

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 SNV
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Série :

N° d'ordre :

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme

DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des matériaux

NOUVEAUX COMPOSES HYBRIDES SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RX

Présentée Par : **OUAKKAF Amira**

Soutenue le : 06/07/2017

Devant la commission d'examen:

Président	B.Zouchoune	Prof	Université d'Oum El Bouaghi
Rapporteur	F.Berrah	Prof	Université d'Oum El Bouaghi
Examineurs	H.Merazig	Prof	Université de Constantine
	A.Seridi	M.C. A	Université de Guelma

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents

Mon Cher mari

Mes enfants

Mes frère et sœurs

Ma grand-mère, mes oncles et tantes

Mes amies

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux (LCATM), Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi.

Je remercie très chaleureusement Professeur F.Berrah pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, de m'avoir donné l'opportunité de découvrir la cristallographie, pour sa disponibilité au cours de ce travail, sa patience, sa rigueur, ses précieux conseils, son assistance, je la remercie pour la confiance qu'elle m'a accordée pendant toute la réalisation de cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury :

A monsieur B.Zouchoune Professeur à l'Université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de soutenance de thèse.

J'adresse mes remerciements à messieurs :

H.Merazig (Professeur à l'Université Mentouri-Constantine),

Et à monsieur A. Seridi (Maître de conférences Université 8 mai 1945 -Guelma)

D'avoir bien voulu accepter d'examiner et d'enrichir mon travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je voudrais adresser mes vifs remerciements à Monsieur Jean Claude Daran (Laboratoire de Chimie de Coordination-Toulouse) pour m'avoir accueilli à son laboratoire et pour le soutien qu'il m'a apporté.

Mes vifs remerciements à monsieur Thierry ROISNEL responsable du centre de diffractométrie X de Rennes 1 (CDIFX) pour son aide et ses précieux conseils.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale

PARTIE A : Bibliographie

Chapitre 1 : Généralités et techniques expérimentales

I- Les composés hybrides.....	1
II-La liaison hydrogène.....	1
II-1-Nature de la liaison hydrogène.....	4
II-2-Interaction dipôle-dipôle.....	5
II-1-2-Energie de la liaison.....	6
II-3-Différentes catégories de la liaison hydrogène.....	6
II-3-1-Les liaisons faible.....	7
II-3-2-Les liaisons modérées.....	7
II-3-3-Les liaisons fortes.....	7
II-4-Différentes configurations de la liaison hydrogène.....	9
II-4-1-Liaison hydrogène à trois centres.....	9
II-4-2-Liaison hydrogène chélatée.....	9
II-4-3-Liaison hydrogène bifurquée.....	10
II-4-4-Liaison hydrogène Tandem.....	10
II-4-5-Liaisons hydrogène à quatre centres.....	11
II-5-Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline (Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène).....	11
III-La surface d'Hirshfeld.....	13
III-1-Modes de représentations de la surface d'Hirshfeld.....	14
III-1-1-Propriétés des surfaces di et de.....	14
III-1-2-Propriétés des surfaces dnorm.....	14
III-1-3-Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld.....	15
IV- Étude préliminaire par diffraction des RX sur monocristal.....	17
IV- 1-Principe.....	17
IV- 2-Appareillage.....	17
IV- 3-Enregistrement des données.....	19
IV-4-Réduction des données et correction d'absorption.....	19
IV- 5-Résolution structurale.....	20
Références	
Chapitre II : Bibliographie sur les acides aminés utilisés	
I-Introduction.....	22
II-La pyridine.....	22
II-1-L'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique.....	25
II-1-1- Propriétés de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique.....	25

II-1-2-La structure cristalline de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique.....	25
II-1-3-Applications de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique.....	28
III-La pyrazine	28
III-1-L'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique	29
III-1-1-Propriétés de L'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique	29
III-1-2-La structure cristalline de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique	29
III-1-3-Complexation de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique avec les ions métalliques et les composés de cet acide avec quelques acides minéraux	30
IV-Le triazole	32
IV-1-Complexation des triazoles avec les ions métalliques	32
IV-2-L'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate	33
Références	

Partie B :Expérimentale

Introduction.....	35
-------------------	----

CHAPITRE1 : Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et analyse de la surface d'Hirshfeld du composé hybride Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

I-introduction	38
II-Partie expérimentale	38
III- Etude cristallographique	39
III-1-Enregistrement des intensités	39
III-2-Résolution et affinement de la structure	39
III-3-Description de la structure	40
III-3-1-L'unité asymétrique	40
III-3-2- La maille élémentaire	41
III-3-3-La protonation	41
III-3-4-Projections de la structure et de ses entités	42
III-3-4-a- Projection des cations organiques	43
III-3-4-b- Projection des anions sulfates.....	43
III-4-Liaison hydrogène dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.....	44
III-5-Géométries et environnements des différentes entités du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	47
III-5-1-Géométries et environnements de l'anion sulfate	47
III-5-1-a- Géométries de l'anion sulfate	47
III-5-1-b- Environnements de l'anion sulfate.....	47
III-5-2-Géométrie et environnement des cations 2-amino-3-carboxypyridinium (A) et (B)	48
III-5-2-a- Géométrie des cations 2-amino-3-carboxypyridinium (A) et (B)	48

..... III-5-2-b- Environnement des cations 2-amino-3-carboxypyridinium (A) et (B)	49
III-5-3-Environnements des molécules d'eau	50
IV-Graphe du modèle des liaisons hydrogène du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate .	51
IV-1-Graphes unitaires	51
IV-2-Graphes binaires	54
V-Analyse de la surface d'Hirshfeld.....	56
V-1-Les surfaces d'Hirshfeld de l'entité Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	56
V-2- La surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate dans le cristal du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	57
V-3- La surface d'Hirshfeld du cation (A) dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	58
V-4-La surface d'Hirshfeld du cation (B) dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate..	59
V-5-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau H ₂ O1W dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	61
V-6-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau H ₂ O2W dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	62
V-7-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau H ₂ O3W dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	63
VI-Conclusion	65
Références	

CHAPITRE 2 : Synthèses, études cristallographiques, graphes des liaisons hydrogène, analyse de la surface d'Hirshfeld et étude comparative des deux composés : Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dehydrate et 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

I-introduction	66
II-Partie expérimentale	66
III- Etude cristallographique	67
III-1-Enregistrement des intensités	67
III-2-Résolution et affinement de la structure	68
III-3-Description des structures	68
III-3-1-Les unités asymétriques	69
III-3-2- Les mailles élémentaires	69
III-3-3- La protonation	69
III-3-4-Projections des structures et de leurs entités	69
III-3-4-a- Projections des cations organiques	73
III-3-4-b- Projections des anions sulfates et nitrates	74
III-4- Liaisons hydrogène dans les deux composés (I) et (II).....	76
III-5-Géométries et environnements des différentes entités des composés (I) et (II).....	78
III-5-1-Géométries et environnements des entités anioniques sulfate et nitrate	78
III-5-1-a- Géométries des anions sulfates et nitrates	78
III-5-1-b-Environnements des anions sulfates et nitrates	79
III-5-2-Géométries et environnements des cations Amino-3-carboxypyrazin-1-ium	81
III-5-1-a-Géométries des cations des deux composés (I) et (II).....	81

III-5-2-b-Environnements des cations du composé (I).....	82
III-5-2-c-Environnement de cation du composé (II)	84
III-5-3-Environnements des molécules d'eau des deux composés (I) et (II).....	84
III-5-3-a- Environnement de la molécule d'eau O1WH2 du composé (I)	84
III-5-3-b- Environnement de la molécule d'eau O2WH2 du composé (II)	85
III-5-3-c- Environnement de la molécule d'eau du composé (II).....	86
IV-Graphes des modèles des liaisons hydrogène des composés (I) et (II)	86
IV-1-Graphes unitaires.....	86
IV-2-Graphes binaires.....	91
V-Analyses de la surface d'Hirshfeld	92
V-1-Les surfaces d'Hirshfeld de l'entité Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate et des différentes entités	92
V-1-1-La surface d'Hirshfeld de l'entité Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.....	92
V-1-2-La surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate	94
V-1-3-La surface d'Hirshfeld du cation (A) dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate	96
V-1-4-La surface d'Hirshfeld du cation (B) dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate	99
V-1-5-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau O1WH2 dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate	101
V-1-6-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau O2WH2 dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate	102
V-2-Les surfaces d'Hirshfeld de l'entité 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate et de ces entités	104
V-2-1-La surface d'Hirshfeld de l'entité 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate V-2-2-La surface d'Hirshfeld de l'anion nitrate dans le cristal du 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate	104
V-2-2-La surface d'Hirshfeld de l'anion nitrate dans le cristal du 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate	106
V-2-3-La surface d'Hirshfeld du cation dans le cristal du 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate	108
V-2-4-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau dans le cristal du 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate	110
V-3-Comparaison entre les surfaces d'Hirshfeld des deux cations du composé (I) et le cation du composé (II)	112
VI-Conclusion	113
Références	

CHAPITRE 3: Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et analyse de la surface d'Hirshfeld du composé hybride Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

I-introduction	115
II-Partie expérimentale	115

III-Etude cristallographique	116
III-1-Enregistrement des intensités	116
III-2-Résolution et affinement de la structure	116
III-3-Description de la structure	116
III-3-1-L'unité asymétrique	116
III-3-2- La maille élémentaire	117
III-3-3- La protonation	117
III-3-4-Description de l'empilement 3D	118
III-4- Liaisons hydrogène dans le composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	123
III-5-Géométries et environnements des différentes entités du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	123
III-5-1-Géométrie et environnement de l'anion sulfate.....	123
III-5-1-a-Géométrie de l'anion sulfate	123
III-5-1-b- Environnement de l'anion sulfate	124
III-5-2-Géométrie et environnement du cation 5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium	125
III-5-2-a-Géométrie du cation 5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium	125
III-5-2-b-Environnement du cation 5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium	125
III-5-3- Environnement de la molécule d'eau	126
IV-Graphe du modèle des liaisons hydrogène du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	127
IV-1-Graphe unitaire	127
IV-2-Graphe binaire.....	128
V-analyse de la surface d'Hirshfeld	130
V-1-Les surfaces d'Hirshfeld de l'entité Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	130
V-1-1-Contact de type O...H et H...O dans le composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	132
V-2- La surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	133
V-3- La surface d'Hirshfeld du cation dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	134
V-4-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau dans le cristal du composé Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium)sulfate dihydrate	137
VI-Etude comparative des anions sulfate dans les trois composés étudiés	139
VII-Conclusion	141

Références

Conclusion générale

Liste des figures

Liste des tableaux

Annexes

Résumés

Introduction générale

La cristallographie annexe plusieurs disciplines dont la chimie (composés organiques, minérales, hybrides, complexes ...), la physique (les RX, le laser, les propriétés : magnétiques, optiques, spins, ...), les mathématiques (la théorie des groupes, transformées de Fourier), la biologie (ADN, médicaments, ...), la métallurgie (les complexes,...), la géologie (minéralogie, études des gisements,...) et l'informatique (plusieurs logiciels d'affinement sont élaborés pour faciliter la tâche aux explorateurs WinGX, Sortav, Mercury, SIR ...). Consistent à étudier les cristaux à leur échelle atomique, cette science est basée sur différentes méthodes expérimentales (diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, diffraction des neutrons) pour permettre d'obtenir des informations structurales sur les composés sous forme cristalline, et plus particulièrement, l'arrangement des atomes dans l'espace ; ces informations sont d'une importance fondamentale car elles conditionnent les propriétés des matériaux qu'ils soient organiques ou inorganiques.

La diffraction des RX permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallin. Le type d'arrangement géométrique tridimensionnel (réseau) et les distances entre atomes (taille de la maille, typiquement de quelques Å) constituent une carte d'identité "unique" pour chaque composé. Lorsqu'un cristal est soumis à un faisceau de rayons X, il se produit le phénomène de diffraction ; en raison de la périodicité du cristal, les ondes diffractées s'interfèrent entre elles et ne seront constructives que dans certaines directions de l'espace comme défini par les équations de Laue.

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" ou bio-minéraux dans lesquels l'un des constituants (organique ou inorganique) a une taille de l'ordre du nanomètre (de 0,1 à une dizaine de nanomètres) sont l'objet d'un intérêt sans cesse croissant permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique (ou d'une molécule inorganique), et certaines propriétés d'un polymère (ou d'une molécule organique). Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste [1,2,3,4,5].

Ces nouveaux matériaux ont des applications qui couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'électronique du solide et l'optique.

L'étude de ces structures est complexe, cependant, la cristallographie la beaucoup simplifiée. Les techniques de diffraction par RX permettent de donner des informations structurales précises sur ces divers complexes moléculaires. Cette idée est à l'origine de nombreuses recherches sur la synthèse et l'étude des propriétés de nouveaux composés hybrides [6,7]. L'intérêt de ces composés est dû, à leur richesse en liaisons hydrogène, ce qui fait de ces complexes un potentiel important de propriétés structurales intéressantes.

Un des axes de recherche développé depuis quelques années dans notre laboratoire est consacré à la synthèse par voie humide de nouveaux composés hybrides contenant des matrices organiques, minérales et parfois des molécules d'eau à partir des acides aminés et des acides minéraux.

L'objectif de cette thèse est la synthèse de manière reproductible de nouveaux composés hybrides à base d'acides minéraux et d'acides aminés capables de former des liaisons hydrogène entre les entités du cristal. Le choix des acides minéraux «l'acide sulfurique et l'acide nitrique» a été établi sur le fait que l'acide fort laisse prévoir la libération d'un ou deux protons et par conséquent une mono ou diprotonation de l'acide aminé organique sur le site susceptible d'accepter un proton va avoir lieu. Afin de caractériser les produits obtenus et de vérifier leurs originalités, ils ont fait l'objet d'études structurales par diffraction des RX sur monocristal, cette dernière permet une bonne description des liaisons hydrogène au sein de nos nouvelles structures, ces liaisons sont responsables de la stabilité et la cohésion de ces composés semi-organique. Une description des réseaux de liaisons hydrogène symétriquement indépendante a été réalisée à l'aide de la méthode des graphes.

Une analyse de la surface d'Hirshfeld autour des entités synthétisées ou autour de chaque entité séparément a été élaborée afin d'étudier l'ensemble des interactions intermoléculaires entre les entités constitutives de chacun de ces composés.

Ce manuscrit se divise en deux parties principales :

➤ La première partie comprend deux chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons présenté quelques notions sur les liaisons hydrogènes, leur origine, leurs différentes catégories et la méthode de construction du

graphe du modèle de ce type de liaisons. Une recherche bibliographique sur les applications de la surface d'Hirshfeld a été menée dans ce chapitre. Il est consacré aussi à la diffraction des RX sur monocristaux, au traitement et à l'analyse des données expérimentales. Un soin particulier est apporté à l'étape de l'affinement cristallographique basé sur la comparaison des facteurs de structure observés et calculés.

Le deuxième chapitre de cette première partie consiste à la description des structures des acides aminés utilisés : l'acide 2-amino-pyridine-3-carboxylique, l'acide 3-amino-pyrazine 2- carboxylique et l'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3carboxylique hydrate.

