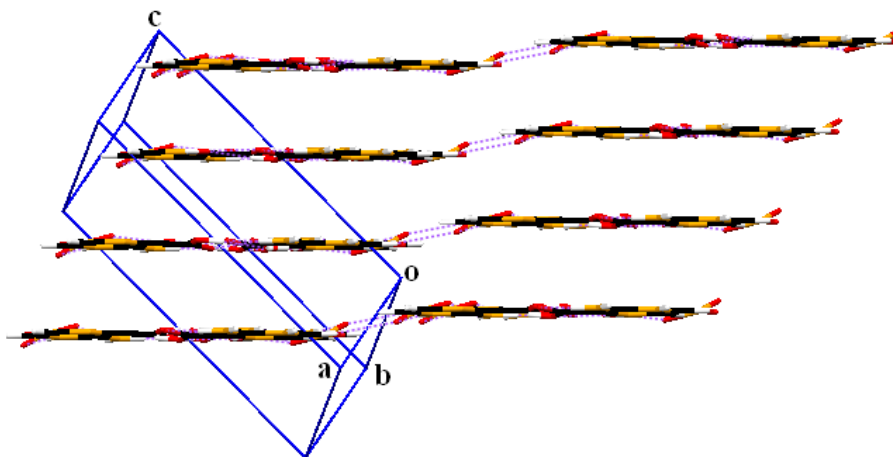


Figure II.11 : Réseau bidimensionnel du composé (V).

II.6. Réseaux des liaisons hydrogène dans les cinq structures :

Les réseaux des liaisons hydrogène rencontrés dans les structures étudiées résultent dans leur majorité des interactions de l'entité organique (c'est l'entité qui porte la plupart des atomes donneurs et accepteurs potentiels) avec son entourage, les autres types d'interactions c-à-d anion-anion et anion-eau viennent compléter la cohérence de ces réseaux (Tableau II-4). Pour pouvoir comparer ces réseaux, nous allons voir pour chaque entité organique si tous ses

atomes participent ou non à des liaisons hydrogènes, si un même atome forme toujours le même type de liaisons et si ces liaisons sont de forces pareilles et enfin si la combinaison de ces liaisons conduit au même type de graphes ou non.

Tableau II-4 : Liaisons hydrogène dans les structures étudiées.

Composé	Nombre de liaisons hydrogène	Type de liaison				
		intramoléculaire	intermoléculaire	organique-organique	organique-anion	organique-eau
(I)	5	2	3	5	-	-
(II)	22	3	19	12	3	3
(III)	20	2	18	6	5	3
(IV)	8	1	7	1	4	-
(V)	9	1	8	1	3	3

➤ **L'atome O1 :** Cet atome d'oxygène (oxygène du groupement carboxyle ou carboxylate) est donneur de liaisons hydrogène dans les structures (I) et (IV), accepteur dans les deux zwitterions de la structure (II) et en même temps donneur et accepteur dans les cations des structures (II), (III) et (V). L'atome O1 participe à des liaisons de type O-H...O, O-H...N, N-H...O et C-H...O ; les plus fortes parmi ces liaisons sont ceux de type O-H...O (échangées avec les molécules ou les anions) et la liaison N2C-H2C...O1B (Tableau II-5).

Tableau II-5 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome O1 (distances en Å et angles en °).

Composé	Liaisons	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(I)	O1-H1...N2	0.92(3)	2.02(2)	2.7595(18)	137(2)
	O1-H1...N3*	0.92(3)	2.27(3)	2.7296(19)	110.6(17)
(II)	O1A -H1A...OW	0.82	1.71	2.5258(18)	172
	OW-H1W...O1B	0.88(2)	1.92(2)	2.7873(19)	169(2)
	N2B-H2B...O1C	0.86	1.92	2.6935(18)	149
	N2C-H2C...O1B	0.86	1.76	2.6156(19)	171
	N1A-H11A...O1C	0.86	2.14	2.9340(19)	153
	N1B-H11B...O1A	0.86	2.26	2.916(2)	133
(III)	O1A -H1A ...O2W	0.82	1.69	2.505(2)	174
	O1B -H1B...O5	0.82	1.80	2.6195(17)	175
	C4A -H4A...O1B	0.93	2.46	3.187(2)	135

	C4B -H4B...O1A	0.93	2.60	3.320(2)	135
(IV)	O1 -H1...O5	0.82	1.85	2.6593(16)	169
(V)	O1 -H1...OW	0.82	1.71	2.5235(17)	168
	OW -H1W...O1	0.87(3)	2.38(3)	2.8825(19)	117(2)

* : Liaison intramoléculaire.

➤ **L'atome O2** : Cet atome d'oxygène (le second oxygène du groupement carboxyle ou carboxylate) est dans les cinq structures accepteur de liaisons hydrogène ; il forme les liaisons intramoléculaires N1-H1...O2 et les liaisons N1-H1...O2 qui forment les dimères observés dans les composés (I), (III), (IV) et (V). Les forces de ces deux types de liaisons (les N1-H1...O2 intra ensemble et les N1-H1...O2 des dimères ensembles) sont quasiment les mêmes dans les structures (II), (III), (IV) et (V) et s'écartent un peu des forces de leurs équivalents dans (I). Dans la structure (II), l'atome O2 forme aussi une liaison de type N1-H11...O2 (N1C-H11C...O2B) mais qu'est différente de celles rencontrées dans les autres structures (il n'y a pas de dimères dans ce cas) et dont la force est largement plus importante que celles des précédentes ; il participe, également, à deux liaisons de type C-H...O2 avec l'atome C5 et une liaison de type N-H...O2 avec l'atome N2. Cette dernière liaison est la plus forte liaison hydrogène établie par l'atome O2 (Tableau II-6).

Tableau II-6 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome O2 (distances en Å et angles en °).

Composé	Liaisons	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(I)	N1-H12...O2*	0.91(3)	2.03(2)	2.718(2)	131(2)
	N1-H12...O2	0.91(3)	2.41(3)	2.998(19)	122.4(17)
(II)	N1A-H12A...O2A*	0.86	2.09	2.7038(19)	128
	N1B-H12B...O2B*	0.86	2.21	2.814(2)	127
	N1C-H12C...O2C*	0.86	2.06	2.6734(19)	128
	N2A-H2A...O2C	0.86	1.80	2.6536(17)	175
	N1C-H11C...O2B	0.86	2.11	2.958(2)	170
	C5B-H5B...O2A	0.93	2.48	3.164(2)	130
	C5A-H5A...O2B	0.93	2.58	3.336(2)	138
(III)	N1A-H12A...O2A*	0.86	2.09	2.7141(19)	129
	N1A-H12A...O2B	0.86	2.12	2.8240(19)	139
	N1B-H12B...O2A	0.86	2.32	3.0163(18)	139

	N1B-H12B...O2B*	0.86	2.05	2.6740(18)	129
(IV)	N1-H12...O2	0.86	2.11	2.7279(17)	129
	N1-H12...O2	0.86	2.38	3.0640(19)	137
(V)	N1-H12...O2	0.86	2.10	2.7165(17)	129
	N1-H12...O2	0.86	2.22	2.9130(18)	138

* : Liaison intramoléculaire.

➤ **L'atome N1** : Cet atome du groupement amine est tout le temps donneur de liaisons hydrogène ; il forme, comme on vient de le voir, avec l'atome O2 les liaisons intra dans les cinq structures, les liaisons N1-H12...O2 formant les dimères et la liaison entre les deux zwitterions (B) et (C) dans (II). Dans les structures (III), (IV) et (V), il établit également des liaisons avec les anions ; alors que dans les structures (I) et (II), il participe à des liaisons de type N1-H1...N avec l'atome N3 (la liaison dans (I) est visiblement plus forte que les deux établies dans (II)). Des liaisons entre cet atome et l'atome O1 sont repérées exclusivement dans le composé (II) (Tableau II-7).

Tableau II-7 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome N1 (distances en Å et angles en °).

Composé	Liaisons	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(I)	N1-H12...O2*	0.91(2)	2.04(2)	2.718(2)	131(2)
	N1-H12...O2	0.91(2)	2.41(3)	2.998(19)	122.4(17)
	N1-H11... N3	0.87(2)	2.26(2)	3.117(2)	172.3(19)
(II)	N1A-H11A...O1C	0.86	2.14	2.9340(19)	153
	N1B-H11B...O1A	0.86	2.26	2.916(2)	133
	N1B-H11B...O1C	0.86	2.44	3.087(2)	133
	N1C-H11C...O2B	0.86	2.11	2.958(2)	170
	N1A-H12A...O2A*	0.86	2.09	2.7038(19)	128
	N1A-H12A...N3B	0.86	2.44	3.152(2)	140
	N1B-H12B...O2B*	0.86	2.21	2.814(2)	127
	N1B-H12B...N3A	0.86	2.41	3.035(2)	130
	N1C-H12C...O2C*	0.86	2.06	2.6734(19)	128
(III)	N1B-H11B...O3	0.86	1.94	2.7974(18)	175
	N1B-H12B...O2A	0.86	2.32	3.0163(18)	139
	N1B-H12B...O2B*	0.86	2.05	2.6740(18)	129
	N1A-H11A...O5	0.86	2.36	3.0830(19)	142
	N1A-H12A...O2A*	0.86	2.09	2.7141(19)	129

	N1A-H12A...O2B	0.86	2.12	2.8240(19)	139
(IV)	N1-H11...O4	0.86	1.97	2.8172(17)	171
	N1-H12...O2	0.86	2.11	2.7279(17)	129
	N1-H12...O2	0.86	2.38	3.0640(19)	137
(V)	N1-H11...O3	0.86	2.03	2.8553(17)	161
	N1-H12...O2*	0.86	2.10	2.7165(17)	129
	N1-H12...O2	0.86	2.22	2.9130(18)	138

* : Liaison intramoléculaire.

➤ **L'atome N2** : Cet atome est accepteur de liaisons hydrogène uniquement dans le cas du composé (I) où il n'est pas protoné. Il s'associe, dans les quatre autres structures, souvent à des atomes d'oxygène (des anions, des molécules d'eau ou des zwitterions) pour former des interactions de type N2-H2...O qui sont dans l'ensemble assez forte. Une liaison avec l'atome N3 est observée dans le composé (II) (Tableau II-8).

Tableau II-8 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome N2 (distances en Å et angles en °).

Composé	Liaisons	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(I)	O1 -H1...N2	0.92(3)	2.02(2)	2.7595(18)	137(2)
(II)	N2A-H2A...O2C	0.86	1.80	2.6536(17)	175
	N2B-H2B...O1C	0.86	1.92	2.6935(18)	149
	N2B-H2B...N3C	0.86	2.41	3.058(2)	132
	N2C-H2C...O1B	0.86	1.76	2.6156(19)	171
(III)	N2A-H2A ...O1W	0.86	1.82	2.670(2)	167
	N2B-H2B...O4	0.86	1.85	2.6918(18)	167
(IV)	N2-H2...O3	0.86	1.81	2.6706(17)	173
(V)	N2-H2...O4	0.86	1.93	2.7829(16)	174

➤ **L'atome N3** : Cet atome est toujours accepteur sauf dans le cas du composé (IV) où il ne participe à aucune interaction. Il forme une seule liaison intramoléculaire (N1-H11...N3) dans le composé (I) et le reste de ses liaisons sont toutes intermoléculaires de type O-H...N3 (avec une molécule d'eau dans les composés (II) et (V)), N-H...N3 (dans les composés (I) et (II)), et C-H...N3 (dans le composé (III)). La liaison OW-H1W...N3 observée dans le composé (V) est nettement plus forte que sa similaire repérée dans le composé (II), cette

dernière est visiblement la plus faible liaison intermoléculaire effectuée par l'atome N3 (Tableau II-9).

Tableau II-9 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome N3 (distances en Å et angles en °).

Composé	Liaisons	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(I)	O1-H1...N3*	0.92(3)	2.27(3)	2.7296(19)	110.6(17)
	N1-H11... N3	0.87(2)	2.26(2)	3.117(2)	172.3(2)
(II)	OW-H1W...N3B	0.88(2)	2.56(2)	3.052(2)	115.8(17)
	N2B-H2B...N3C	0.86	2.41	3.058(2)	132
	N1A-H12A...N3B	0.86	2.44	3.152(2)	140
	N1B-H12B...N3A	0.86	2.41	3.035(2)	130
(III)	C4A-H4A...N3B	0.93	2.46	3.347(2)	159
	C4B-H4B...N3A	0.93	2.47	3.369(2)	163
(V)	OW-H1W...N3	0.87(3)	2.00(3)	2.8567(18)	169(2)

* : Liaison intramoléculaire.

➤ **L'atome C4** : Cet atome n'effectue aucune liaison hydrogène dans le composé (I) et dans le cation (A) du composé (II). Dans les structures (II), (IV) et (V), il a tendance à se lier aux atomes d'oxygène appartenant aux anions ; alors que dans la structure (III) c'est avec l'oxygène O1 et l'azote N3 des cations qu'il forme ses deux liaisons C4-H4...O1 et C4-H4...N3. Les liaisons C4-H4...O(anion) sont relativement fortes comparées à la liaison C4-H4...O1 (Tableau II-10).

Tableau II-10 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome C4 (distances en Å et angles en °).

Composé	Liaisons	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(II)	C4B-H4B...O5	0.93	2.41	3.267(2)	153
	C4C-H4C...O3	0.93	2.45	3.350(2)	162
(III)	C4A-H4A...O1B	0.93	2.46	3.187(2)	135
	C4A-H4A...N3B	0.93	2.46	3.347(2)	159
	C4B-H4B...O1A	0.93	2.60	3.320(2)	135
	C4B-H4B...N3A	0.93	2.47	3.369(2)	163
(IV)	C4-H4...O3	0.93	2.45	3.3378(19)	160
(V)	C4-H4...O4	0.93	2.26	3.1820(18)	169

➤ **L'atome C5** : Le nombre de liaisons auxquelles participe cet atome est très restreint : une liaison cation(A)-zwitterion(B), une liaison zwitterion(B)-cation(A) et une liaison zwitterion(B)-anion dans la structure (II) ; deux liaisons cation(A)-anion et cation(B)-eau dans la structure (III). La plus forte de ses liaisons, est celle qu'il partage avec l'atome O4 de l'anion sulfate (C5A-H5A...O4) (Tableau II-11).

Tableau II-11 : Géométrie des liaisons hydrogène établies par l'atome C5 (distances en Å et angles en °).

Composé	Liaisons	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(II)	C5A-H5A...O2B	0.93	2.58	3.336(2)	138
	C5B-H5B...O2A	0.93	2.48	3.164(2)	130
	C5B-H5B...O6	0.93	2.48	3.145(2)	129
(III)	C5A-H5A...O4	0.93	2.36	3.193(2)	148
	C5B-H5B...O1W	0.93	2.56	3.175(2)	124

II.7. Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans les cinq structures :

➤ Les graphes unitaires résultants des différentes liaisons hydrogène rencontrées dans les cinq composés sont :

(I) : N1= C(5)C(6)S(5)S(6)R²₂(12)

(II) : N1= DDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDS(6)S(6)S(6) / D = D¹₁(2)

(III) : N1= DDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDS(6)S(6)

(IV) : N1= DDDDC(4)C(4)S(6)R²₂(12)

(V) : N1= DDDDDDDDS(6)R²₂(12)

➤ La liaison hydrogène intramoléculaire de type N1-H12...O2 contribue à la formation de motif de type S¹₁(6) dans toutes les structures cependant le motif S¹₁(5) qui résulte de la liaison O1-H1...N3, n'est observé que dans le cas de la structure (I) (Figures II.12 et II.13).

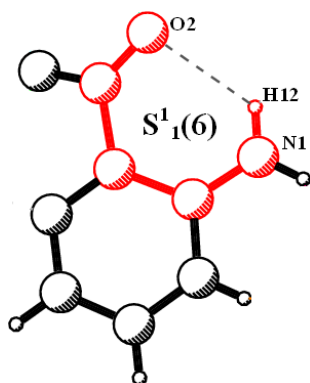


Figure II.12 : Motif de type S¹₁(6).

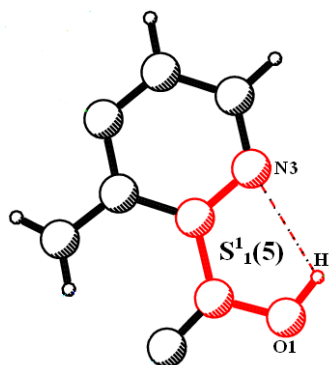


Figure II.13 : Motif de type S¹₁(5).

➤ La liaison hydrogène intermoléculaire de type N1-H12...O2 forme un motif cyclique de type $R^2_2(12)$ dans les trois composés (I), (IV) et (V) (Figure II.14) ; tandis que pour le composé (III), elle donne une chaîne finie de motif $D^1_1(2)$ (Figure II.15). Pour le composé (II), on remarque l'absence de ce type de liaison.

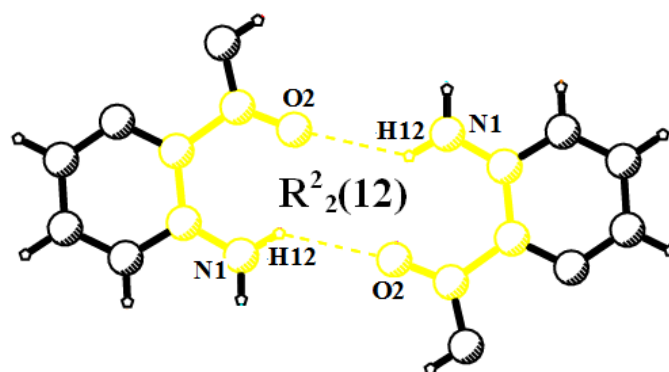


Figure II.14 : Motif de type $R^2_2(12)$ formé par la liaison N1-H12...O2 dans les composés (I), (IV) et (V).