➤ La deuxième partie est divisée en trois chapitres qui traitent la synthèse des quatre composés hybrides à base de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et de trois acides aminés. La caractérisation par diffraction des RX sur monocristal, ainsi que l'étude des liaisons hydrogène des quatre nouvelles structures a été effectuée explicitement par la méthode des graphes. Les interactions intermoléculaires présentes autour des surfaces d'Hirshfeld ont été aussi étudiées en utilisant l'outil CrystalExplorer [8,9]:

Chapitre 1: étudie le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate [10].

Chapitre 02: est consacré à l'étude structurale et comparative des deux composés qui partagent le même acide aminé Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dehydrate [11] et 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate [12].

Chapitre 03: décrit le composé Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dehydrate [13]; une autre étude comparative a été menée entre les trois composés qui contiennent le même acide minéral (SO_4^{2-}).

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Les résultats des analyses expérimentales des composés synthétisés sont rassemblés dans trois ANNEXES.

Ce travail a fait l'objet de quatre publications internationales (*Acta crystallographica* E 2011).

Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate (Berrah, F; et al) [10].

Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dehydrate (Berrah, F; et al) [11].

2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate (Berrah, F; et al) [12].

Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium)sulfate dehydrate (Ouakkaf, A; et al) [13].

Références

- [1] A. Mazeaud, Y. Dromzee and R. Thouvenot, *Inorg.Chem*, 2000, 39, 6152-6158.
- [2] V. Soghomonian, Q. Chem, R. C. Haushalter and J. Zubieta, *Angew. Chem*, 1995, 107, 229-232.
- [3] C. R. Mayer, P. Herson and R. Thouvenot, *Inorg. Chem*, 1999, 38, 4159-4163.
- [4] R. K. O. Siegel, E. Freisinger, S. Metzger and B. Lippert, *J.Am. Chem. Soc*, 1998, 120, 12000-12007.
- [5] L. J. Baker, G. A. Bowmaker, P. C. Healy, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Chem.Soc.Dalton tras*, 1992, 989-998.
- [6] C. R. Kagan, D. B. Mitzi and C. D. Dimitrakopoulos, *Science*, 1999, 286, 945-947.
- [7] C. L Hill, *Chem. Rev*, 1998, 98, 1-2.
- [8] J. JMcKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell, *Acta Cryst*, 2004, B60, 627-668.
- [9] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *Chem. Commun*, 2007, 3814-3816.
- [10] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 953-954.
- [11] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst. B74*, 2011, E67, 677-678.
- [12] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 525-526.
- [13] A. Ouakkaf, F. Berrah, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 1171-1172.

Partie A

Bibliographie

CHAPITRE 1

Généralités et techniques expérimentales

I- LES COMPOSES HYBRIDES

Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire grâce à leur richesse en liaisons hydrogène qui dominent la formation des structures secondaires des protéines [1].

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique et d'un polymère. Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste. Les applications de ces matériaux "nouveaux" couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique du solide [2,3]. Sanchez définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et d'une phase inorganique, dans laquelle au moins l'une de ces phases a une dimension comprise entre un dixième et centaine de nanomètres [4].

L'utilisation du terme hybride est intrinsèquement plus précise que celle de «nanocomposite», et permet d'apprécier le mode d'interaction entre la phase organique et la phase inorganique c'est pourquoi nous employons cette terminologie.

II-LA LIAISON HYDROGENE

La liaison hydrogène (ou liaison par pont hydrogène), est d'une grande importance en chimie et biochimie. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques dont elle assure la stabilité.

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité définie par Pauling, de D relativement à H dans la liaison covalente

D-H est de telle sorte que l'électron de H est déplacé vers D de façon à ce que l'atome d'hydrogène soit partiellement chargé. Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons π polarisables (Figure 1) [5].

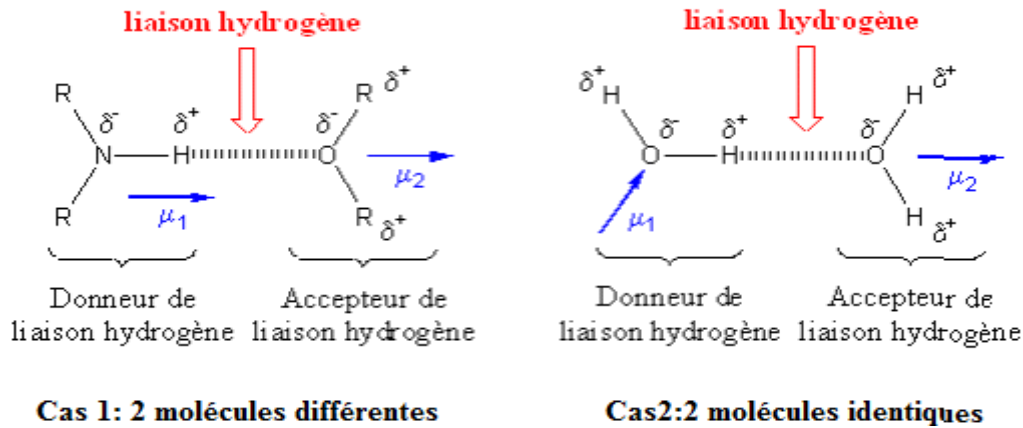


Figure 1-La liaison par pont hydrogène.

Remarques :

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

Dans certains cas particuliers, le groupe C-H peut se comporter comme donneur de liaisons hydrogène. Cependant, les liaisons hydrogène impliquant ces atomes sont souvent très faibles [6].

La liaison hydrogène à trois propriétés :

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

complémentaires de chaque brin (Figure 2), tout cela vaut quelque fois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie», tout comme l'eau est la « molécule de la vie » [7,8].

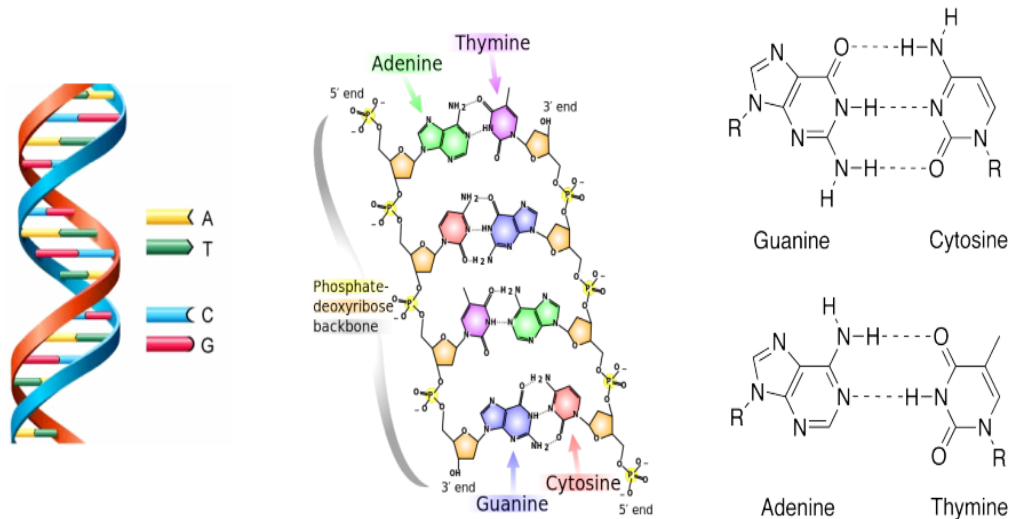


Figure 2- Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN.

- Les liaisons hydrogène selon Pauling, peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer en fonction de la température. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène, souplesse et possibilité d'évoluer, ce que ne peuvent faire les liaisons covalentes qui sont trop énergétiques et donc complètement rigides aux mêmes températures. Cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques [5].
- Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux. Sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. On soupçonne que ce sont les molécules d'eau qui permettent ces transferts d'ions H^+ en établissant certaines liaisons hydrogène spécifiques, en d'autres termes qu'elles donnent le feu vert pour que des molécules telles que les protéines puissent réagir. C'est peut-être là leur rôle fondamental, et ce serait grâce à cela que la vie est née dans l'eau et s'y poursuit! [9].

II-1-Nature de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote (électronégativité : $\chi = 3$), l'oxygène ($\chi = 3,5$) et le fluor ($\chi = 4$), et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur.

La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes (Figure 3) [10,11,12].

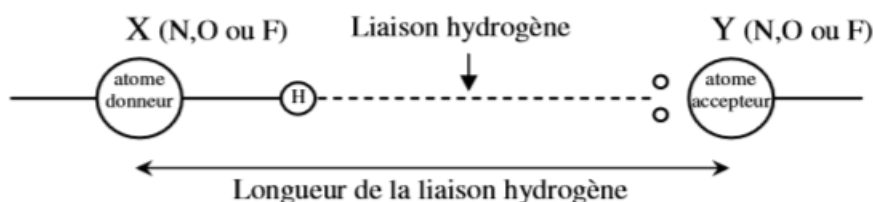


Figure 3- Représentation schématique de la liaison hydrogène.

Les liaisons hydrogène intramoléculaires ont été reconnues par Sidgwick et Callow, elles peuvent être formées entre des groupements donneurs et des groupements accepteurs de la même molécule quand la configuration moléculaire et la conformation les ramènent en position d'une liaison hydrogène. La distance A-H...B est très courte, c'est-à-dire O...O < 2.5 Å et l'interaction N...N < 2.6 Å. Les liaisons hydrogène intramoléculaires peuvent avoir lieu dans les trois phases, mais elles sont rarement observées dans les solvants polaires et dans les cristaux, où elles sont en compétition avec les liaisons hydrogène intermoléculaires, et très souvent, c'est les liaisons intermoléculaires qui prédominent. Les carbohydrates sont les meilleurs composés présentant des liaisons hydrogène intramoléculaires, ils sont riches en groupements hydroxyle liés à deux atomes de carbones adjacents (vicinale **I**), alternés par atome de carbone (syndiaxiale **II**) ou cycle croisé (**III**) (Figure 4) [13].

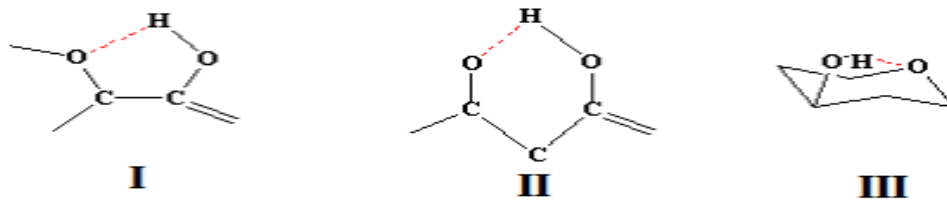


Figure 4- Liaisons hydrogène intramoléculaires dans les carbohydrates.

II-1-1-Interaction dipôle-dipôle

La liaison hydrogène est modélisée par une interaction de type dipôle-dipôle (figure 5), comme c'est le cas pour les liaisons de Van der Waals. L'atome donneur X (N,O ou F) fortement électronégatif et la tendance qu'a l'hydrogène de se polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur. Le noyau d'hydrogène et l'atome X forme alors un moment dipolaire fort. L'atome accepteur Y porteur d'un doublet non liant (polarisabilité très forte), est polarisé par le champ créé par le dipôle précédent.

L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome Y pourra s'approcher de X-H. Cela est facilité par la petite taille de H et par une dimension modeste de X et de Y (ligne n=2 du tableau périodique des éléments). L'hydrogène reste donc lié de façon covalente à l'atome électronégatif d'origine, et sa distance à l'autre atome est réellement supérieure [10,11,12].

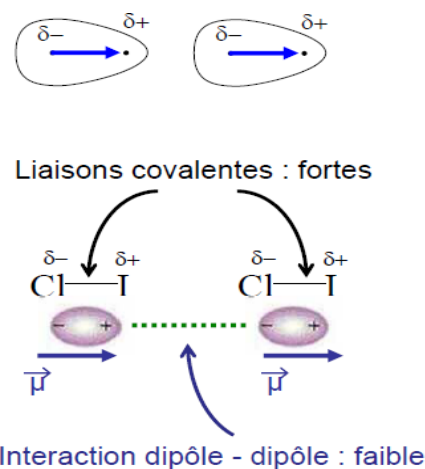


Figure 5- Interaction de type dipôle-dipôle.

II-1-2-Energie de la liaison

L'énergie de liaison compte quatre contributions attractives et une contribution répulsive. La contribution attractive majoritaire (pour au moins 2/3 de l'énergie de liaison) est électrostatique et correspond à l'interaction coulombienne entraînant les dipôles de molécules voisines à s'aligner selon le principe d'énergie minimale. Les autres sont dues, à la polarisation d'une molécule sous l'influence du champ créé par sa voisine, au transfert de charge due à la délocalisation intermoléculaire des électrons, et à la corrélation de phase entre les déplacements instantanés des électrons qui stabilise la liaison. La contribution répulsive est une conséquence du principe d'exclusion.

L'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kiloJoules par mole, alors qu'une liaison de Van der Waals a une énergie entre 1 et 4 kJ/mol, pour plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène est d'environ 22,5 kJ/mol pour un dimère d'eau. Cette énergie de liaison hydrogène est de l'ordre de celles mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (300 K), ce qui explique son rôle essentiel dans les processus biologiques dont la réactivité est souvent conditionnée par l'évolution dynamique du réseau de liaisons hydrogène [10,11].

II-3-Différentes catégories de la liaison hydrogène

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals [14].

Desiraju et Steiner, ont classé les liaisons hydrogène en termes de leurs propriétés physico-chimiques et suivant les valeurs des trois variables en en trois catégories: faibles, modérées et fortes [15] (tableau 1) :

- ✓ la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H.

- ✓ la longueur de l'interaction H...A.
- ✓ l'angle D-H...A.

Plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grande et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit [16].

II-3-1-Les liaisons faibles :

L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H. Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont observés dans les phases gazeuses qui ont une énergie d'environ 3Kcal/Mole. Dans certains cas l'atome accepteur participe avec des électrons π comme dans un cycle aromatique [15].

II-3-2-Les liaisons modérées:

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogène normales [15].

II-3-3-Les liaisons fortes:

Ces liaisons sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Les liaisons hydrogène fortes sont aussi formées quand la conformation de la molécule est telle, qu'elle force les groupes donneurs et les groupes accepteurs neutres à se lier par le biais d'un atome d'hydrogène. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes forcées. Elles sont presque linéaires avec un seul accepteur, alors que les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs [15].

Tableau 1-Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles :

	Liaison forte	Liaison modérée	Liaison faible
Type d'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances H...A (Å) D...A (Å) D-H...A (°)	D-H \approx H...A 1.2-1.5 2.2-2.5 175-180	D-H < H...A 1.5-2.2 2.5-3.2 130-180	D-H \ll H...A 2.2-3.2 3.2-4.0 90-150
Energie de la liaison (kcal.mol ⁻¹) [Emsley, 1980]	14-40	4-15	<4
RMN H ¹ ppm	14-22	<14	
Exemples	- Dimères en phase gazeuse d'acides forts ou de bases fortes. -Complexes d'acide fluorhydrique.	- Acides. - Alcools. - Phénols - Hydrates. -Toutes les molécules biologiques	- Dimères en phase gazeuse d'acides faibles ou de bases faibles. - Liaisons type C-H...O/N. - Liaisons type O/N-H... π

II-4-Différentes configurations de la liaison hydrogène

Dans les structures cristallines, l'empilement des molécules dépend de la forme et des différents types d'interactions présentes y compris les liaisons hydrogène. On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs attachements en cinq catégories :

II-4-1-Liaison hydrogène à trois centres

On dit des liaisons hydrogène moyennes comme étant tri-centrées ou à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes: une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Du fait que ce sont des forces attractives, l'hydrogène devrait être proche du plan de D, A et A' dans ce cas la somme des angles est proche de 360° ($\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où $r_1 \neq r_2$ (Figure 6) [17].