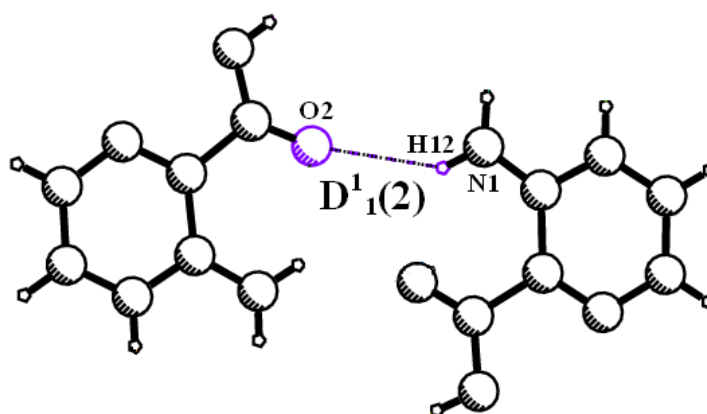


Figure II.15 : Motif de type $D^1_1(2)$ formé par la liaison N1-H12...O2 dans le composé (III).

➤ Les chaînes finies absentes dans la structure (I), sont toutes de motifs pareils $D^1_1(2)$ dans les quatre autres structures mais résultants de liaisons hydrogène différentes d'une structure à l'autre.

➤ Les chaînes infinies de motifs $C^1_1(5)$ et $C^1_1(6)$ sont observées uniquement dans le graphe unitaire du composé (I), elles résultent des deux liaisons N1H11...N3 et O1-H1...N2 rencontrées exclusivement dans ce composé (Figure II.16). Deux chaînes infinies $C^1_1(4)$ sont également repérées dans le graphe du composé (IV) mais dans ce dernier elles résultent des interactions anion-anion (O6-H6...O3 et O5-H5...O4) (Figure II.17).

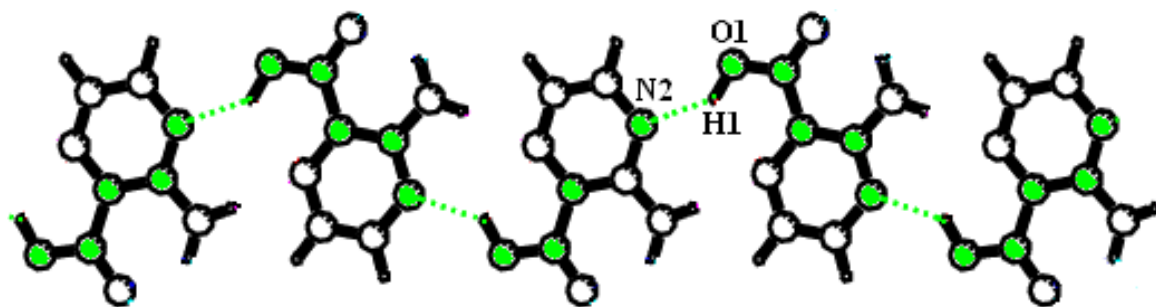


Figure II.16 : Motif de type $C^1_1(6)$.

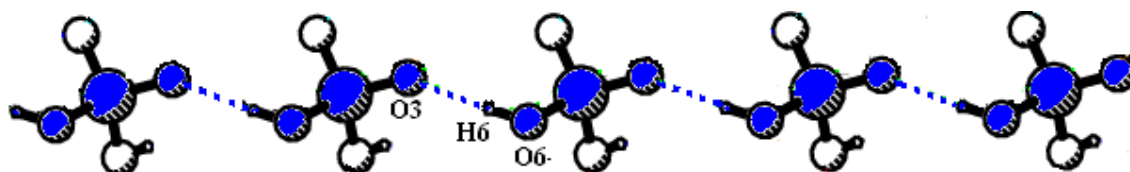


Figure II.17 : Motif de type $C^1_1(4)$.

➤ L'examen des graphes binaires construits dans les cinq structures étudiées, montre l'existence de quelques graphes qui sont communs à toutes les structures et qui résultent soit de la combinaison des mêmes liaisons ou de liaisons différentes et également de motifs qui sont spécifiques à chaque réseau de liaisons hydrogène. Dans le tableau II-12, sont consignés pour chaque type de graphe binaire ceux avec les plus petits degrés et les plus grands degrés, ainsi que les graphes basiques et les graphes complexes de structure. On note l'absence des motifs de types D et C dans les deux composés (I) et (V) respectivement.

➤ Le graphe $R^2_2(8)$, repéré dans les quatre composés (II), (III), (IV) et (V), résulte de la combinaison des deux liaisons hydrogène $N2-H2...O$ et $N1-H11...O$; l'atome d'oxygène dans le premier cas appartient au zwitterion (C) alors que pour les trois autres cas il fait partie d'un anion (Tableau I-8, II-5, II-6 et II-7, Annexe).

➤ Le graphe $C^2_2(8)$, dans le composé (I), résulte de l'assemblage entre les deux liaisons $N1-H12...O2$ et $O1-H1...N2$ formés entre deux entités organiques alors que dans le composé (IV), ce sont des interactions entre deux anions $H_2PO_4^-$ qui se joignent pour former ce type de chaînes (Figure II-18 et 19) (Tableau II-4 et II-6).

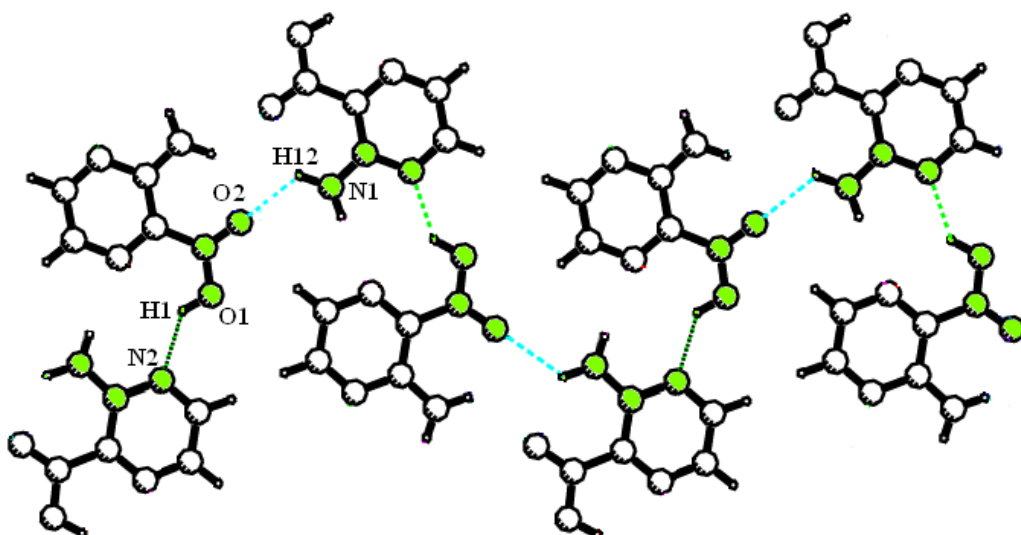


Figure II.18 : Le graphe $C_2^2(8)$ dans le composé (I).

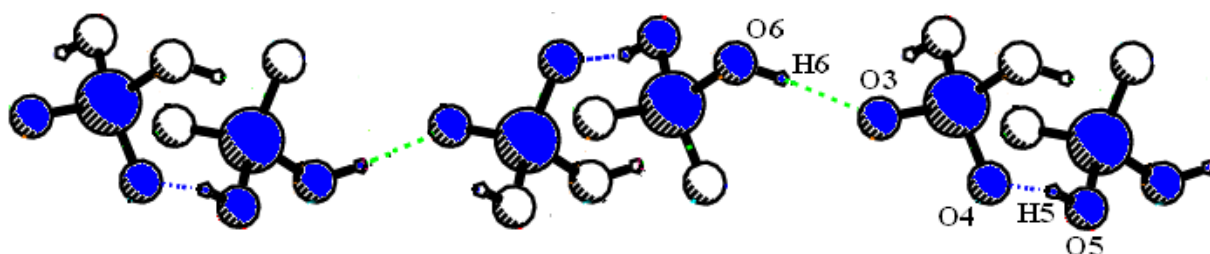


Figure II.19 : Le graphe $C_2^2(8)$ dans le composé (IV).

➤ Les deux chaînes infinies de degrés 6 ($C_2^2(6)$) sont obtenues de l'association entre deux liaisons de type sulfate-eau (O1W-H11W...O3, O1W-H12W...O4 et O2W-H22W...O5, O2W-H12W...O4) d'où leur présence uniquement dans le composé (III) (Figure II-20) (Tableau II-5).