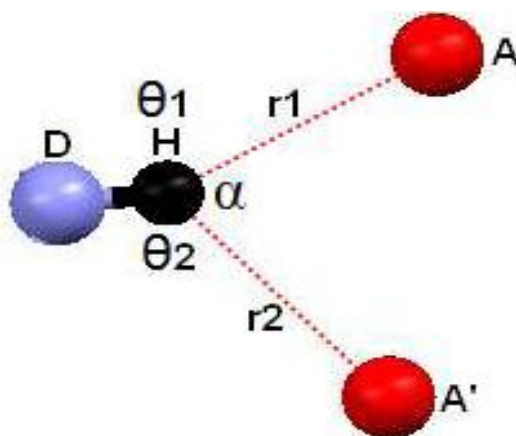


Figure 6-Liaison hydrogène à trois centres.

II-4-2-Liaison hydrogène chélatée

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

(Figure 7a), la (Figure 7b) présente aussi une liaison hydrogène chélatée, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres [17].

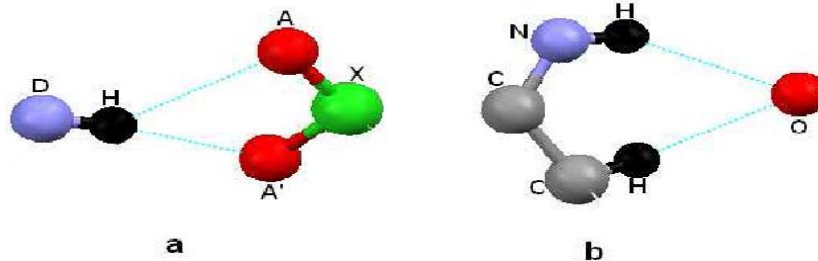


Figure 7-Liaison hydrogène chélatée.

II-4-3-Liaison hydrogène bifurquée

Les liaisons hydrogène à trois centres sont aussi dites «bifurquées» (bifurcated). Cette description a été utilisée pour la première fois dans la structure de α -glycine par Albercht et Corey [18]. La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée, ou ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de 50° (Figure 8)[19].



Figure 8-Liaison hydrogène bifurquée.

II-4-4-Liaison hydrogène Tandem

La liaison hydrogène tandem est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés. Quand l'atome d'hydrogène est désordonné, elle est dite liaison hydrogène tandem (Figure 9) [20].

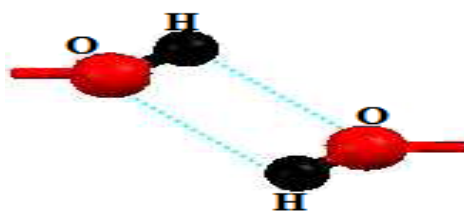


Figure 9-Liaison hydrogène Tandem.

II-4-5-Liaisons hydrogène à quatre centres

Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs), dans lesquelles il y'a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structures cristallines (<5%). Elles sont présentes quand tous les angles D-H...A sont supérieurs à 90° [21]. Et que l'interaction H...A est plus longue que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres. Dans certains cas cette interaction n'est pas considérée comme une liaison hydrogène (Figure 10).

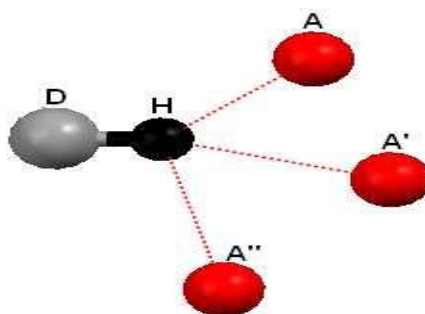


Figure 10-Liaison d'hydrogène à quatre centres.

II-5-Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline (Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène)

Le besoin d'une méthode systématique pour l'établissement du modèle de liaisons hydrogène (connectivité) a poussé Etter à proposer une méthode de construction d'un graphe de liaisons hydrogène[22].

La méthode a été développée et bien décrite par Etter, Mac Donald et Bernstein [23] puis par Etter en 1991 [24], Bernstein en 1991 [25], et Bernstein et ses collaborateurs en 1995 [26], en étudiant de nombreuses structures. Actuellement cette notation est en voie de devenir une nomenclature universelle pour les chimistes travaillant sur des structures basées sur des liaisons hydrogène.

Un graphe est une organisation des différentes liaisons hydrogène présentes dans le composé. Les modèles de liaison hydrogène sont désigné par quatre notations spécifiques ont été proposées par Bernstein et Etter [27].

C : pour les chaînes infinies.

D : pour les complexes ou chaînes finies.

R : pour les cycles.

S : pour les liaisons hydrogène intramoléculaires.

Le modèle de liaison hydrogène dépend du nombre de donneurs (noté d) de la liaison hydrogène, du nombre d'accepteur (noté a) de la liaison hydrogène et du nombre d'atomes participant dans la liaison (noté n appelé degré par Etter [28]).

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

Sur la base de ces travaux et du fait que Bernstein [29], n'utilisa pas la notion de symétrie dans sa notation, Grell et ses collaborateurs [30], complétèrent cette dernière en introduisant une notation supplémentaire qu'ils ont appelée «Graphe qualitatif ».

Cette notation est particulièrement utile pour comparer les réseaux de liaisons hydrogène de différentes structures cristallines (structures polymorphe), une famille de molécules semblables ou des molécules contenant les même liaisons hydrogène de groupements fonctionnels.

Pour faciliter cette comparaison, Grell et ces collaborateurs [30] proposent de minimiser la taille de la structure, en remplaçant une molécule par un point, de ce fait, la molécule peut être donneur ou accepteur de liaison hydrogène, et la liaison hydrogène est représentée par une flèche montrant la direction de la liaison hydrogène (\rightarrow et \leftarrow).

III-LA SURFACE D'HIRSHFELD

Au cours des dernières années, une nouvelle façon d'explorer les modes d'emballage et les interactions intermoléculaires dans les cristaux est décrite, en utilisant des surfaces d'Hirshfeld pour partitionner l'espace cristallin [31]. Cette méthode basée sur le schéma de partition d'Hirshfeld divise la distribution des électrons d'un cristal en fragments moléculaires, ainsi que les vides intermoléculaires de faible densité électronique [32].

Les surfaces en trois dimensions d'Hirshfeld et les cartes d'empreintes digitales 2D sont spécifiques pour les molécules construisant l'unité asymétrique du composé étudié. Les surfaces d'Hirshfeld donnent une image en trois dimensions des interactions intermoléculaires dans un cristal en utilisant l'outil CrystalExplorer [33].

En définissant $\rho_A(\mathbf{r})$ comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la surface d'Hirshfeld résulte d'une fonction de distribution $W(\mathbf{r})$ définie par l'équation suivante :

$$W(\mathbf{r}) = \frac{\rho \text{ promolécule}(\mathbf{r})}{\rho \text{ procrystal}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r})[\text{Ae molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r})[\text{Ae cristal}]}$$

La surface d'Hirshfeld, entourant une molécule, divise le cristal en régions où la distribution électronique d'une somme d'atomes sphériques pour la molécule (la promolécule) domine la somme correspondante sur le cristal (le procrystal) [34], c'est définie lorsque $w(\mathbf{r}) \geq 0.5$. Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique [35]. Ces surfaces moléculaires d'Hirshfeld reflètent les interactions intermoléculaires d'une manière nouvelle et visuelle, offrant une image précédemment invisible de la forme moléculaire dans un environnement cristallin.

III-1-Modes de représentations de la surface d'Hirshfeld

III-1-1-Propriétés des surfaces d_i et d_e

Le terme d_e correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur de cette surface. Quant à lui, le terme d_i correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface. Lorsque le d_e est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal.

III-1-2-Propriétés des surfaces d_{norm} .

Est une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette façon de dépeindre la surface est nommée d_{norm} [36]. Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des d_e et d_i en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression. Le d_{norm} est donné par l'équation suivante:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié. Tel qu'illustré à la (Figure 11), ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc. En considérant des interactions intermoléculaires,

- les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs.
- Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considérés.

- La couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins.

De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupe d'atomes) situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces atomes. La situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui est à la limite de la somme des rayons de van der Waals. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux [35].

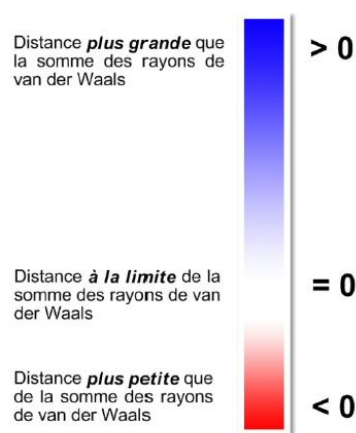


Figure 11-Gradient de couleur employé pour couvrir les surfaces d'Hirshfeld d'un cristal.

III-1-3-Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld

Une cartographie bidimensionnelle complémentaire est également présentée, qui résume quantitativement les types de contacts intermoléculaires vécus par les molécules dans le cristal appelée : l'empreinte 2D des surfaces d'Hirshfeld constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire [34]. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples (d_i , d_o) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements. Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions moléculaires dans le cristal [37].

À chaque point de la surface d'Hirshfeld est associée une valeur de d_i et d_e . Un graphique à deux dimensions est obtenu en rapportant tous les points correspondant à une paire unique (d_i , d_e). La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique. Par défaut, les points sont de couleur bleue. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ceux-ci.

Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse. Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes.

Cela permet de mettre en évidence des interactions non covalentes de type C-H... π , halogène...halogène, C-halogène...H et empilement π ayant lieu dans les arrangements étudiés [35].

Lors de l'étude de ce type de graphique, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de d_i et d_e avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire (d_i , d_e), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point. Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués. Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié. Ce critère est exprimé par l'équation ci-dessous [35].

$$d_i + d_e \leq r_i^{\text{vdw}} + r_e^{\text{vdw}}$$

IV- Étude préliminaire par diffraction des RX sur monocristal

IV- 1-Principe

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative et qualitatives des différentes formes cristallines présentes dans un solide. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

L'étude préliminaire consiste à déterminer par diffraction des RX non seulement les paramètres de maille, le groupe de Laue et le mode de réseau des cristaux étudiés, mais aussi leur qualité cristalline. Pour cela, on centre le cristal dans le faisceau de RX perpendiculairement à celui-ci [38].

IV- 2-Appareillage

Les études par DRX sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre quatre cercles automatique Kappa CCD (Charge Coupled Device) équipé d'une caméra CCD (Figure 12). Le rayonnement $K\alpha$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.

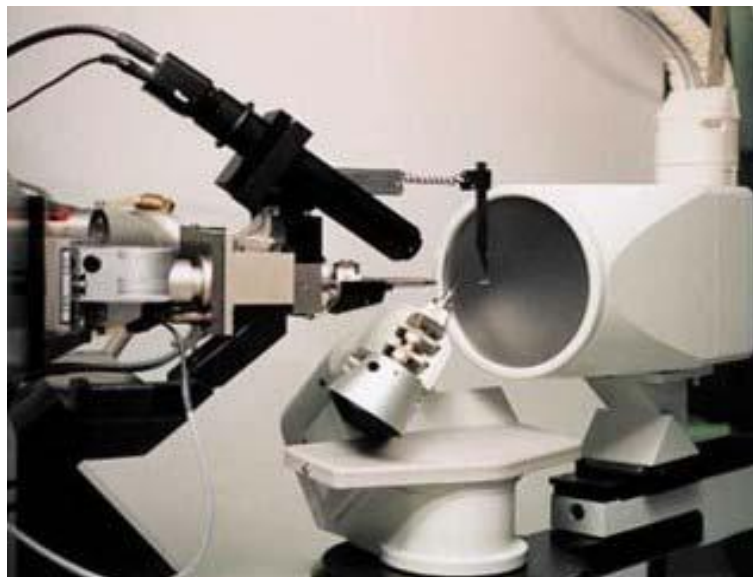


Figure 12-Diffractomètre à quatre cercles Kappa CCD.

Cet appareil de géométrie Kappa est caractérisé par les quatre éléments :

- 1-Une source des rayons X,
- 2-Un monochromateur à lame de graphite,
- 3-Un goniomètre permettant la rotation du cristal autour des trois axes et le positionnement des plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur),
- 4-Un détecteur bidimensionnel de type CCD dont la grande sensibilité permet de mesurer la diffraction des cristaux de petite dimension ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$) ou possédant un faible pouvoir diffractant.

Différents paramètres sont à prendre en considération lors de l'enregistrement des données :

- La distance cristal-détecteur qui gouverne la résolution maximale enregistrable. Il faut utiliser au maximum toute la gamme dynamique du détecteur tout en permettant d'enregistrer les taches de diffraction les plus éloignées du centre du détecteur.
- L'angle de rotation total est l'angle entre le premier et le dernier cliché de diffraction et dépend de la géométrie du cristal (groupe d'espace et paramètre de maille). Il détermine la complétude d'un jeu de donnée (c'est-à-dire le nombre de réflexions observées par rapport au nombre de réflexions théoriquement observables).
- L'angle d'oscillation est l'angle de rotation durant lequel est enregistré un cliché de diffraction. Typiquement cet angle d'oscillation est de 1° .
- Le temps d'exposition régit l'intensité des taches de diffraction, plus le temps d'exposition est long, plus les taches seront intenses. Cependant, les rayons X entraînent des dégradations radiatives sur le cristal pouvant diminuer drastiquement la limite de diffraction voire conduire à une perte complète de diffraction du cristal avant la fin de l'enregistrement. Il est donc important de trouver un compromis entre intensité et qualité de diffraction sur l'ensemble du jeu de données.

Les dégâts d'irradiation dus à l'impact du faisceau de rayons X sur le cristal (production de radicaux libres, échauffement du cristal) peuvent être limités en refroidissant le cristal à une température proche de 100 K lors de l'enregistrement des données. Cependant, ceci nécessite de cryoprotéger le cristal au préalable. Ceci se fait le plus souvent par trempage dans un agent cryoprotectant (éthylène glycol, glycérol, sucre, ...) qui limitera l'apparition de cristaux de glace et donc l'apparition d'anneaux sur les clichés de diffraction dus à la diffraction des rayons X par les cristaux de glace ainsi formés [39].

IV- 3-Enregistrement des données

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un bon cristal, de faible mosaïcité, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible.

L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrements des données. Ensuite en lance les mesures.

Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD, et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

IV-4-Réduction des données et correction d'absorption

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT[40]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été réalisées ensuite à l'aide de programme SCALEPACK [41] et le programme DENZO [42] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction.

Le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), Les écarts-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

Lors de l'intégration de réflexions, une correction de polarisation a été appliquée.

IV- 5-Résolution structurale

Les composés synthétisés ont été résolus par les méthodes directes à l'aide du programme SIR 2002 [43,39]. L'affinement a été traité par le programme SHELXL 97 [44] qui ajuste les carrés des facteurs F_{hkl} par la méthode des moindres carrés ; Le critère d'un "bon affinement" est basé sur la valeur des deux facteurs d'accord ou de reliabilité pondéré (R_w) et non pondéré (R), qui doivent être les plus petits possibles :

$$R_w = \left\{ \frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w (F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

$$R = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|}$$

Facteur statistique de confiance S (Good Of Fitness) qui doit être proche à 1.

$$G.O.F = S = \left\{ \frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{(Nobs - Nvar)} \right\}^{1/2}$$

Ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface WinGX [45].