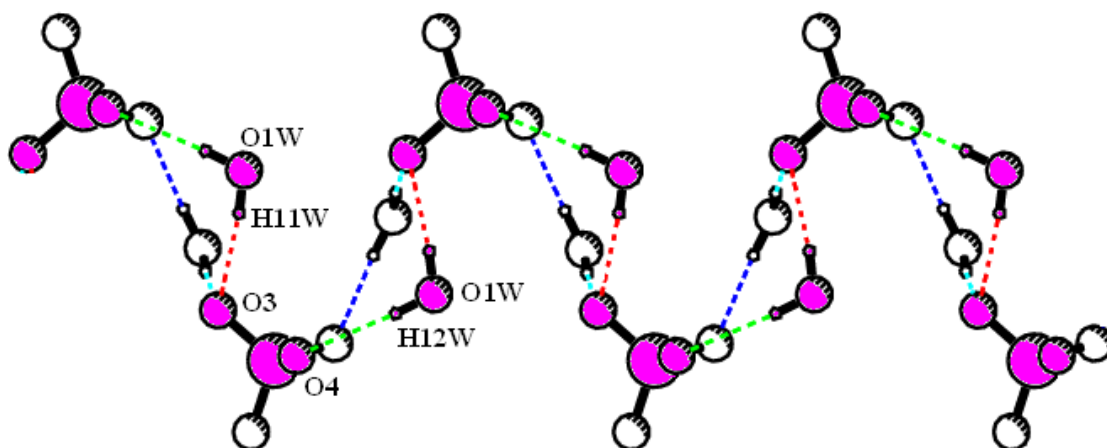


Figure II.20 : Le graphe $C_2^2(6)$ dans le composé (III).

Tableau II-12 : Exemples des graphes binaires construits dans les cinq composés.

Composé	Chaîne finie		Chaîne infinie		Cycle		Graphe basique	Graphe complexe
	min	max	min	max	min	max		
(I)	/	/	$C_2^2(7)$	$C_2^2(12)$	$R_2^2(9)$	$R_2^2(9)$	$C_2^2(7)$	$C_2^2(12)$
(II)	$D_2^1(3)$	$D_2^2(9)$	$C_2^2(10)$	$C_2^2(12)$	$R_1^2(5)$	$R_2^2(9)$	$D_2^1(3)$	$C_2^2(12)$
(III)	$D_2^1(3)$	$D_2^2(10)$	$C_2^2(6)$	$C_2^2(13)$	$R_1^2(5)$	$R_2^2(12)$	$D_2^1(3)$	$C_2^2(14)$
(IV)	$D_3^3(7)$	$D_3^3(15)$	$C_2^1(5)$	$C_2^2(10)$	$R_2^2(8)$	$R_4^4(22)$	$C_2^1(5)$	$R_4^4(22)$
(V)	$D_2^1(3)$	$D_3^3(15)$	/	/	$R_1^2(5)$	$R_4^4(18)$	$D_2^1(3)$	$R_4^4(18)$

Bibliographies :

- [1] A. J. Dobson & R. E. Gerkin, **1996**, Acta Cryst. C52, 1512-1514
- [2] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida & T. Roisnel, **2011**, Acta Cryst. E67, 677–678
- [3] F. Berrah, S. Bouacida & T. Roisnel, **2011**, Acta Cryst. E67, 1409–1410
- [4] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida & T. Roisnel, **2011**, Acta Cryst. E67, 525–526

Conclusion :

Cette étude consacrée à la synthèse, à la détermination structurale et à la comparaison des structures de quelques composés hybrides à base de dérivés pyraziniques, a permis l'obtention d'un nouveau composé « le 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium perchlorate bis(2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate) monohydrate » par réaction de l'acide 2-amino-3-carboxypyrazine et l'acide perchlorique.

L'étude structurale de ce composé par diffraction des rayons X sur monocristal et la caractérisation du réseau de liaisons hydrogène qui assure la cohésion de cet édifice en utilisant la théorie des graphes, ont mis en évidence l'originalité de cette structure.

Les entités organiques dans ce composé, présentes sous forme de cation et de zwitterions, bien que de géométries similaires présentent une conformation très flexible au niveau du groupement –COO (carboxylate ou carboxylique) avec un angle entre le plan de ce groupement et le plan moyen du cycle pyrazinique allant de 6.13(2) à 30.50(1) °.

L'examen des environnements de ces entités organiques, a montré une diversité dans le nombre et le type de voisins (anion, molécule d'eau, cation ou zwitterion) observés autour de chaque entité, ce qui affecte le nombre et la nature des liaisons hydrogène échangées entre ces entités et leurs voisins et cela malgré que ayant les mêmes atomes donneurs et accepteurs potentiels.

Les entités organiques s'arrangent dans des doubles couches bidimensionnelles caractérisées surtout par des cycles $R_8^8(32)$ dans lesquels les anions perchlorates et les molécules d'eau viennent s'insérer assurant ainsi la jonction entre ces doubles couches et permettant le développement d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Ces dernières adoptent différentes configurations telles que les configurations chélate et bifurquée ; cependant, les plus dominantes sont celles à deux et à trois centres. Ces liaisons intra et intermoléculaire, sont de types O-H...O, O-H...N, N-H...O, N-H...N et C-H...O, et sont de forces très distinctes. Le graphe unitaire de cette structure est dominé par des chaînes finies $D^1_1(2)$ ($N1= DDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDS(6)S(6)S(6)$) et les graphes basique et complexe sont respectivement $D^1_2(3)$ et $C^2_2(12)$.

La comparaison entre la structure du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium perchlorate bis(2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate) monohydrate, celle de l'acide 2-amino-

3-carboxypyrazine et celles de trois composés homologues obtenus avec les anions sulfate, dihydrogène phosphate et nitrate, a révélé que :

- La forme zwitterionique n'est observée que dans ce composé.
- La géométrie des entités organiques est quasiment la même et ne diffère que par la conformation des groupements $-\text{COO}$ (carboxylate ou carboxylique) et $-\text{NH}_2$ par rapport au plan moyen du cycle pyrazinique ; cette conformation ne change pas seulement d'une structure à l'autre mais également dans la même structure quand plusieurs entités organiques symétriquement indépendantes sont observées.
- L'environnement des entités organiques est plutôt différent si on prend en compte le nombre et le types de voisins qui les entourent, ainsi que les atomes engagés dans les liaisons hydrogène, sans oublier que ces entités ont les mêmes atomes donneurs et accepteurs éventuels.
- La géométrie tétraédrique des anions perchlorate ClO_4^- , sulfate SO_4^{2-} et dihydrogène phosphate H_2PO_4^- leur permet vraisemblablement d'établir des réseaux de liaisons hydrogène tridimensionnels alors que la géométrie plane de l'anion NO_3^- favorise l'empilement bidimensionnel.
- Les entités organiques dans l'acide 2-amino-3-carboxypyrazine et les composés formés avec ClO_4^- et SO_4^{2-} , se joignent entre elles pour former des couches purement organiques bidimensionnelles caractérisées par la présence de cycles $\text{R}_6^6(22)$, $\text{R}_8^8(32)$ et $\text{R}_6^6(26)$ respectivement. Cependant, dans les composés formés avec H_2PO_4^- et NO_3^- , les entités organiques se combinent en dimères qui sont complètement isolés les uns des autres et qui ne forment de liaisons qu'avec les anions ou les molécules d'eau d'où le développement de couches mixtes bidimensionnelles.
- Les réseaux des liaisons hydrogène rencontrés dans ces structures résultent dans leur majorité des interactions de l'entité organique avec son entourage, les autres types d'interactions c.-à-d. anion-anion et anion-eau viennent compléter la cohérence de ces réseaux.
- L'examen des graphes unitaires et binaires, montre l'existence de quelques graphes qui sont communs à toutes les structures ou à plusieurs entre elles (exemples : $\text{S}_1^1(6)$, $\text{R}_2^2(12)$, $\text{R}_2^2(8)$, $\text{C}_2^2(8)$ et $\text{C}_2^2(12)$) et qui résultent soit de la combinaison des mêmes liaisons ou de liaisons différentes et également de motifs qui sont spécifiques à chaque réseau de liaisons hydrogène (exemples : $\text{C}_1^1(5)$ et $\text{C}_1^1(6)$ dans la structure de l'acide, $\text{C}_2^2(6)$ et $\text{C}_2^2(14)$ dans la structure avec le sulfate, $\text{R}_4^4(22)$ et $\text{R}_4^4(18)$ dans les structures avec dihydrogène phosphate et le nitrate respectivement).

Annexe

Tableau I-1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement.

Données cristallographiques :	
Données cristallographiques :	
Formule chimique : $C_5H_6N_3O_2^+$, $C_5H_5N_3O_2$, ClO_4^- .	
Prismatique, incolore.	
Masse molaire : $M = 535.83$ g/mol	
Système cristallin : Triclinique	
Groupe d'espace : $P\bar{1}$	
Paramètres de maille :	
$a = 8.1332(14)$ Å	$\alpha = 95.696(9)^\circ$.
$b = 11.816(2)$ Å	$\beta = 108.148(8)^\circ$
$c = 11.850(2)$ Å	$\gamma = 102.416(8)^\circ$.
$Z=2$.	$D_x=1.711$ Mg m ⁻³ .
$V= 1039.8(3)$ Å ³ .	$F(000) = 552$
La taille du cristal : $0.46 \times 0.27 \times 0.17$ mm ³	
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre : Bruker APEXII.	
λ (Mo $K\alpha$) = 0.71073 (Å)	
T=150 K.	
$R_{int} = 0.057$	
$\mu=0.27$ mm ⁻¹	
Mode de balayage : ω .	
$\theta_{min} = 2.7^\circ - \theta_{max} = 27.5^\circ$	
$T_{min} = 0.855, T_{max} = 0.955$	
$h = -10 \rightarrow 10 \quad k = -15 \rightarrow 15 \quad l = -14 \rightarrow 15$	
réflexions mesurées : 15575	
réflexions indépendantes : 4705	
réflexions avec $I > 2\sigma(I)$: 4165	
Affinement de la structure :	
Affinement en F^2	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0397$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
$R_w(F^2) = 0.01$	$\Delta \rho_{max} = 0.39$ e.Å ⁻³
$S = 1.04$	$\Delta \rho_{min} = -0.48$ e.Å ⁻³
4705 réflexions	
332 paramètres	
Schéma de pondération : $W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0635P)^2 + 0.0605P]$	
Où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Tableau I-2: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (Å²).

	X	Y	Z	U_{iso}^*/U_{eq}
C1I	0.69001 (5)	0.36663 (3)	-0.00929 (3)	0.01747 (11)
O3	0.68759 (17)	0.43096 (11)	0.09976 (11)	0.0282 (3)
C2A	0.07122 (19)	-0.13735 (13)	0.05029 (13)	0.0142 (3)
O2	0.62112 (16)	0.24144 (10)	-0.01437 (11)	0.0248 (3)
O1A	0.32377 (15)	0.00920 (10)	0.18281 (10)	0.0214 (3)
H1A	0.4049	0.0661	0.1869	0.032*
OW	0.55592 (16)	0.19617 (10)	0.19895 (12)	0.0222 (3)
H1W	0.663 (3)	0.2094 (19)	0.254 (2)	0.033*
H2W	0.566 (3)	0.205 (2)	0.132 (2)	0.033*
O2C	0.40678 (15)	0.39784 (9)	0.29630 (10)	0.0185 (2)
N2C	0.88489 (17)	0.53957 (11)	0.58581 (12)	0.0170 (3)
H2C	0.9651	0.6013	0.588	0.02*
O1	0.57705 (18)	0.40133 (11)	-0.11220 (11)	0.0298 (3)
N3C	0.63598 (17)	0.34284 (12)	0.58168 (12)	0.0176 (3)
O1B	0.11825 (16)	-0.26089 (10)	0.61036 (11)	0.0235 (3)
C5B	0.3196 (2)	0.08607 (14)	0.75159 (14)	0.0183 (3)
H5B	0.3426	0.1123	0.833	0.022*
C5C	0.7831 (2)	0.38892 (15)	0.68069 (15)	0.0197 (3)
H5C	0.7998	0.3523	0.7478	0.024*
O4	0.86893 (17)	0.38880 (12)	-0.01070 (14)	0.0359 (3)
N1A	-0.01642 (18)	-0.16806 (12)	-0.17083 (12)	0.0212 (3)
H11A	-0.0909	-0.2062	-0.2398	0.025*
H12A	0.0748	-0.1132	-0.1671	0.025*
N2B	0.34558 (17)	0.12346 (11)	0.56691 (12)	0.0176 (3)
H2B	0.3852	0.1715	0.5257	0.021*
C1C	0.4396 (2)	0.34074 (13)	0.38055 (14)	0.0156 (3)
C4B	0.3817 (2)	0.16113 (14)	0.68530 (14)	0.0186 (3)
H4B	0.4485	0.2378	0.7214	0.022*
C2C	0.61173 (19)	0.39387 (13)	0.48635 (14)	0.0147 (3)
C3C	0.7406 (2)	0.49782 (13)	0.48389 (14)	0.0150 (3)
O2B	-0.00600 (16)	-0.22021 (10)	0.42749 (10)	0.0239 (3)
O1C	0.34056 (15)	0.24560 (10)	0.38619 (10)	0.0219 (3)
C3A	-0.04216 (19)	-0.19367 (13)	-0.07064 (14)	0.0150 (3)
N2A	-0.18714 (16)	-0.28048 (11)	-0.08043 (11)	0.0152 (3)
H2A	-0.2602	-0.3146	-0.1513	0.018*
N1C	0.72791 (18)	0.55293 (12)	0.39109 (12)	0.0199 (3)

H11C	0.8106	0.6143	0.3961	0.024*
H12C	0.6369	0.5274	0.3257	0.024*
C5A	-0.1068 (2)	-0.26064 (14)	0.12868 (14)	0.0178 (3)
H5A	-0.1291	-0.2857	0.1957	0.021*
N3B	0.22488 (17)	-0.02635 (12)	0.70059 (12)	0.0173 (3)
C1B	0.0919 (2)	-0.19231 (14)	0.53518 (14)	0.0172 (3)
O2A	0.25539 (16)	0.00695 (10)	-0.01483 (10)	0.0239 (3)
C2B	0.1914 (2)	-0.06368 (13)	0.58521 (14)	0.0156 (3)
N3A	0.03789 (17)	-0.17121 (11)	0.14528 (12)	0.0164 (3)
C1A	0.2274 (2)	-0.03376 (13)	0.06933 (14)	0.0154 (3)
C4C	0.9077 (2)	0.48821 (15)	0.68396 (15)	0.0200 (3)
H4C	1.0073	0.52	0.7532	0.024*
N1B	0.2181 (2)	-0.01866 (13)	0.39418 (13)	0.0263 (3)
H11B	0.2591	0.0311	0.3549	0.032*
H12B	0.1569	-0.0888	0.3577	0.032*
C3B	0.2491 (2)	0.01272 (14)	0.51060 (14)	0.0170 (3)
C4A	-0.2213 (2)	-0.31536 (13)	0.01601 (14)	0.0168 (3)
H4A	-0.3216	-0.376	0.0063	0.02*

Tableau I-3 : Les paramètres d'agitation thermique anisotropes (\AA^2).

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl	0.01646 (19)	0.01438 (19)	0.0198 (2)	0.00210 (14)	0.00545 (15)	0.00173 (14)
O3	0.0371 (7)	0.0237 (6)	0.0195 (6)	0.0060 (5)	0.0069 (5)	-0.0027 (5)
C2A	0.0137 (7)	0.0142 (7)	0.0136 (7)	0.0036 (6)	0.0033 (6)	0.0016 (6)
O6	0.0290 (6)	0.0143 (6)	0.0267 (7)	-0.0020 (5)	0.0092 (5)	0.0016 (5)
O1A	0.0193 (6)	0.0231 (6)	0.0145 (6)	-0.0055 (4)	0.0039 (4)	0.0011 (5)
OW	0.0196 (6)	0.0226 (6)	0.0202 (6)	-0.0005 (5)	0.0047 (5)	0.0046 (5)
O2C	0.0207 (6)	0.0158 (5)	0.0141 (5)	0.0003 (4)	0.0019 (4)	0.0031 (4)
N2C	0.0142 (6)	0.0147 (6)	0.0187 (7)	-0.0012 (5)	0.0050 (5)	0.0012 (5)
O5	0.0366 (7)	0.0292 (7)	0.0208 (6)	0.0125 (6)	0.0033 (5)	0.0057 (5)
N3C	0.0171 (6)	0.0169 (7)	0.0171 (7)	0.0018 (5)	0.0052 (5)	0.0038 (5)
O1B	0.0256 (6)	0.0160 (6)	0.0206 (6)	-0.0040 (5)	0.0023 (5)	0.0050 (5)
C5B	0.0214 (8)	0.0167 (8)	0.0134 (7)	0.0013 (6)	0.0044 (6)	0.0004 (6)
C5C	0.0184 (8)	0.0233 (8)	0.0156 (8)	0.0037 (6)	0.0036 (6)	0.0062 (6)
O4	0.0208 (6)	0.0277 (7)	0.0630 (10)	0.0046 (5)	0.0204 (7)	0.0096 (7)
N1A	0.0205 (7)	0.0232 (7)	0.0126 (7)	-0.0041 (5)	0.0026 (5)	0.0016 (5)