La figure (13) représente l'organigramme général de la détermination structurale par les programmes de WingX.

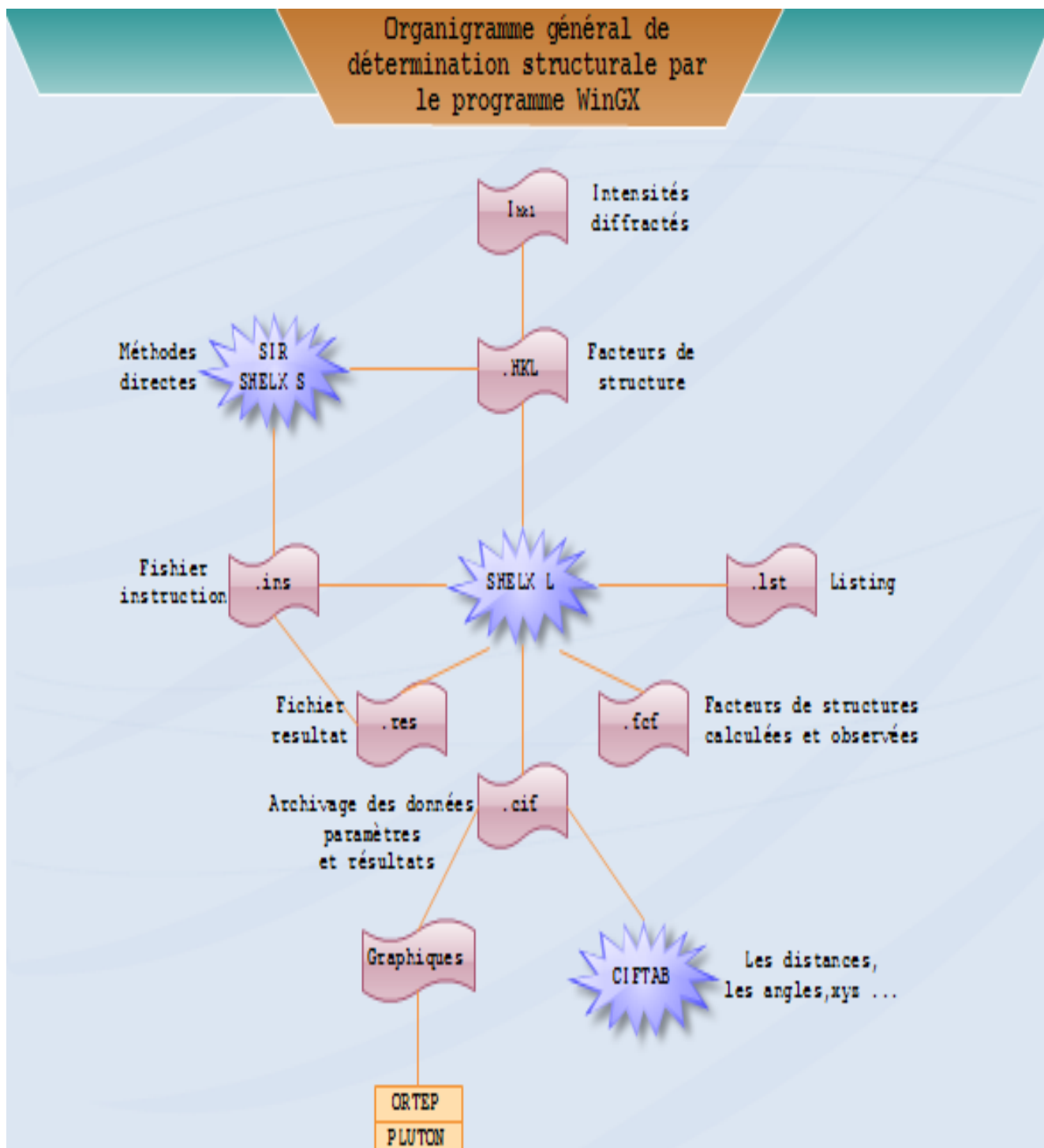


Figure 13-Organigramme général de détermination structurale par le programme WinGX.

Références

- [1] G. A. Jeffrey and W. Saenger, Springer-Verlag, 1991, 569.
- [2] C. R. Kagan, D. B. Mitzi and C. D. Dimitrakopoulos, Sciencedirect, 1999, 945-947.
- [3] C. L. Hill, Chem. Rev, 1998, 98, 7.
- [4] C. Sanchez and t. RiboF, New J. Chem, 1994, 18, 1007-1047.
- [5] L. Pauling, The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca : NY, 1939, 29,2-3,.
- [6] <http://chimge.unil.ch/En/inter/11120.htm>.
- [7] J. K. Myers and C. N. Pace, Biophys Journal, 1996, 71, 2033-2039.
- [8] I. Paquin, D. Thoraval, A. Arpin and A. Lachapelle, chimie organique 2, canada, 2013.
- [9] L. Pauling, .J.Am.Chem.Soc, 1931,57, 1367-1400.
- [10] A. Buckingham and D. Hadži , Theoretical j, 1997, 12.
- [11] A. Gerschel, Liaisons intermoléculaires, CNRS Editions, 1995.
- [12] C. K. Mathews, K. E. Van Holde and K. G. Ahern, 3ème ed, 2001.
- [13] N. V. Sidgwick and C. Rekty, J Chem Soc ,1924, 125, 527-538.
- [14] G. R. Desiraju, Acc. Chem. Res, 2002, 35, 565-573.
- [15] G. R. Desiraju and T. Steiner, University Press. Oxford, 1999, 13.
- [16] L. Pauling, Cornell University Press, Ithaca, 1939, 29.
- [17] E. M. Arnett and E. J. Mitchell, Hydrogen bonding VI, 1971, 93, 4052-4053.
- [18] M. H. Jamvüz and D. Jan, J Molec Struct, 1993, 293, 143- 146.
- [19] M. E. Balis, American Elsevier, New York, 1968.
- [20] C. N. Pace, B. A. Shirley, M. Nutt and K. Gajiwala, FASEB J, 1996, 10, 75-83.
- [21] G. R. Desiraju and T. Steiner, Oxford University Pres, 1997, 13.
- [22] M. C. Etter, Chem. Res, 1990, 23, 120-126.
- [23] M. C. Etter, M. J. C and J. Bernstein, Acta Cryst, 1990, B46, 256-262.
- [24] M. C. Etter, Phys J. Chem, 1991, 95, 4610.
- [25] J. Bernstein, Acta Cryst, 1991, B74, 1004-1010.
- [26] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni and N. L. Chang Angew, Chem Ind, 1995, 34, 1555-1573.
- [27] A. Bernstein, M. Etter and L. Leiserowitz, VCH : Weinheim, 1994, 2, 431-507.
- [28] M. C. Etter, Accts. Chem. Res, 1990, 23, 120-126.
- [29] J. Bernstein, Acta Cryst, 1991, B74, 1004-1010.
- [30] J. Grell, J. Bernstein and G. Tinhofer, Acta Cryst, 1999, B55, 1030-1043.
- [31] A. Mark, A. Spackman and J. Dylan, CrystEngComm, 2009, 11, 19-32.
- [32] A. Spackman, A. Mark . and B. Patrick, Chemical Physics Letters, 2002, 267, 215-220.
- [33] CrystalExplorer 1.5; University of Western Australia, Perth, Australia, 2006.
- [34] J. J. McKinnon , M. A. Spackman and A. S. Mitchell, Acta Cryst, 2004, B59, 627-668.
- [35] F. Raymond Philosophiae Doctor (Ph. D.), Université de Montréal, 2010.
- [36] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, Chemical Communications, 2007, 3814-3838.
- [37] A. Spackman and J. J. McKinnon, Cryst. Eng. Comm, 2002, 4, 378-392.

-
- [38] A. J. M. Duisenberg, R. W. W. Hooft, A.M. Schreurs and J. Kroon. *Appl J. Cryst*, 2000, 33,893-898.
- [39] F. Guérin, DOCTORAT, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2012.
- [40] Nonius. KappaCCD server software. Nonius BV , Delft , The Netherlands,1998.
- [41] Z. Otwinoski, *Minor Macromoleculer Crystallography.Part A*, 1997, 276, 307-326.
- [42] R. Blessig, *Acta Cryst* , 1995, A51,33-38.
- [43] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini and G. Cascarano, *j Appl Cryst*, 2003, 36.
- [44] G. M. Sheldrick, *SHELXL97*,University of Göttingen, Germany,1997.
- [45] L. J. Farrugia, *j.Appl. Cryst*,1999, 32, 837-838.

CHAPITRE 2

Bibliographie sur les acides aminés utilisés

I-INTRODUCTION

Le rôle des composés hétérocycliques est devenu de plus en plus important ces dernières années particulièrement dans la conception de nouvelles classes de composés à activité démontrée aussi bien dans le domaine médical et/ou thérapeutique (vitamines, hormones, antibiotiques, anti-tumoraux...), que technique et technologique (inhibiteurs de corrosion, colorants, agents stabilisants...) [1].

Les hétérocycles polyfonctionnels sont des structures importantes sur le plan synthétique [2] et les multiples applications de ces composés découverts récemment, soulignent l'importance de ces molécules.

Les structures hétérocycliques principalement azotées, se retrouvent dans de nombreux composés naturels d'origine végétale, animale ou produites par voie de synthèse.

Ces structures sont parfois associées entre elles mais dans la plupart des cas, elles sont liées à des motifs structuraux très diversifiés.

Un certain nombre de composés hybrides comportant principalement des hétérocycles contenant les atomes d'azote, de soufre et/ou d'oxygène, ont montré une activité pharmacologique remarquable[3].

II-LA PYRIDINE

La structure de la pyridine est analogue à celle du benzène, et en dérive par le remplacement d'un CH par un N.

Les principales différences sont :

a) L'écart par rapport à la géométrie parfaitement hexagonale, dû à la présence de l'hétéroatome et en particulière liaison carbone azote plus courtes.

b) Le remplacement d'un hydrogène dans le plan du cycle par un doublet d'électrons non liants, lui aussi dans le plan du cycle, situé dans une orbitale hybride sp^2 et absolument pas impliqué dans le sextet des électrons π aromatiques.

c) Un fort moment dipolaire permanent, qui provient de la forte électronégativité de l'azote par rapport au carbone [4].

La pyridine et ses dérivés ont fait l'objet de nombreuses études à cause de leurs activités biologiques, on prend par exemple les études qui sont basées sur leurs diverses actions au niveau des récepteurs hormonaux ou neurotransmetteurs qui peuvent être mis en cause dans les maladies de Creutzfeld-Jacob, la maladie de Huntington, la maladie de Parkinson [5] ou bien encore la maladie d'Alzheimer [6].

Aussi, les dérivés de la pyridine sont présents dans plusieurs molécules biologiques comme par exemple dans les vitamines du complexe B (pyridoxine ou B6: 2-méthyl-3-hydroxy-5-hydroxyméthylpyridines (Figure 1a), acide nicotinique (PP), de nombreux alcaloïdes (nicotine, papavérine : 1-((3,4-diméthoxyphényl)méthyl)-6,7-diméthoxyisoquinoline (Figure 1b), les sucres pyranosiques (glycopyranose) et des colorants naturels (anthocyanidines) [7].

Le nemonoxacine ou l'acide 7-[(3S,5S)-3-amino-5-méthylpiperidin-1-yl]-1-cyclopropyl-8-méthoxy-4-oxo-1,4-dihydroquinoléine-3-carboxylique (Figure 1c) et l'ozenoxacine ou l'acide 1-cyclopropyl-8-méthyl-7-[5-méthyl-6-(méthylamino)pyridin-3-yl]-4-oxo-1,4-dihydroquinoléine-3-carboxylique (Figure 1d) ont une activité antibactérienne [8].

Plusieurs dérivés pyridiniques d'intérêt commercial trouvent des applications dans des secteurs du marché, ils ont montrés de divers types d'activités biologiques à savoir antimicrobien, antibactérien, antimycobactérie, analgésique, antagonistes, antiparkinsonien, d'anticonvulsant, antitumoral, cytotoxiques, antimalariques, antidiabétiques, pesticides [9,10].

Ils sont utilisés, comme des additifs dans les nourritures [11].

Outre, ils sont employés, comme fongicides [12,13], pesticides [14,15,16,17,18].

Quelques traitements du cancer contiennent des dérivés pyridiniques comme par exemple le 2-Arylamino-6-trifluorométhyl-3-(hydrazonocarbonyl) pyridines (Onnis et al) et le N-(2-(trifluorométhyl) pyridin-4-yl) anthranilique (figure 1-e) (Cocco et al) [19].

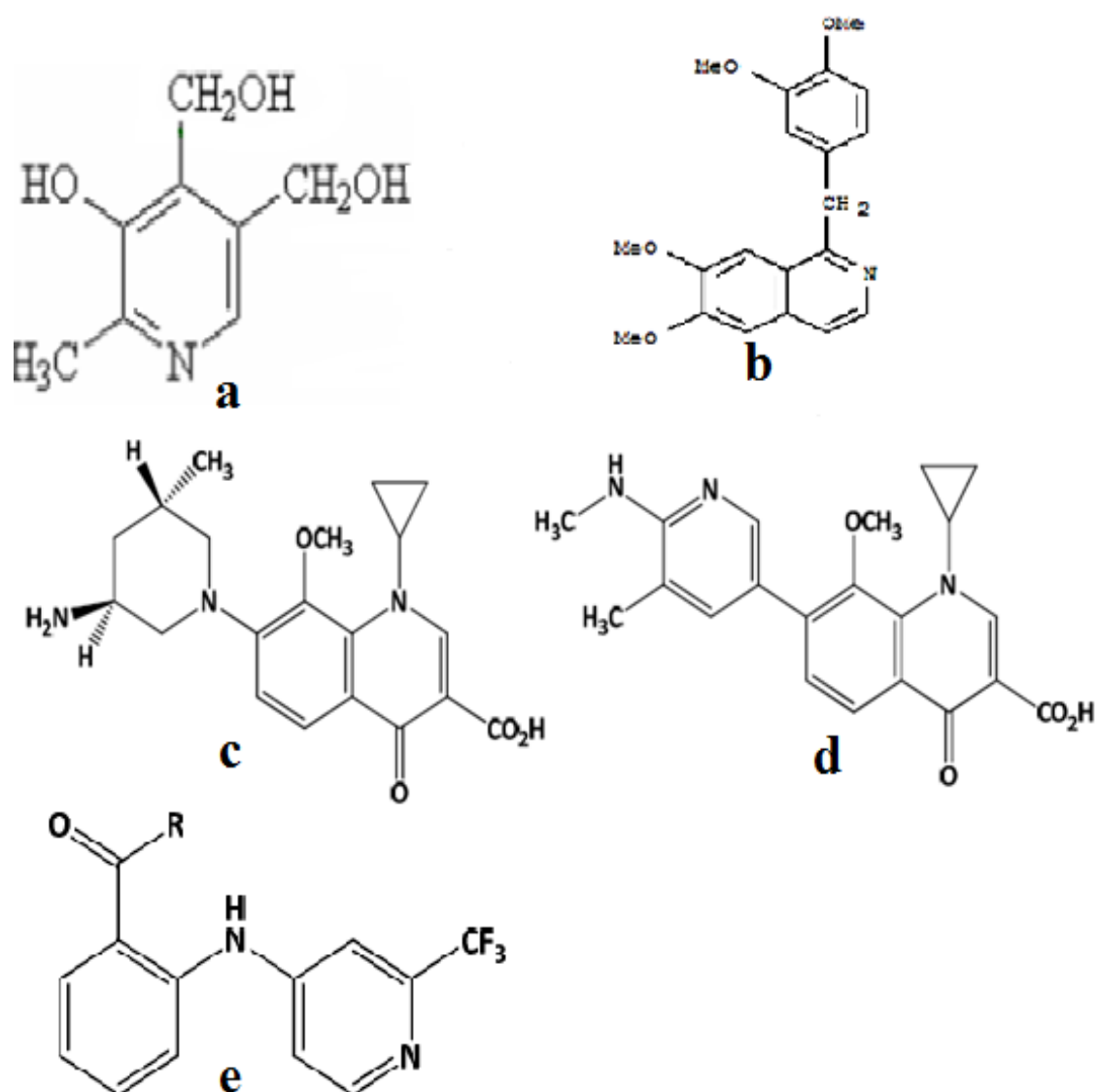


Figure 1- Structures de quelques dérivés pyridiniques.