N2B	0.0201 (7)	0.0144 (6)	0.0180 (7)	-0.0002 (5)	0.0084 (5)	0.0058 (5)
C1C	0.0167 (7)	0.0146 (7)	0.0137 (7)	0.0004 (6)	0.0057 (6)	0.0006 (6)
C4B	0.0206 (8)	0.0136 (7)	0.0171 (8)	-0.0005 (6)	0.0045 (6)	-0.0011 (6)
C2C	0.0151 (7)	0.0126 (7)	0.0154 (7)	0.0011 (6)	0.0058 (6)	0.0015 (6)
C3C	0.0156 (7)	0.0131 (7)	0.0155 (7)	0.0017 (6)	0.0063 (6)	0.0003 (6)
O2B	0.0263 (6)	0.0210 (6)	0.0156 (6)	-0.0051 (5)	0.0031 (5)	0.0006 (5)
O1C	0.0221 (6)	0.0186 (6)	0.0165 (6)	-0.0066 (4)	0.0029 (5)	0.0036 (4)
C3A	0.0148 (7)	0.0153 (7)	0.0147 (7)	0.0046 (6)	0.0043 (6)	0.0022 (6)
N2A	0.0139 (6)	0.0154 (6)	0.0127 (6)	0.0018 (5)	0.0016 (5)	0.0007 (5)
N1C	0.0192 (7)	0.0173 (7)	0.0176 (7)	-0.0042 (5)	0.0040 (5)	0.0051 (5)
C5A	0.0190 (7)	0.0193 (8)	0.0152 (8)	0.0019 (6)	0.0080 (6)	0.0035 (6)
N3B	0.0182 (6)	0.0166 (7)	0.0153 (7)	0.0011 (5)	0.0053 (5)	0.0034 (5)
C1B	0.0157 (7)	0.0164 (8)	0.0172 (8)	-0.0014 (6)	0.0070 (6)	0.0009 (6)
O2A	0.0270 (6)	0.0226 (6)	0.0164 (6)	-0.0036 (5)	0.0056 (5)	0.0055 (5)
C2B	0.0148 (7)	0.0155 (7)	0.0142 (7)	0.0002 (6)	0.0043 (6)	0.0020 (6)
N3A	0.0170 (6)	0.0171 (7)	0.0142 (6)	0.0032 (5)	0.0053 (5)	0.0022 (5)
C1A	0.0152 (7)	0.0150 (7)	0.0143 (7)	0.0035 (6)	0.0036 (6)	0.0003 (6)
C4C	0.0173 (7)	0.0226 (8)	0.0161 (8)	0.0035 (6)	0.0025 (6)	0.0002 (6)
N1B	0.0368 (8)	0.0218 (7)	0.0159 (7)	-0.0043 (6)	0.0116 (6)	0.0017 (6)
C3B	0.0166 (7)	0.0163 (8)	0.0157 (8)	0.0008 (6)	0.0048 (6)	0.0027 (6)
C4A	0.0150 (7)	0.0149 (7)	0.0202 (8)	0.0016 (6)	0.0072 (6)	0.0029 (6)

Tableau I-4: Angle de torsion (°).

C2C—N3C—C5C—C4C	0.2 (2)	C5B—N3B—C2B—C1B	177.24 (13)
C3B—N2B—C4B—C5B	-0.1 (2)	O2B—C1B—C2B—N3B	150.06 (15)
N3B—C5B—C4B—N2B	1.2 (2)	O1B—C1B—C2B—N3B	-29.6 (2)
C5C—N3C—C2C—C3C	0.9 (2)	O2B—C1B—C2B—C3B	-31.1 (2)
C5C—N3C—C2C—C1C	-177.26 (14)	O1B—C1B—C2B—C3B	149.24 (15)
O2C—C1C—C2C—N3C	171.42 (14)	C3A—C2A—N3A—C5A	-0.3 (2)
O1C—C1C—C2C—N3C	-6.8 (2)	C1A—C2A—N3A—C5A	177.01 (13)
O2C—C1C—C2C—C3C	-6.8 (2)	C4A—C5A—N3A—C2A	-1.3 (2)
O1C—C1C—C2C—C3C	175.03 (14)	N3A—C2A—C1A—O2A	-173.93 (14)
C4C—N2C—C3C—N1C	-179.80 (14)	C3A—C2A—C1A—O2A	3.5 (2)
C4C—N2C—C3C—C2C	-0.2 (2)	N3A—C2A—C1A—O1A	3.9 (2)
N3C—C2C—C3C—N1C	178.63 (15)	C3A—C2A—C1A—O1A	-178.67 (13)
C1C—C2C—C3C—N1C	-3.3 (2)	C3C—N2C—C4C—C5C	1.3 (2)

N3C—C2C—C3C—N2C	-0.9 (2)	N3C—C5C—C4C—N2C	-1.3 (2)
C1C—C2C—C3C—N2C	177.19 (13)	C4B—N2B—C3B—N1B	179.88 (15)
N3A—C2A—C3A—N1A	-177.91 (14)	C4B—N2B—C3B—C2B	-1.7 (2)
C1A—C2A—C3A—N1A	4.8 (2)	N3B—C2B—C3B—N1B	-179.13 (16)
N3A—C2A—C3A—N2A	2.0 (2)	C1B—C2B—C3B—N1B	2.1 (2)
C1A—C2A—C3A—N2A	-175.33 (12)	N3B—C2B—C3B—N2B	2.5 (2)
N1A—C3A—N2A—C4A	177.75 (14)	C1B—C2B—C3B—N2B	-176.22 (13)
C2A—C3A—N2A—C4A	-2.1 (2)	C3A—N2A—C4A—C5A	0.7 (2)
C4B—C5B—N3B—C2B	-0.3 (2)	N3A—C5A—C4A—N2A	1.1 (2)
C5B—N3B—C2B—C3B	-1.6 (2)		

Tableau I-5: Les liaisons hydrogène du composé « APZACI ».

Liaison hydrogène	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O1A-H1A...OW	0.82	1.71	2.5258 (18)	172
OW-H1W...O1B ⁱ	0.88 (2)	1.92	2.7873 (19)	169
OW-H2W...O6	0.84 (2)	1.99	2.8176 (19)	172
OW-H1W...N3B ⁱ	0.88 (2)	2.52	3.052 (2)	115.8
N2B-H2B...O1C	0.86	1.92	2.6935 (18)	149
N1C-H11C...O2B ⁱⁱ	0.86	2.11	2.958 (2)	170
N2C-H2C...O1B ⁱⁱ	0.86	1.76	2.6156 (19)	171
N2A-H2A...O2C ⁱⁱⁱ	0.86	1.80	2.6536 (17)	175
N1A-H11A...O1C ⁱⁱⁱ	0.86	2.14	2.9340 (19)	153
N1B-H11B...O1A	0.86	2.26	2.916 (2)	133
N1B-H11B...O1C	0.86	2.44	3.087 (2)	133
N1B-H12B...O2B	0.86	2.21	2.814 (2)	127
N1A-H12A...O2A	0.86	2.09	2.7038 (19)	128
N1C-H12C...O2C	0.86	2.06	2.6734 (19)	128
N2B-H2B...N3C	0.86	2.41	3.058 (2)	132
N1B-H12B...N3A	0.86	2.41	3.035 (2)	130
N1A-H12A...N3B ^{iv}	0.86	2.44	3.152 (2)	140
C4B-H4B...O5 ^v	0.93	2.41	3.267 (2)	153
C4C-H4C...O3 ^{vi}	0.93	2.45	3.350 (2)	162
C5A-H5A...O2B	0.93	2.58	3.336 (2)	138
C5B-H5B...O6 ^v	0.93	2.48	3.145 (2)	129
C5B-H5B...O2A ^v	0.93	2.48	3.164 (2)	130

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

Tableau I-6: Comparaison entre les distances du trois entités organiques (Å).

Liaisons	Cation A	Zwitterion B	Zwitterion C
C1-O1	1.310(2)	1.263(2)	1.255(2)
C1-O2	1.211(2)	1.242(2)	1.252(2)
C1-C2	1.504(2)	1.520(2)	1.516(2)
C2-C3	1.439(2)	1.432(2)	1.442(2)
C3-N1	1.321(2)	1.321(2)	1.321(2)
C3-N2	1.352(2)	1.354(2)	1.352(2)
N2-C4	1.340(2)	1.347(2)	1.345(2)
C4-C5	1.365(2)	1.361(3)	1.364(2)
C5-N3	1.349(2)	1.354(2)	1.350(2)
N3-C2	1.317(2)	1.317(2)	1.352(2)
O1-H1	0.820(1)	/	/
N1-H11	0.860(1)	0.860(1)	0.859(1)
N1-H12	0.860(1)	0.860(1)	0.860(1)
N2-H2	0.860(1)	0.860(1)	0.860(1)
C4-H4	0.930(2)	0.930(2)	0.930(2)
C5-H5	0.930(2)	0.930(2)	0.930(2)

Tableau I-7 : Comparaison entre les angles des trois entités organiques (°).

Angles (°)	A	B	C
N1-C3-C2	125.89 (14)	124.66 (14)	124,21(15)
N2-C3-C2	115.84 (14)	115.96 (14)	115,84(14)
N1-C3-N2	118.17	119.36	118,95(14)
C4-N2-C3	122.52 (13)	122.34 (14)	122,50(14)
N3-C2-C3	121.68 (14)	121,61(13)	122,39(14)
C4-N2-H2	118.7	118,8	118,8
N3-C2-C1	118.80 (13)	117,00(14)	116,98(14)
C3-N2-H2	118.7	118,8	118,8
C3-C2-C1	119.47 (13)	121,38(14)	125,52(13)
C1-O1-H1	109.5	/	/
N3-C5-C4	121.69 (14)	120,86(14)	121,16(15)
N3-C5-H5	119.2	119,6	119,4
C4-C5-H5	119.2	119,6	119,4
C3-N1-H11	120	120	120
C2-N3-C5	119.10 (13)	119,75(13)	119,78(14)
C3-N1-H12	120	120	120
O2-C1-O1	124.13 (14)	124,84(14)	125,77(14)
H11-N1-H12	120	120	120
O2-C1-C2	121.45 (14)	118,62(14)	116,62(14)
O1-C1-C2	114.38 (13)	114,96(13)	117,59(13)
N2-C4-C5	119.01 (14)	119,43(14)	119,23(14)
N2-C4-H4	120.5	120,3	120,4
C5-C4-H4	120.3	120,3	120,4

Tableau I-8 : Le graphe binaire et les motifs unitaires (en diagonale) du composé « APZACl ».

Liaison hydrogène		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	
a	O1A-H1A...OW	D ¹ ₁₍₂₎																						
b	OW-H1W...O1B	D ² ₂₍₄₎	D ¹ ₁₍₂₎																					
c	OW-H2W...O6	D ² ₂₍₄₎	D ² ₂₍₅₎	D ¹ ₁₍₂₎																				
d	N2C-H2C...O1B		D ¹ ₂₍₃₎		D ¹ ₁₍₂₎																			
e	N1A-H11A...O1C	D ² ₂₍₉₎			D ² ₂₍₈₎	D ¹ ₁₍₂₎																		
f	N1A-H12A...O2A						S ¹ ₁₍₆₎																	
g	N2B-H2B...O1C		D ² ₂₍₈₎		C ² ₂₍₁₂₎	D ¹ ₂₍₃₎		D ¹ ₁₍₂₎																
h	N2A-H2A...O2C	D ² ₂₍₉₎			D ² ₂₍₈₎	R ² ₂₍₈₎		D ² ₂₍₅₎	D ¹ ₁₍₂₎															
i	N1C-H11C...O2B		D ² ₂₍₅₎		R ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₈₎		C ² ₂₍₁₂₎	D ² ₂₍₈₎	D ¹ ₁₍₂₎														
j	N1C-H12C...O2C										S ¹ ₁₍₆₎													
k	N1B-H11B...O1A	D ² ₂₍₄₎	D ² ₂₍₈₎		D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₈₎		D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₈₎		D ¹ ₁₍₂₎												
l	N1B-H11B...O1C		D ² ₂₍₈₎		C ² ₂₍₁₂₎	D ¹ ₂₍₃₎		R ¹ ₂₍₆₎	D ² ₂₍₅₎	C ² ₂₍₁₂₎		D ¹ ₂₍₃₎	D ¹ ₁₍₂₎											
m	N1B-H12B...O2B													S ¹ ₁₍₆₎										
n	N1A-H12A...N3B	D ² ₂₍₉₎	D ² ₂₍₆₎		D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₅₎		D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₆₎		C ² ₂₍₁₁₎	D ² ₂₍₇₎		D ¹ ₁₍₂₎									
o	N2B-H2B...N3C		D ² ₂₍₈₎		C ² ₂₍₁₁₎	D ² ₂₍₆₎		R ² ₁₍₅₎	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₁₁₎		D ² ₂₍₇₎	R ² ₂₍₉₎		D ² ₂₍₇₎	D ¹ ₁₍₂₎								
p	N1B-H12B...N3A	D ¹ ₁₍₇₎	D ² ₂₍₈₎		D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₇₎		D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₈₎		R ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₅₎		C ² ₂₍₁₀₎	D ² ₂₍₇₎	D ¹ ₁₍₂₎							
q	OW-H1W...N3B	D ² ₂₍₄₎	R ² ₁₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₆₎			D ² ₂₍₇₎		D ² ₂₍₆₎		D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₇₎		D ¹ ₂₍₃₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₇₎	D ¹ ₁₍₂₎						
r	C5B-H5B...O6		D ² ₂₍₈₎	D ¹ ₂₍₃₎	D ² ₂₍₈₎			D ² ₂₍₇₎		D ² ₂₍₈₎										D ¹ ₁₍₂₎				
s	C5B-H5B...O2A	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₈₎		D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₈₎		D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₈₎											D ¹ ₁₍₂₎			
t	C4B-H4B...O5		D ² ₂₍₉₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₉₎			D ² ₂₍₆₎													R ² ₂₍₇₎		D ¹ ₁₍₂₎	
u	C5A-H5A...O2B	D ² ₂₍₉₎	D ² ₂₍₅₎		D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₉₎		D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₇₎														D ¹ ₁₍₂₎	
v	C4C-H4C...O3			D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₉₎		D ² ₂₍₉₎	D ² ₂₍₉₎															D ¹ ₁₍₂₎

Tableau II-1: Comparaison entre les distances (Å) des entités organiques des cinq structures.

Distance (Å)	(I)	(II)			(III)		(IV)	(V)
		A	B	C	A	B		
C1-C2	1.480(2)	1.504(2)	1.520(2)	1.516(2)	1,510(4)	1,500(4)	1,4987(19)	1,5050(18)
C2-C3	1.423(2)	1.439(2)	1.432(2)	1.442(2)	1,437(4)	1,443(4)	1,442(2)	1,4420(17)
C5-C4	1.388	1.365(2)	1.361(2)	1.364(2)	1,367(2)	1,365(4)	1,370(2)	1,3663(19)
N1-C3	1.336(2)	1.312(2)	1.321(2)	1.321(2)	1,320(2)	1,315(4)	1,319(2)	1,3150(18)
C3-N2	1.354(2)	1.352(2)	1.354(2)	1.353(2)	1,349(2)	1,359(4)	1,3543(18)	1,3580(17)
N2-C4	1.319(2)	1.340(2)	1.347(2)	1.345(2)	1,344(2)	1,349(4)	1,343(2)	1,3488(18)
C5-N3	1.331(2)	1.340(2)	1.354(2)	1.350(2)	1,345(4)	1,352(4)	1,3503(2)	1,3520(17)
C2-N3	1.333(2)	1.317(2)	1.317(2)	1.314(2)	1,317(4)	1,319(4)	1,319(2)	1,3132(17)
O1-C1	1.328(2)	1.310(2)	1.263(2)	1.255(2)	1,305(4)	1,3116(4)	1,312(18)	1,2162(17)
O2-C1	1.216(2)	1.211(2)	1.242(2)	1.252(2)	1,216(4)	1,216(4)	1,2161(19)	1,3017(16)
O1-H1	0.92(3)	0.82	/	/	0,97	0,83	0,88	0,84
N1-H11	0.86(2)	0.86	0.86	0.86	0,82	0,82	0,88	0,88
N1-H12	0.96(2)	0.86	0.86	0.86	0,87	0,91	0,88	0,88
N2-H2	/	0.86	0.86	0.86	0,87	0,85	0,88	0,88
C5-H5	0.98	0.93	0.93	0.93	0,94	0,99	0,95	0,95
C4-H4	0.98	0,93	0,93	0,93	0,97	0,93	0,95	0,95

Tableau II-2: Comparaison entre les angles (°) des entités organiques des cinq structures.