II-1-L'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique

II-1-1- Propriétés de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique

L'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique connu sous le nom de l'acide 2-amino-nicotinique est un dérivé di-substitué de la pyridine, il contient trois fonctions qui sont : la fonction amine, la fonction acide et la fonction du cycle pyridine. Donc chacune de ces fonctions donne au composé des propriétés associées (Figure 1), sa structure cristalline effectuée par diffraction des rayons X sur monocristal, ainsi que son étude spectroscopique par diffusion des neutrons, infrarouge et Raman ont été reportés par Dobson et al [20] et Pawlukoje et al [21].

Les spectres IR ont été enregistrés à température ambiante par des pastilles de KBr, le spectre Raman de la poudre de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique [23] a été enregistré sur un spectromètre FT Raman. Les deux spectres sont présentés sur la figure 1 (ANNEXE I).

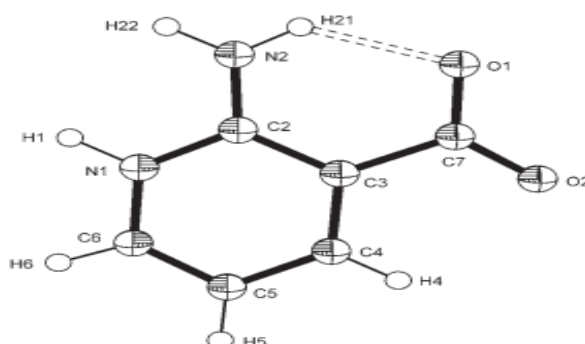


Figure 2- structure de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique.

II-1-2-La structure cristalline de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique

Le cristal centrosymétrique cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Les interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène) sont de type N-H...O; les molécules du cristal se développent en deux ensembles de chaînes en zigzag qui se propagent le long de l'axe \vec{b} . Les deux ensembles de chaînes sont réticulées par les interactions C - H ... O. L'angle dièdre entre les plans des molécules adjacentes dans

une chaîne est 9,77 (7) [22]. Cette configuration produit des liaisons hydrogène intermoléculaires dans laquelle un groupe amino et l'azote hétérocycliques réagissent comme donneurs, et les atomes d'oxygène du carboxylate des molécules adjacentes réagissent comme accepteurs. Une liaison hydrogène intramoléculaire formée entre l'azote de l'amine et l'atome d'oxygène de carboxylate de la même molécule (figure3).

Le cycle pyridine de la molécule est presque planaire. Les angles dièdres entre le plan du cycle et le plan de carboxylate et du groupe amino sont $5,6^\circ$ (1) et de $2,3^\circ$ (1) respectivement [22].

Une étude expérimentale (UV-vis et FTIR) et théorique de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique a été réalisée par Mehmet,K et ces collaborateurs, les résultats spectroscopiques et théoriques sont comparés aux propriétés correspondantes pour le monomère et le dimère du composé. Le transfert de charges produisant dans la molécule entre les énergies HOMO et LUMO, le gap énergétique de frontière, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) ont été calculés et présentés dans cette référence. Les longueurs de liaisons optimisées, les angles de liaison, les fréquences calculées et les transitions électroniques ont montré un accord avec les résultats expérimentaux[23].

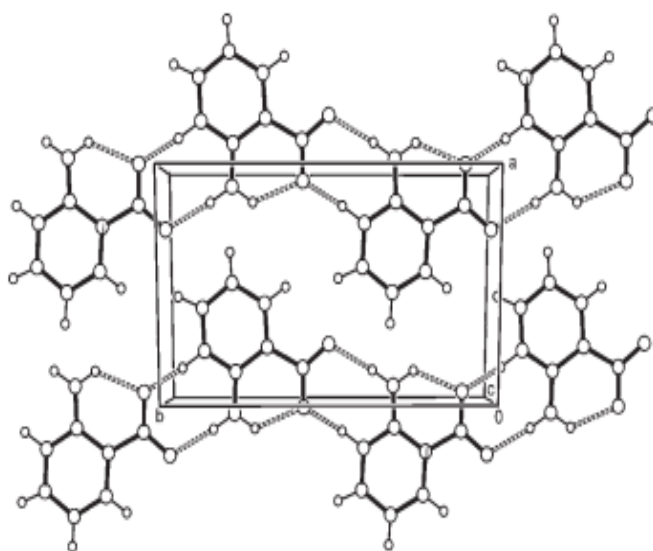


Figure 3- Projection de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique

Le tableau (1) donne les paramètres de maille de quelques structures contenant l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique.

Tableau 1- Paramètres de mailles et groupes d'espaces des composés de l'acide 2-amino-3-nicotinique avec quelques acides minéraux :

Composé	Paramètres de maille	Groupe d'espace
Acide-2-aminopyridine-3-carboxylique[22]	a=7.4022(15) Å b=12.1414(24) Å c=6.7800(14) Å $\beta = 108.73(3)^\circ$ V=577.07 Å ³	P2 ₁ /c
2-Amino-3-carboxypyridinium nitrate[24]	a = 16.122 (2) Å c = 12.446 (3) Å V = 3235.0 (11) Å ³	I4 ₁ cd
Amino-3-carboxypyridinium dihydrogenphosphate [25]	a = 12.877 (3) Å b = 4.658 (3) Å c = 15.978 (2) Å $\beta = 99.43 (3)$	P2 ₁ /n
Bis(2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate[26]	a = 6.5372 (5) Å b = 12.3141 (10) Å c = 23.0274 (19) Å V = 1853.7 (3) Å ³	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
2-Amino-3-carboxypyridinium Perchlorate [27]	a = 17.3573 (12) Å b = 5.0800 (4) Å c = 21.6293 (17) Å $\beta = 107.239 (2)^\circ$ V = 1821.5 (2) Å ³	P2/c
2-Amino-3-carboxypyridinium chloride hemihydrate[28]	a = 7.8949 (4) Å b = 9.1639 (5) Å c = 11.0285 (6) Å $\alpha = 81.392 (4)^\circ$ $\beta = 81.276 (3)^\circ$ $\gamma = 81.682 (4)^\circ$	P-1

II-1-3-Applications de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique

Afin de développer une méthode chimiolumétrique sensible et sélective pour la détermination du méthylglyoxal, Ohba, Y et al ont utilisé l'acide 2-aminonicotinique comme réactif de dérivation chimioluminescente. L'acide 2-aminonicotinique réagit avec le méthylglyoxal dans une solution acide à 37 °C pendant 4 h pour donner une chimioluminescence dans du N, N'-diméthylformamide contenant du tert-butoxyde de sodium[29].

L'activité d'alkylation et les propriétés moléculaires de deux agents antinéoplasiques qui utilisent l'indométacine et un conjugué d'aspirine avec l'acide 2-aminonicotinique pour le transport de groupes azotés de moutarde, qui sont considérés comme des médicaments anticancéreux importants dans le corps de l'être humain[30].

III-LA PYRAZINE

La pyrazine et ses dérivés forment une importante classe de composés présents dans les arômes naturels et des molécules organiques complexes [31]. La pyrazine est une entité de construction de phénazine (substance mère de nombreux colorants) et ptéridine et se produit dans de nombreux composés avec des applications pharmaceutiques et aromatisants[32].

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 [33]. Les pyrazines d'alkyle et d'acyle sont parmi les produits chimiques d'arôme et de saveur les plus importants. Généralement formées dans la réaction de MAILLARD [34]. Les dérivés de la pyrazine présentent également des propriétés biologiques variées : antibactériennes (esters d'acide pyrazinoïque), antituberculeux (amide-pyrazine), antidépresseurs, antiproliférative, hypoglycémique, hypnotiques, sédatifs, herbicides, pesticides [35]. On cite également comme exemples de dérivés pyraziniques biologiquement actifs l'arglécine (anti arythmique), thionazine (insecticide), diurétique[36].

III-1-L'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique

III-1-1-Propriétés de L'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique

L'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique a la formule $C_5H_5N_3O_2$ est un solide cristallin de couleur brun pale, il a un poids moléculaire de 139,11 g/mol, un indice de réfraction égal à 1,576, une densité de 1,319 g/cm³, un point de fusion égal à 201-205°C et son point d'ébullition est 401,3°C à 1atm.

Il est stable à des températures et pressions normales.

Il est stable à des températures et des pressions normales, l'addition des oxydants forts et l'excès de chaleur conduisent à sa déstabilisation[37].

L'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique contient trois fonctions qui sont : la fonction amine, la fonction acide et la fonction du cycle pyrazine (Figure 4).

Donc chacune de ces fonctions donne au composé des propriétés associées. Il peut effectuer des réactions acido-basiques à la fois avec les acides et les bases pour donner des sels.

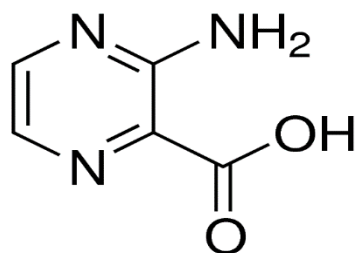


Figure 4- La molécule de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique.

III-1-2-La structure cristalline de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique

La structure cristalline de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique a été déterminée par diffraction des RX. Ce composé de formule $C_5H_5N_3O_2$ avec quatre motifs par maille cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique avec quatre motifs par maille[38], les paramètres de maille et le spectre infrarouge sont indiqués dans le tableau-2 et la figure-1 (ANNEXE II) respectivement.

III-1-3-Complexation de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique avec les ions métalliques et les composés de cet acide avec quelques acides minéraux.

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'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique forme un certain nombre de complexes d'aqua avec les métaux de transition bivalents tel que (Zn(II), Mn(II), Ni(II)).

-(3Aminopyrazin-4-ium-2 carboxylate-2N¹,O) diaquazinc(II)dinitrate (Figure 5a): cristallise dans le groupe d'espace P2₁/c du système monoclinique avec les paramètres de maille a=13,4676(14) Å, b=9,7059(9)Å, c=6,6682(6)Å, β=96,610(3) [39].

-Bis (3-aminopyrazine-2-carboxylato-κ²N¹,O) diaquamanganese (II) dinitrate (Figure 5b): cristallise dans le groupe d'espace Fdd2 du système orthorhombique avec les paramètres de maille a=8,3107(6)Å;b=29,5862(17) Å; c=12,3791(7) Å [40].

-Ammonium tris (3-aminopyrazine-2-carboxylato-κ²N¹,O) nickelate(II) trihydrate (Figure 5c): cristallise dans le groupe d'espace P2₁/n du système monoclinique avec les paramètres de maille a=11,2092(3)Å, b=14,7061(4) Å, c=13,7540(4) Å et β=97,5214(8)° [41].

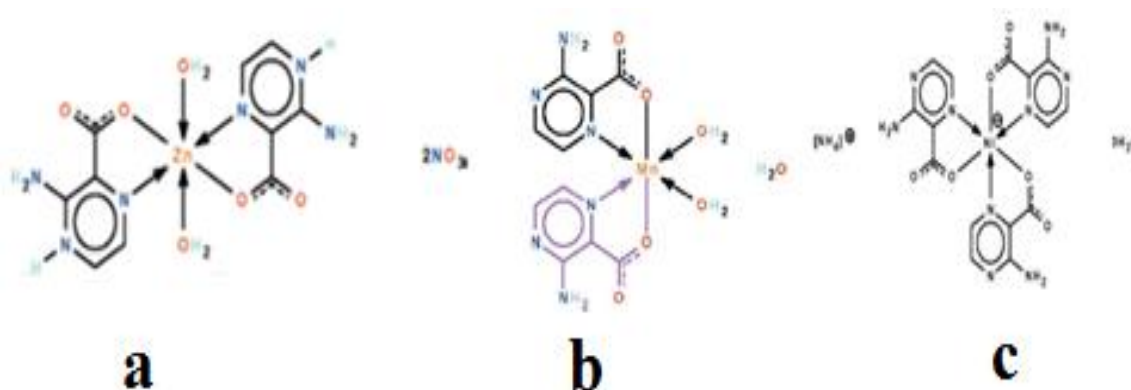


Figure 5-Complexes de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique.

Les complexes suivant ont été caractérisés par des techniques physico-chimiques et spectroscopiques. L'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique (Hapc) et plusieurs de ses complexes présentent une activité anticancéreuse significative contre les cellules de tumeur chez des souris.

Plusieurs synthèses sont décrites pour accéder aux nouveaux complexes tel que $\text{cis}[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{apc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans}[\text{UO}_2(\text{apc})_2] \cdot \text{MeOH}$, $\text{cis}[\text{WO}_2(\text{apc})_2]$, $[\text{Ru}(\text{apc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Rh}(\text{apc})_3]_3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{apc})_2]$, $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{apc})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Pd}(\text{apc})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{apc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{apc})]\text{Cl}$, $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{apc})]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{apc})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{apc})]\text{Cl}$, $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{apc})]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [42].

Plusieurs études structurales des sels de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique et des acides minéraux ont été reportées dans la littérature, on peut citer quelques exemples dessous :

-Ammonium 2-aminopyrazine-3-carboxylate (Figure 6a) : cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pca}21$ du système orthorhombique avec les paramètres de maille $a=12,5066(6) \text{ \AA}$, $b=3,8833(2) \text{ \AA}$, $c=27,9659(14) \text{ \AA}$ [43].

-2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate (Figure 6b) : cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec les paramètres de maille $a=5,1277(4) \text{ \AA}$, $b=7,6368(6) \text{ \AA}$, $c=12,1571(10) \text{ \AA}$, $\alpha=97,872(3)^\circ$, $\beta=100,588^\circ$ et $\gamma=106,194^\circ$ [44].

-2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium dihydrogen phosphate (Figure 6c) : cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$ du système monoclinique avec les paramètres de maille $a = 8.6076 (5) \text{ \AA}$, $b = 4.6703 (3) \text{ \AA}$, $c = 21.9431 (13) \text{ \AA}$ et $\beta = 95.573 (2)^\circ$ [45].

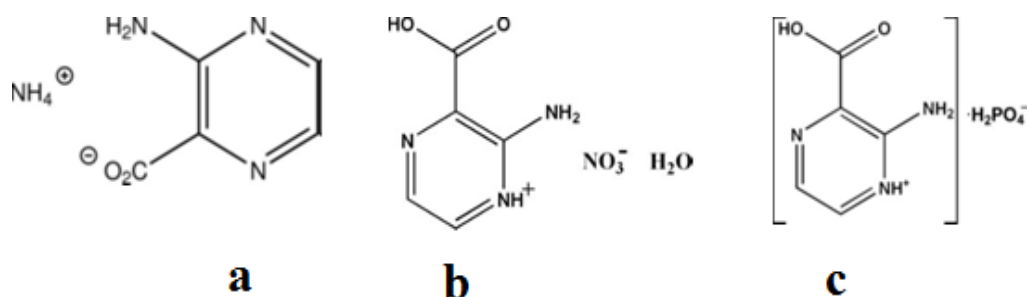


Figure 6-Sels de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique avec quelques acides minéraux.

IV-LE TRIAZOLE

Le cycle triazole est un cycle à cinq mais avec trois atomes d'azote pour deux atomes de carbone. Il se décline sous deux formes régioisomères : 1,2,3-triazole et 1,2,4-triazole (Figure 7).

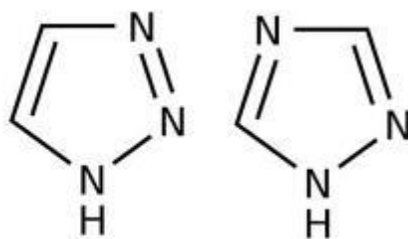


Figure 7- Structures chimiques des triazoles.

Le mot triazole fut donné pour la première fois par Bladin en 1885 aux systèmes cycliques carbone azote de formule $C_2N_3H_3$ [46]. La découverte des nombreuses propriétés des triazoles a suscité un grand intérêt dans l'industrie chimique[47].

Donc, ils ont prouvé leurs efficacités aussi bien dans le domaine pharmacologique que médicinale.

Les triazoles sont généralement utilisés comme des inhibiteurs[48], agents antimicrobiens [49], anti-inflammatoires [50], antibactériennes [51,52] et anti-tumoraux et lubrifiants [47].

IV-1-Complexation des triazoles avec les ions métalliques

Les dérivés 1,2,4-triazoles sont connus dans la littérature pour former des « ponts » par coordination, c'est-à-dire que les deux atomes d'azote adjacents vont chacun se coordonner à un centre métallique. Ainsi, se sont souvent des complexes polynucléaires qui sont formés [53].

Les triazoles montrent un immense intérêt en chimie de coordination dans le but d'obtenir des complexes de métaux de transition aux propriétés remarquables. Ils peuvent former des complexes avec des métaux divalents tels que Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ...etc., cette aptitude à la complexion entraîne des applications intéressantes pour améliorer les propriétés de l'interface métaux-polymères.

IV-2-L'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate

Le composé se présente sous forme d'une poudre blanche de formule chimique $C_3H_4N_4O_2$ et d'une masse molaire de 128.09g/mol, son point de fusion est de 182 °C.

La structure cristalline de l'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate a été déterminée par diffraction des RX. Ce composé de formule $C_5H_5N_3O_2$ avec quatre motifs par maille cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique [24].

La structure cristalline de l'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hemihydrate (AmTAZAc) a été déterminée par diffraction des RX. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ du système triclinique, dont les paramètres de maille sont indiqués dans le tableau-1 (ANNEXE III), l'unité asymétrique du titre composé $C_3H_4N_4O_2 \cdot 0,5H_2O$ (Figure 8), comprend deux molécules entières de 5-amino-1H-1,2,4-triazole-3-carboxylique sous sa forme zwitterionique (proton du groupe acide carboxylique transféré à l'azote en position 1), plus une molécule d'eau [54].

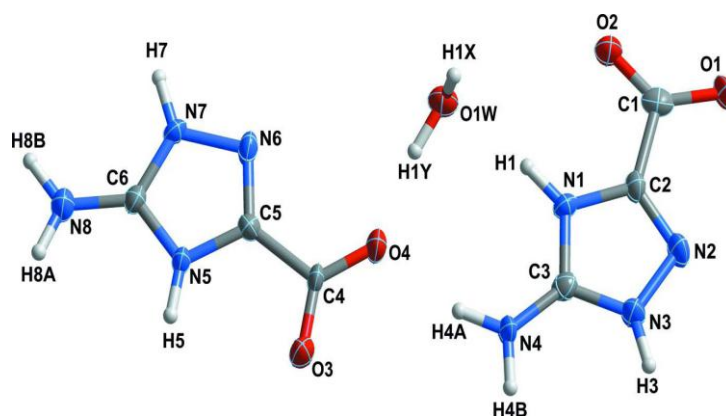


Figure 8 – Unité asymétrique de l'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hemihydrate.

Une recherche bibliographique sur les structures cristallines des composés à base de l'acide amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate a conduit aux structures indiquées dans le tableau (2).

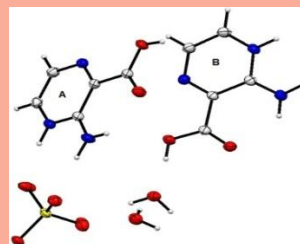
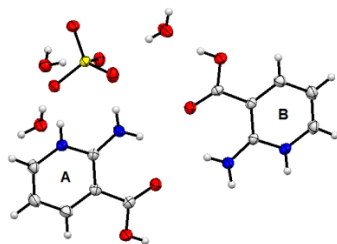
Tableau 2- Groupes d'espaces et paramètres de maille des composés hybrides à base de l'acide amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate

N°	Composé	Groupe d'espace	Paramètres de maille
1	(3-Amino-1, 2,4 triazole-5-carboxyl-ato)-cadmium (II) [55]	$P2_1/c$	a=9,456 Å b=9,492 Å, $\beta=96,39^\circ$ c=6,860 Å
2	5-Amino-1H-1,2,4-triazol-4-ium-3-carboxylate hemihydrate [56]	$\bar{P}1$	a=6,5440 Å, $\alpha=93,976^\circ$ b=6,9490 Å, $\beta=105,012^\circ$ c=12,0723 Å, $\gamma=99,703^\circ$
3	Bis (5-Amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium) sulfate dihydrate [57]	$C_{2/c}$	a=19,4350 Å b=5,8467 Å, $\beta=109,981^\circ$ c=13,3343 Å
4	Bis (5-Amino-3-carboxy-1H-1, 2,4triazol-4-ium) dihydrogenphosphate nitrate 5-Amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium-3- carboxylate [58]	Cc	a=19,2249 Å b=13,2036Å, $\beta=101,079^\circ$ c=7,7468Å

Références:

- [1] D. Lednicher, *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [2] J. A. Dyrup, *Small Ring Heterocycles*, J. Wiley & Sons. New York edn, 1983.
- [3] C. W. Wright, J. Jaddac-Kyereme, A. G. Breen., Brown, J. E, M. F. Cox, S. L. oft, Y. Gokcek, H. Kendrick, R. M. Phillips and P. L. Pollet, *J. Med. Chem*, 2001, 44, 3187.
- [4] Joule and Mills., *chimie heterocyclique, traduction de la 2eme edn*, 2013.
- [5] A. E. Amr, H. H. Sayed and M. M. Abdulla, *Pharm.Chem. Life Sci*, 2005, 338-433.
- [6] F. Zeng, J. A. Southerland and R. J. Voll, *Bioorg. Med. Chem*, 2006, 16, 3015.
- [7] F. LOUËRAT, *Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I.*, 2007.
- [8] *International Nonproprietary Names for Pharmaceutical Substances (INN); WHO Drug Information. INN: List 96. 2006, 20, 284-288.*
- [9] http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/3034/8/08_chapter_1.pdf
- [10] Krik-Othmer, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, ed. J. W. sons, 4^{eme} edn., 1968, 20, 1-33.
- [11] F. H. Aguilar, N. Autrup and B. Sutf, *The EFSA Journal*, 2008, 792, 1-63.
- [12] T. D. Neubert, P. D. W and M. P. Walke.r, *PCT Int. Appl*, 2002, 105.
- [13] M. Taniguchi, K. Imamura, O. Hannaka and K. linuma, *ChemInform Abstract*, 1999, 131, 157.
- [14] P. P. Kornuta, Y. G. Shermolovich and O. Doeller, *PCT Int. Appl. ChemInform Abstract*, 2001, 135, 272.
- [15] P. Maienfisch and S. Farooq, *PCT Int. Appl. ChemInform Abstract*, 2001, 134, 147.
- [16] E. R. F. Gesing, K. H. Mueller and E. Kysela, *PCT Int. Appl ChemInform Abstract*, 2001, 134, 266.
- [17] K. H. Linker, K. H. Mueller and M. W. Drewes, *Ger. Offen.ChemInform Abstract*, 2000, 132, 347-567.
- [18] K. Sugihara, A. Shudo, Tsuchiya and P. S. Jpn, *ChemInform Abstract*, 1999, 131, 735.
- [19] http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/3034/8/08_chapter_1.pdf
- [20] A. J. Dobson and R. E. Gerkin, *Acta Cryst*, 1997, C53, 1427-1429.
- [21] A. Pawlukojc, W. Starosta and J. Leciejewicz, *Acta Cryst*, 2007, C52, 321-324.
- [22] A. Pawlukojc, W. Starosta, J. Leciejewicz, Natkaniec and D. Nowak, *Acta Cryst*, 2007, E66, 295-302
- [23] K. Mehmet and K. Etem, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 83-96.
- [24] F. Berrah, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 2057-2058.
- [25]. S. J. Robinson, K. P. Bhuvana and B. Thailampillai, *Acta Cryst*, 2005, A51, 503-507.
- [26] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 953-954.
- [27] F. Berrah, S. Bouacida, H. Ananaa and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2012, E68, 1601-1602.
- [28] R. Bouchene, S. Bouacida, F. Berrah and J. C. Daran, *Acta Cryst*, 2012, E68, 1493-1494.
- [28] Y. Ohba, M. Sakata and K. Chem, *Pharm Bull (Tokyo)*, 2000, 48, 1236.

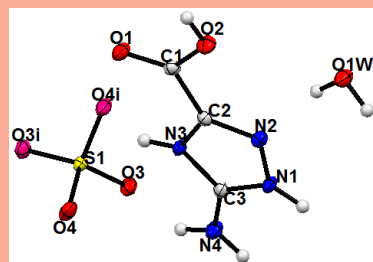
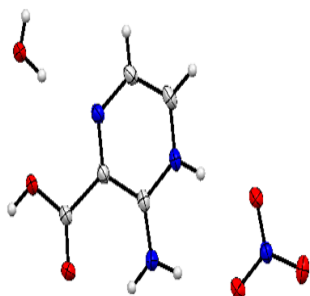
- [29] Y. Ohba, M. Sakata and K. Chem, *Pharm Bull (Tokyo)*, 2000, 48, 1236.
- [30] B. A. Ronald, *Drugs in Research and Development*, 2007, 179.
- [31] C. H. Endredi, F. Billes and S. Holly *J. Struct. Theochem*, 2003, 73, 633.
- [32] C. T. M. Bacha, I. P. Ferreira and P. Loiseau, *Pharmaceutica Acta Helvetia*, 1987, 62, 292-297.
- [33] R. Redoot, *Monchy thecnical articales*, 2006, 1.
- [34] J. W. Wong and T. Shibamoto, *consequences for the chemical and life sciences*, 1996.
- [35] H. Malipeddi, V. Malipeddi, S. Mathur, A. Ranjitha and A. Karigar, 2010, 2.
- [36] Y. A. Amma and Y. A. Mohamed, *Chemical Sciences Journal*, 2011, 1-11.
- [37] P. R. Buckl, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1980, 17, 397-398.
- [38] A. Dobson, *Acta Crystallographica A* 47, 1991, 655-685.
- [39] G. Shan and W. Seik, *Acta Cryst*, 2010, E66, 1044-1046.
- [40] G. Shan and W. Seik, *Acta Cryst*, 2010, E67, 1120-1124.
- [41] C. Xiao, G. Shan and W. Seik, *Acta Cryst*, 2009, E65, 546-549.
- [42] M. I. Gabr, A. Hala El-Asmy, S. M. Emmam and I. S. Mostafa, *Transition Metal Chemistry*, 2009, 34, 409-418.
- [43] M. Lutz and A. J. Jakobi, *Acta Cryst*, 2011, E67, 984.
- [44] F. Berrah, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 525-526.
- [45] F. Berrah, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 1409-1410.
- [46] J. Bladin and B. A., *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1885, 18, 1544.
- [47] B. J. Jürg, and R. S. Josef, *Swiss Federal office of public health*, 2003, 111.
- [48] H. Navidpour, A. Shafaroodi and D. Abdi, *Bio. Chem. Lett*, 2006, 14, 2507.
- [49] B. S. Holla, M. Mahalinge and M. S. Karthikeyan, *Eur. J. Med. Chem*, 2005, 40, 1173.
- [50] F. Bentiss, *HDR*, 2006.
- [51] M. D. Chen, S. J. Lu, G. P. Yuan, S. Y. Yang and X. L. Du, *Heterocyclic Comm*, 2000, 6, 421.
- [52] M. Banu, K. Dinakar and A. Anantharayanan, *Indian J. Pharm. Sci*, 1999, 4, 202.
- [53] L. Yi, Ding and B. Cheng, *Inorg. Chem*, 2004, 43, 33.
- [54] L. Bing and P. C. Joa, *Acta Cryst*, 2011, E67, 2073-2074.
- [55] J. Wang, W.-Z. Li, W. Jia-Guo and Z. Hong-Ping Xiao, *Kristallogr. NCS*, 2011, 226, 163-164.
- [56] Z. Ling, L. V. Guri, D. Lv, R.-X. G and C.-H. Z, *Acta Cryst*. 2012, E68, 131.
- [57] A. Ouakkaf, F. Berrah, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 1171-1172.
- [58] F. Berrah, R. Bouchene, S. Bouacida and J.-C. Daran, *Acta Cryst*, 2012, E68, 1333-1334.



Partie B

Expérimentale

**Synthèses, études
cristallographiques, graphes des
liaisons hydrogène et analyses de la
surface d'Hirshfeld de quatre
composés hybrides hydratés à base
de différents acides aminés et des
acides minéraux sulfurique et
nitrique**



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

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

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

Quatre nouveaux composés hybrides hydratés de classe **I** sont étudiés dans cette partie, ces composés ont été synthétisés par voie humide (chimie douce ou en solution) à base de deux acides minéraux (acide sulfurique et acide nitrique). Le choix de ces acides dans notre cas est fait sur la base de leurs caractères protonant sur des matrices organiques (acides aminés).

Le protocole global suivi par cette voie de synthèse est le suivant :

- ✓ Dissolution des acides aminés dans des solutions aqueuses.
- ✓ Chauffage sous agitation continue.
- ✓ Acidifier la solution.
- ✓ Evaporation à l'air libre.

La caractérisation structurale des composés a été déterminée à partir des données de diffraction des RX sur monocristal.

L'étude des interactions non covalentes, dont les liaisons hydrogène, a été abordée car la connaissance approfondie de ces interactions est d'une importance cruciale pour la compréhension de l'empilement moléculaire. Pour décrire cet empilement, l'utilisation du graphe binaire par la méthode des graphes est nécessaire.