Angles (°)	(I)	(II)			(III)		(IV)	(V)
		A	B	C	A	B		
N1-C3-C2	124.5(12)	125.89 (14)	124.16 (15)	125.21 (14)	125,91(3)	125,91(3)	125,0(3)	126,1(3)
N2-C3-C2	119.60(10)	115.95 (14)	115.96 (14)	115.84 (14)	115,6(3)	115,0(3)	115,26(13)	115,46(12)
N1-C3-N2	116.00(10)	118.17	119.36	118.95	119,4(3)	118,9(3)	119,16(13)	118,84(12)
C4-N2-C3	117.70(10)	122.52 (13)	122.34 (14)	122.50 (14)	122,7(3)	122,6(3)	122,68(13)	122,72(11)
N3-C2-C3	121.10(10)	121.68 (14)	121.61 (14)	121.48 (14)	121,9(3)	122,5(3)	117,96(13)	121,68(12)
C4-N2-H2	/	118.7	118.8	118.8	118	119	118,7	118,6(11)
N3-C2-C1	117.80(10)	118.80 (13)	117.00 (13)	116.98 (13)	118,54(3)	118,54(3)	117,96(13)	118,46(11)
C3-N2-H2	/	118.7	118.7	118.7	117,7	118,4	118,7	118,6
C3-C2-C1	121.10(10)	119.47 (13)	121.38 (14)	121.52 (13)	120,03(2)	119,0(2)	119,88(13)	119,83(12)
C1-O1-H1	112.0(10)	109.5	/	/	110	106	109,5	109,5
N3-C5-C4	120.60(10)	121.69 (14)	121.69 (14)	121.69 (14)	121,21(2)	121,21(2)	120,73(14)	120,89(13)
N3-C5-H5	119.7	119.2	119.6	119.4	116	118	119,6	119,6
C4-C5-H5	119.7	119.2	119.6	119.4	123	122	119,6	119,6
C3-N1-H11	115.0(10)	120	120	120	118	123	120	120
C2-N3-C5	118.30(10)	119.10 (13)	119.75 (13)	119.78 (13)	119,5(3)	119,4(3)	119,53(13)	120,09(11)
C3-N1-H12	117.0(10)	120	120	120	120	120	120	120
O2-C1-O1	119.0(2)	124.13 (14)	124.42 (14)	124.77 (14)	125,6(3)	123,7(3)	124,84(14)	125,51(12)
H11-N1-H12	126.0(10)	120	120	120	120	120	120	121,65(11)
O2-C1-C2	122.80(10)	121.45 (14)	118.62 (14)	116.59 (14)	121,5(3)	121,1(3)	122,65(14)	120
O1-C1-C2	118.20(10)	114.38 (13)	114.96 (13)	116.59 (13)	112,9(3)	115,2(3)	112,51(13)	112,82(12)
N2-C4-C5	123.70(10)	120.5 (14)	120.3 (14)	120.4 (14)	113(2)	118(3)	119,62(14)	119,16(12)
N2-C4-H4	118.6	120.5	120.3	120.4	120,3	120,3	120,2	120,4
C5-C4-H4	118.6	120.5	120.3	120.4	128	123	120,2	120,4

Tableau II-3: Comparaison entre les distances et les angles dans les quatre anions.

L'anion	Distance (Å)	Angle (°)
Perchlorate	1.42(13) – 1.45(13)	109(8) – 110(9)
sulfate	1.46(3) – 1.48(2)	108(13) – 110(14)
Dihydrogène phosphate	1.51(18) – 1.56(17)	102(10) – 111(10)
Nitrate	1.23(14) – 1.26(15)	118(10) – 121(11)

Tableau II-4: Graphes binaires et les motifs unitaires (en diagonale) du composé (I).

Liaison hydrogène	a	b	c	d	e
a O1-H1...N3	$S^1_1(5)$				
b O1-H1...N2		$C^1_1(6)$			
c N1-H12...O2			$S^1_1(6)$		
d N1-H12...O2		$C^2_2(8)$ $C^2_2(12)$		$R^2_2(12)$	
e N1-H11...N3		$R^2_2(9)$ $C^2_2(11)$		$C^2_2(11)$ $C^2_2(7)$	$C^1_1(5)$

Tableau II-5: Le graphe binaire et les motifs unitaires (en diagonale) du composé (III).

Liaison hydrogène		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	
a	O1W-H11W...O5	D ¹ ₁₍₂₎																				
b	O1W-H12W...O6	C ² ₂₍₆₎	D ¹ ₁₍₂₎																			
c	O2W-H22W...O3	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ¹ ₁₍₂₎																		
d	O2W-H12W...O6	D ² ₂₍₅₎	D ¹ ₂₍₃₎	C ² ₂₍₆₎	D ¹ ₁₍₂₎																	
e	O1A-H1A...O2W			D ² ₂₍₄₎	D ² ₂₍₄₎	D ¹ ₁₍₂₎																
f	O1B-H1B...O5	D ¹ ₂₍₃₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎		D ¹ ₁₍₂₎															
g	N2A-H2A...O1W	D ² ₂₍₄₎	D ² ₂₍₄₎			D ² ₂₍₉₎		D ¹ ₁₍₂₎														
h	N2B-H2B...O4	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎		C ² ₂₍₁₀₎		D ¹ ₁₍₂₎													
i	N1B-H11B...O3	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ¹ ₂₍₃₎	D ² ₂₍₅₎		C ² ₂₍₁₀₎		R ² ₂₍₈₎	D ¹ ₁₍₂₎												
j	N1B-H12B...O2B										S ¹ ₁₍₂₎											
k	N1B-H12B...O2A					D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₉₎	D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₅₎		D ¹ ₁₍₂₎										
l	N1A-H11A...O5	D ¹ ₂₍₃₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₉₎	D ¹ ₂₍₃₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎		D ² ₂₍₈₎	D ¹ ₁₍₂₎									
m	N1A-H12A...O2B					D ² ₂₍₉₎	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₈₎		R ² ₂₍₁₂₎	D ² ₂₍₅₎	D ¹ ₁₍₂₎								
n	N1A-H12A...O2A														S ¹ ₁₍₂₎							
o	C4B-H4B...O1A					D ² ₂₍₄₎	D ² ₂₍₁₀₎	D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₈₎		C ² ₂₍₉₎	D ² ₂₍₈₎	C ² ₂₍₁₃₎		D ¹ ₁₍₂₎						
p	C5A-H5A...O4	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₉₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₇₎	D ¹ ₂₍₃₎	D ² ₂₍₅₎		D ² ₂₍₈₎	C ² ₂₍₁₀₎	D ² ₂₍₉₎		D ² ₂₍₈₎	D ¹ ₁₍₂₎					
q	C5B-H5B...O1W	D ² ₂₍₄₎	D ² ₂₍₄₎				D ² ₂₍₉₎	D ¹ ₂₍₃₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₉₎		D ² ₂₍₉₎		D ² ₂₍₈₎		D ² ₂₍₆₎		D ¹ ₁₍₂₎				
r	C4A-H4A...O1B					D ² ₂₍₁₀₎	D ² ₂₍₄₎	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₈₎	D ² ₂₍₈₎		C ² ₂₍₁₃₎	D ² ₂₍₈₎	C ² ₂₍₉₎		C ² ₂₍₁₄₎	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₈₎	D ¹ ₁₍₂₎			
s	C4B-H4B...N3A					D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₁₀₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₇₎						R ² ₁₍₅₎	D ² ₂₍₅₎	D ² ₂₍₆₎	C ² ₂₍₁₁₎	D ¹ ₁₍₂₎		
t	C4A-H4A...N3B					D ² ₂₍₁₀₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₇₎	D ² ₂₍₈₎		C ² ₂₍₁₂₎				C ² ₂₍₁₁₎	D ² ₂₍₆₎	D ² ₂₍₅₎	R ² ₁₍₅₎	C ² ₂₍₉₎	D ¹ ₁₍₂₎	

Tableau II-6: Les graphes binaires et les motifs unitaires (en diagonale) du composé (IV).

Liaison hydrogène		a	b	c	d	e	f	g	h
a	O1-H1...O5	$D_1^1(2)$							
b	O6-H6...O3	$D_3^3(9)$	$C_1^1(4)$						
c	O5-H5...O4	$D_3^3(7)$	$C_2^2(8)$	$C_1^1(4)$					
d	N1-H11...O4	$C_2^2(10)$	$D_3^3(9)$	$D_3^2(7)$	$D_1^1(2)$				
e	N1-H12...O2					$S_1^1(2)$			
f	N1-H12...O2	$D_3^3(13)$			$D_3^3(11)$		$R_2^2(12)$		
g	N2-H2...O3	$C_2^2(10)$	$D_3^2(7)$	$D_3^3(9)$	$R_2^2(8)$		$D_3^3(13)$	$D_1^1(2)$	
h	C4-H4...O3	$R_4^4(22)$	$D_3^2(7)$	$D_3^3(9)$	$C_2^2(9)$		$D_3^3(15)$	$C_2^1(5)$	$D_1^1(2)$

Tableau II-7: Les graphes binaires et les motifs unitaires (en diagonale) du composé (V).

Liaison hydrogène		a	b	c	d	e	f	g	h	i
a	OW-HW...O1	$D_1^1(2)$								
b	OW-H2W...O3	$D_2^2(5)$	$D_1^1(2)$							
c	O1-H1...OW	$R_4^4(8)$	$D_2^2(4)$	$D_1^1(2)$						
d	OW-H1W...N3	$R_1^2(5)$	$D_2^2(5)$	$R_4^4(14)$	$D_1^1(2)$					
e	N2-H2...O4	$D_2^2(8)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(7)$	$D_1^1(2)$				
f	N1-H11...O3	$D_2^2(8)$	$D_2^1(3)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(7)$	$R_2^2(8)$	$D_1^1(2)$			
g	N1-H12...O2							$S_1^1(6)$		
h	N1-H12...O2	$D_3^3(11)$		$D_3^3(13)$	$D_3^3(11)$	$D_3^3(13)$	$D_3^3(11)$		$R_2^2(12)$	
i	C4-H4...O4	$D_2^2(9)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(10)$	$D_2^2(6)$	$R_4^2(10)$	$R_4^4(18)$	$D_3^3(15)$		$D_1^1(2)$