Toutes les interactions intermoléculaires présentes dans ces structures ont été élucidées et étudiées en utilisant la surface d'Hirshfeld autour de chacun de ces composés, et autours de leurs entités.

➤ Le premier nouveau composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate [1] a été préparé à partir de l'acide 2-amino-3-pyridine carboxylique et de l'acide sulfurique. Ce composé de formule $2C_6H_7N_2O_2^+$, SO_4^{2-} , $3H_2O$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace $P2_12_12_1$ et présente une grande richesse en liaisons hydrogène inter et intramoléculaires.

➤ Deux nouveaux composés dérivés du même acide aminé, en l'occurrence l'acide 3-amino-pyrazine 2- carboxylique, mis en réactions avec l'acide sulfurique et l'acide nitrique :

-Le composé Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate $2C_5H_6N_3O_2^+$. SO_4^{2-} . $2H_2O$ [2] cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/a$).

-Le composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate $C_5H_6N_3O_2^+ \cdot NO_3 \cdot H_2O$ [3] cristallise dans le système triclinique dont le groupe d'espace est $P\bar{1}$.

➤ Le quatrième nouveau composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate [4] cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace est $C2/c$.

La résolution des structures a été effectuée en utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinGX [5].

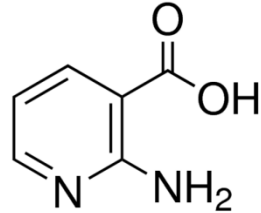
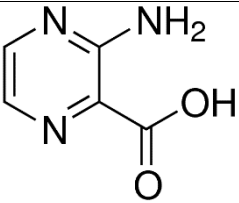
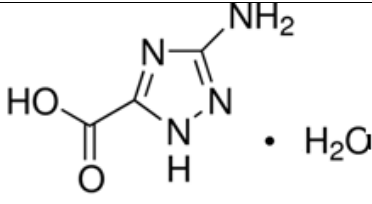
La structure du composé a été localisée par le programme SIR2002 [6]. L'affinement de la structure a effectué en utilisant le programme SHELXL97 [7]

Pour les représentations moléculaires et cristallines des deux composés ainsi que l'analyse des différentes interactions ; nous avons utilisé les programmes Ortep [8], Mercury [9], Platon[10], Diamend[11].

Les interactions intermoléculaires des composés étudiés sont quantifiées en utilisant l'analyse de la surface d'Hirshfeld. Cette approche est un outil graphique pour la visualisation et la compréhension des interactions intermoléculaires, elle a été réalisée avec le logiciel CrystalExplorer [12].

Le tableau ci-dessous illustre les acides aminés utilisés :

Tableau 1- Les différentes matrices organiques utilisées :

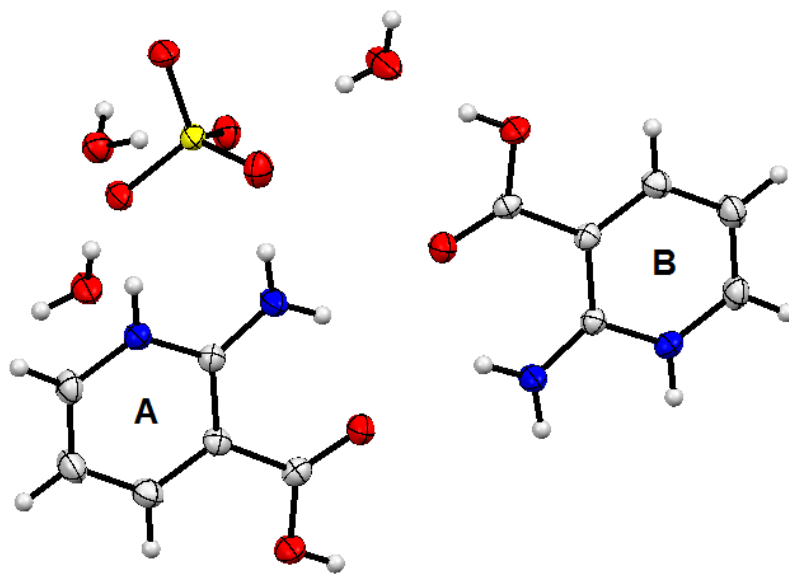
Nomenclatures	Formules	Formules développées
Acide 2-amino-pyridine-3-carboxylique connu sous le nom de L'acide 2-amino-nicotinique	$C_6H_5N_2O_2$	
Acide 3-amino-pyrazine 2- carboxylique	$C_5H_5N_3O_2$	
Acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate	$C_3H_5N_4O_2 \cdot H_2O$	

Références

- [1].F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67,953-954.
- [2].F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst. B74*, 2011, E67, 677-678.
- [3].F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 525-526.
- [4].A. Ouakkaf, F. Berrah, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 1171-1172.
- [5].L.J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.*1999,32,837-838.
- [6].M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Cryst*, 2003, 38, 381-388.
- [7].G. M. Sheldrick. A short history of SHELX. *Acta Cryst*, 2008, A64,112-122.
- [8] .L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*,2012,45, 849-854.
- [9].I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Talor, *Acta Cryst*, 2002, B58, 389-397.
- [10].A. L. Spek, *ActaCryst*, 2009, D65, 148-155.
- [11] .H. Putz and K. Brandenburg, *Crystal Impact* 2014.
- [12] .S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackam, *Crystal Explorer 3.0*,”2007.

Chapitre 1

*Synthèse, étude cristallographique,
graphe des liaisons hydrogène et analyse
de la surface d'Hirshfeld du composé
hybride bis (2-amino-3-
carboxypyridinium) sulfate trihydrate
 $2C_6H_7N_2O_2^+ \cdot SO_4^{2-} \cdot 3H_2O$*



I-INTRODUCTION

Le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate $2C_6H_7N_2O_2^+ \cdot SO_4^{2-} \cdot 3H_2O$ [1] a été synthétisé par voie humide, il cristallise dans le système orthorhombique dont le groupe d'espace est $P2_12_12_1$; dont les paramètres de maille sont $a=6.537(5) \text{ \AA}$, $b=12.314(2) \text{ \AA}$, $c=23.027(2) \text{ \AA}$, $V=1853.7(3) \text{ \AA}^3$.

L'existence de deux cations organiques, d'un anion et trois molécules d'eau rend la structure très riche en liaisons hydrogène. Pour décrire cet empilement, l'utilisation du graphe de liaisons hydrogène est nécessaire. Enfin, une analyse de la surface d'Hirshfeld des contacts interatomiques a été effectuée.

II-PARTIE EXPERIMENTALE

Les monocristaux de forme d'aiguilles incolores du composé hybride bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate $2(C_6H_7N_2O_2^+) \cdot SO_4^{2-} \cdot 3H_2O$ (Figure 1) ont été préparés, après chauffage, agitation magnétique et évaporation d'un mélange de l'acide 2-amino-pyridine-3-carboxylique et d'une quantité d'acide sulfurique avec une stœchiométrie 1:2 en solution aqueuse. Selon la réaction suivante :

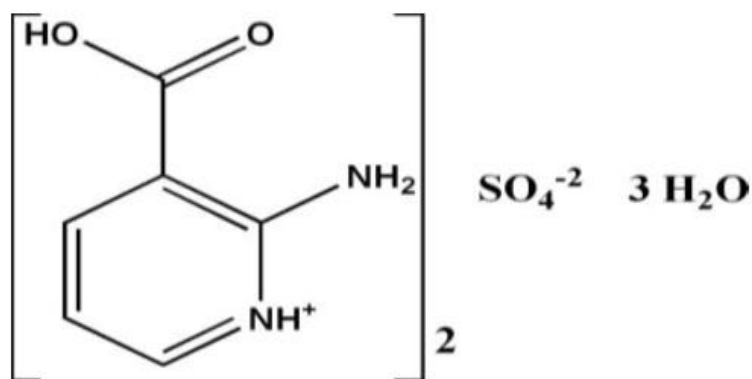


Figure 1- Composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

III- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

III-1-Enregistrement des intensités

La collecte des intensités diffractées par un monocristal de forme d'aiguille préalablement choisi de dimension (0.58, 0.13, 0.04) mm³, a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type « Bruker APEXII » avec la radiation K α du molybdène ($\lambda = 0.71073$ Å). Les mesures ont été effectuées dans un domaine en θ allant de 3.1–27.5°. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont consignées dans le tableau 2 (ANNEXE I).

III-2-Résolution et affinement de la structure

La résolution de la structure et son affinement, ont conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R=3,1% et pondéré Rw=7,9%.

Tous les facteurs d'agitation thermique des atomes de l'entité asymétrique autres que les atomes d'hydrogène (oxygène, azote et carbone) sont définis anisotropiquement et localisés dans les cartes de Fourier différences.

Les hydrogènes des molécules d'eau ont été affiné mais avec des facteurs d'agitation thermique isotrope $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Les autres hydrogènes, bien que localisés dans les cartes de Fourier différence, ont été introduits dans des positions calculées et traités par rapport à leurs atomes parents (C, N ou O) avec C-H=0.95 Å, O-H=0.84 Å et N-H=0.88Å, et des facteurs d'agitation thermiques isotropes $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C ou N})$ et $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ (Tableau 3,4: ANNEXE I).

III-3-Description de la structure

Le cristal étudié a été traité en tant qu'une macule d'inversion avec deux configurations différentes, l'une constitue 45(6)% de la composition du cristal et l'autre 55(6)% (voir facteur de Flack dans le tableau 2 (ANNEXE I).

III-3-1-L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate (Figure 2) est formée de deux entités organiques symétriquement indépendantes (A et B) à savoir ($C_6H_7N_2O_2^+$), d'un anion minéral (SO_4^{2-}) et de trois molécules d'eau (H_2O). Tous les atomes sont en positions générales.

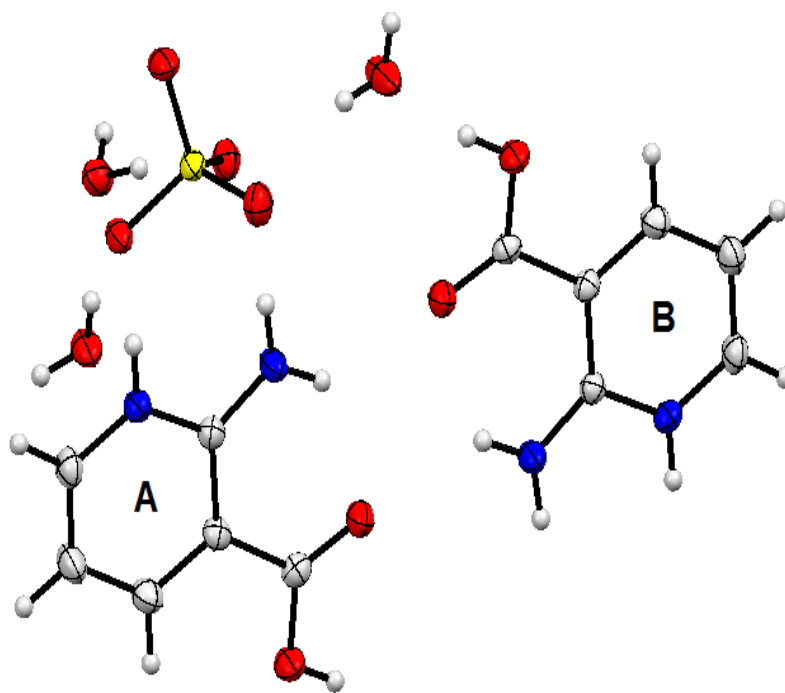


Figure 2- Vue ORTEP de l'unité asymétrique du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

III-3-2- La maille élémentaire

Contient quatre unités asymétriques (Figure 3) qui en s'empilant suivant ses trois directions conduisent à une structure tridimensionnelle dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires.

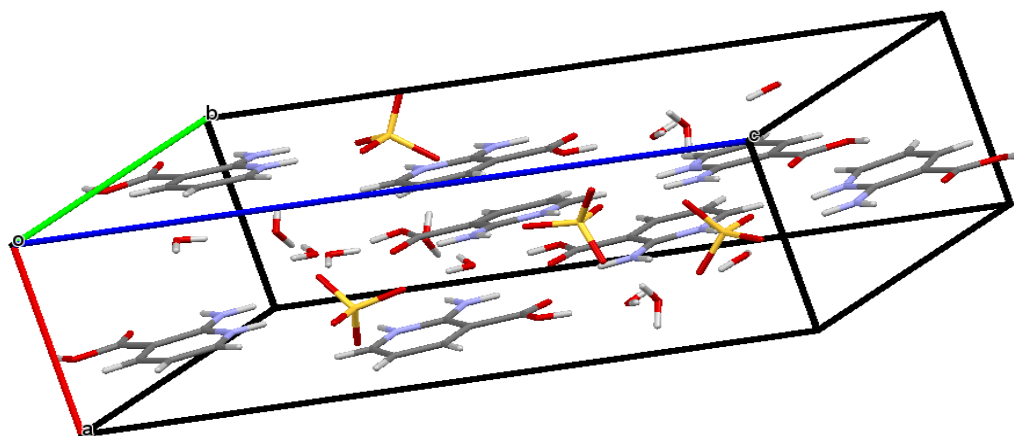
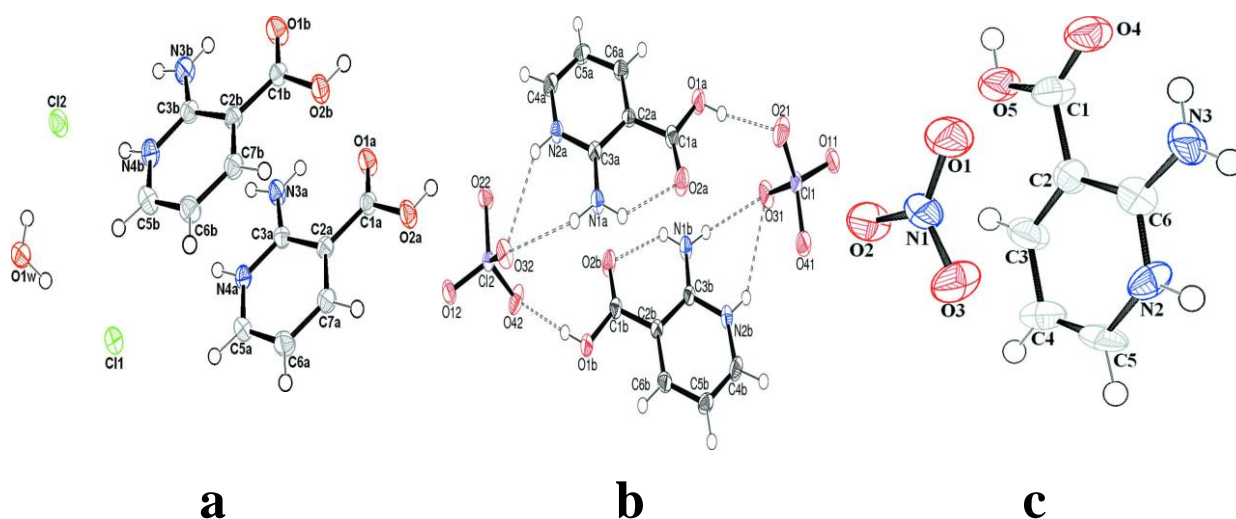


Figure 3-Maille élémentaire du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

III-3-3-La protonation

Le cation possède deux sites principaux accessibles à la protonation en milieu acide, dans le cas présent la protonation ne peut se faire que sur l'azote du cycle. Cette protonation est justifiée par les valeurs des angles de liaisons. Le même type de protonation est observé au niveau des composés contenant le même cation : **a)** $C_6H_7N_2O_2^+ \cdot Cl^- \cdot 0.5H_2O$ [2], **b)** $C_6H_7N_2O_2^+ \cdot ClO_4^-$ [3], **c)** $C_6H_7N_2O_2^+ \cdot NO_3^-$ [4].



III-3-4-Projections de la structure et de ses entités:

Grace à l'existence de trois axes hélicoïdaux:

- suivant la direction $[0,0,1]$ à $\frac{1}{4}, \mathbf{0}, \mathbf{z}$ avec la position $[0,0,1/2]$.
- suivant la direction $[1,0,0]$ à $\mathbf{x}, \frac{1}{4}, \mathbf{0}$ avec la position $[1/2,0,0]$.
- suivant la direction $[0,1,0]$ à $\mathbf{0}, \mathbf{y}, \frac{1}{4}$ avec la position $[0,0,1/2]$.

La projection de la structure suivant l'axe \vec{c} montre l'enchaînement des différentes entités constituée par des dimères cationiques 2-amino-3-carboxypyridinium (Figure 4), entre lesquelles se situent les anions sulfates regroupés par paires et les molécules d'eau sous forment de feuilletts qui s'étendent parallèlement au plan (001).

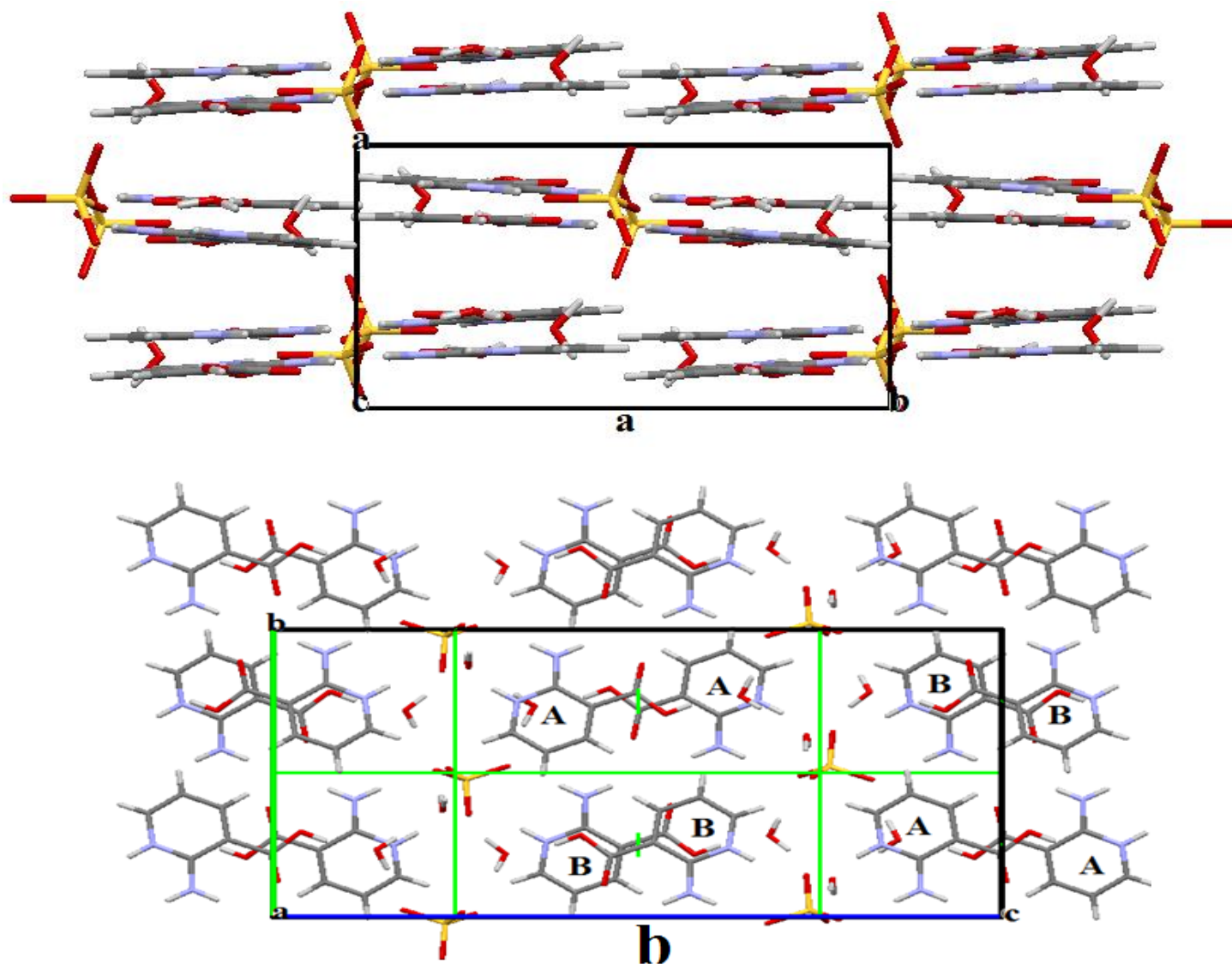


Figure 4- a) Projection suivant l'axe \vec{c} , b) Projection suivant l'axe \vec{a} , de la structure du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

III-3-4-a-Projection des cations organiques

Chaque deux molécules cationiques (**A**) s'interpénètrent du côté de la fonction acide (Figure 4b) et s'enchaînent en zigzag suivant les axes \vec{a} et \vec{b} , cet enchaînement est dû essentiellement à l'action de l'axe hélicoïdal dans la direction (100) où les fonctions acides sont toujours du même côté dans cette couche. Sur la même figure, on remarque que les couches cationiques de type (**B**) s'enchaînent aussi suivant les deux directions \vec{a} et \vec{b} .

Ces cations se rassemblent en formant des couches alternées (couches des cations (**A**), couches des cations (**B**)) s'étendent suivant l'axe \vec{c} , la figure (5) permet de bien visualiser ces couches qui s'alternent en zigzag suivant les deux axes \vec{a} et \vec{b} .

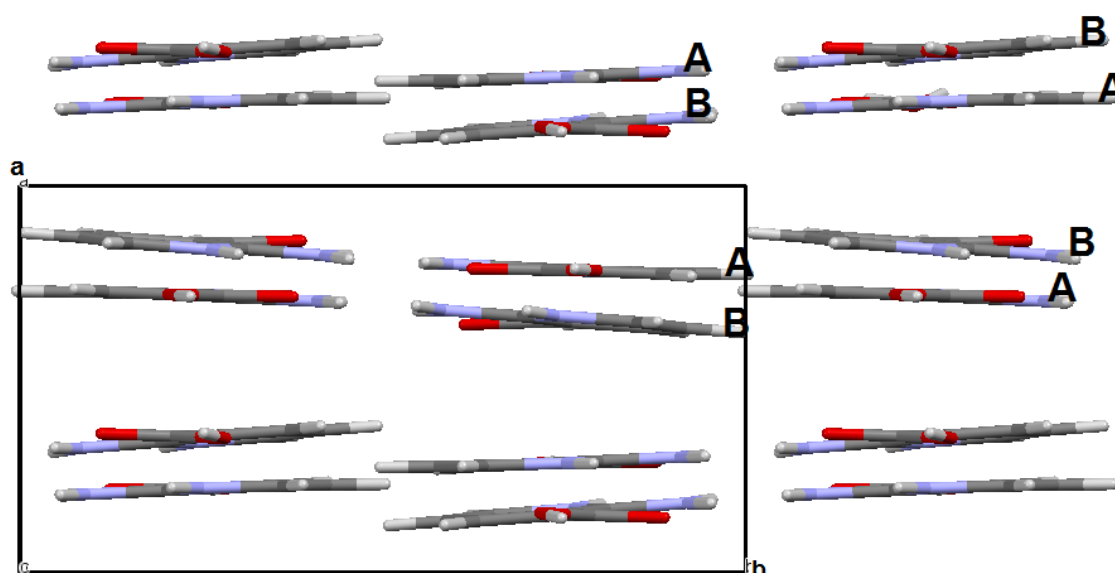


Figure 5-Projection des couches cationiques du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate suivant l'axe \vec{c} .

III-3-4-b-Projection des anions sulfates

les anions sulfates sont regroupés par paires qui se déploient en files parallèlement à la direction \vec{c} , leurs enchaînement est dû à l'action des axes hélicoïdaux 2_1 , cette projection montre leurs distribution périodique en zigzag suivant les deux axes \vec{a} et \vec{b} à $a=1/4$ et $a=3/4$ et à $b=0$ (couches 1), et à $b=1/2$ (couches 2) (Figure 6).

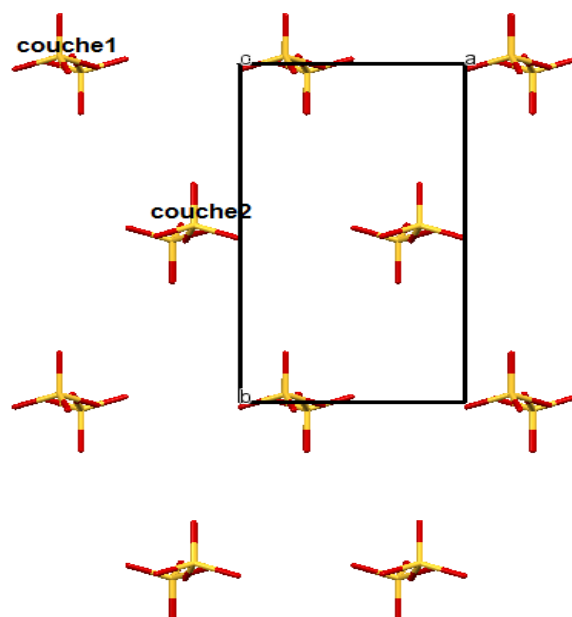


Figure 6-Regroupement des anions par paires sur le plan (ab).

III-4-Liaison hydrogène dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

La jonction entre les différentes entités est assurée par des interactions intra et intermoléculaires de type cation-eau, eau-anion et cation-anion ; la figure (7) montre clairement la complexité du réseau de liaisons hydrogène qui assure la cohésion de l'édifice cristallin. La structure de ce composé présente vingt liaisons hydrogène de types O-H...O, N-H...O et C-H...O intra et intermoléculaires, **m** : N1A-H12A...O2A, **s** : C6A-H6A...O1A, **t** : C6B-H6B...O1B et **p** : N1B-H2B...O2B sont intra et le restes sont intermoléculaires, ces dernières sont formées soit entre les atomes de la même unité asymétrique ou bien entre les atomes des unités asymétriques adjacentes exemples : **q** : C4A-H4A...O3^{vi}; **r** : C4B-H4B...O3^{vii}. Ces liaisons hydrogène sont des liaisons modérées ou faibles. Les deux liaisons hydrogène les plus fortes sont **a** : O1A—H1A...O3Wⁱ et **b** : O1B—H1B...O1W avec une distance H---A égale à 1.69Å et des angles de liaison D-H---O respectivement égale à 167° et 168°.

La structure contient treize donneurs qui sont les atomes d'oxygène (O1A, O1B, O1W, O3W et O3W), d'azote (N2A, N2B, N1A et N1B) et de carbone (C4A, C4B, C6A et C6B), et seize accepteurs qui sont tous des atomes d'oxygène.

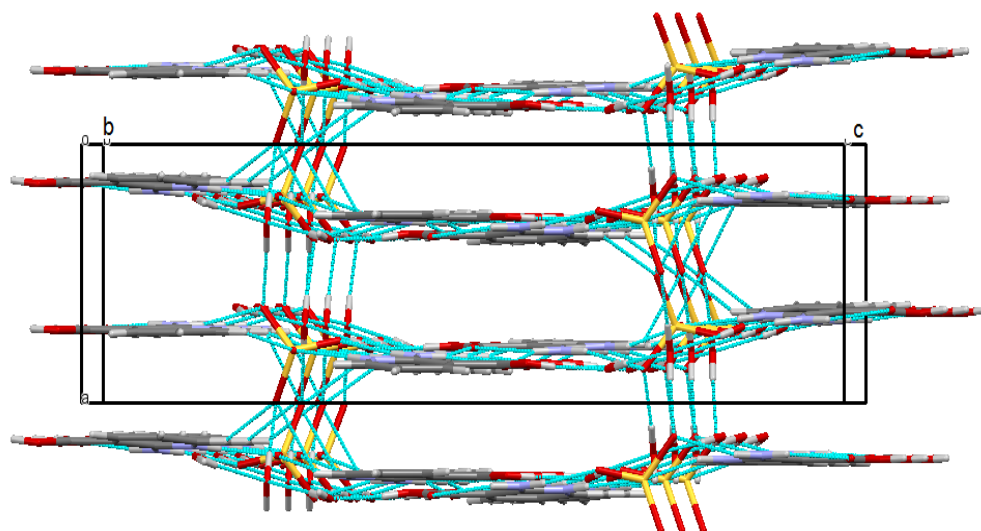


Figure 7-Projection de la structure du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

D'après la figure (8) on remarque que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau W2 est à la fois donneur avec les oxygènes des anions sulfates, **g** :O2W—H4W...O4, **f** :O2W—H3W...O3ⁱⁱⁱ (l'atome O3ⁱⁱⁱ appartient à une unité asymétrique voisine) et accepteur **c** :O1W—H1W...O2Wⁱⁱ, **d** :O3W—H5W...O2W, La combinaison de ces quatre interaction donne la naissance d'un réseau bidimensionnel.

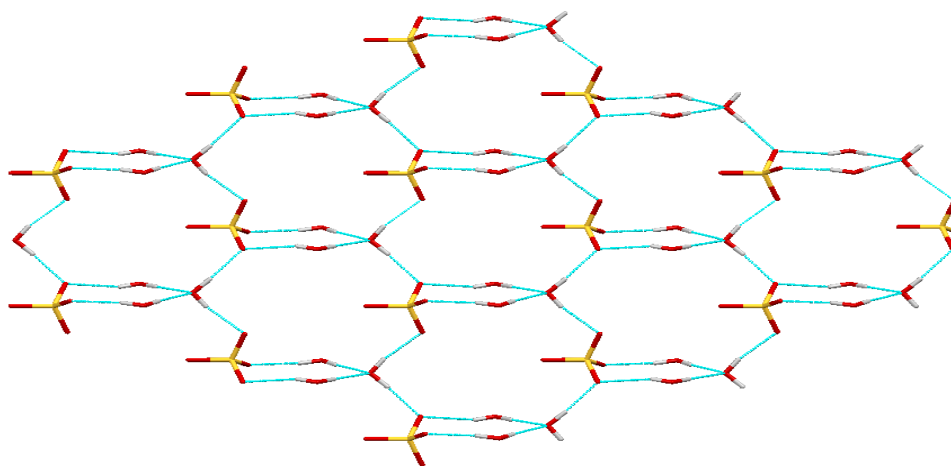


Figure 8- Projection de des anions et des molécules d'eaux dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate suivant l'axe \vec{c} .

La figure (9) permet de mieux visualiser le double rôle que joue les oxygènes des molécules d'eau W1, W3 elles sont accepteurs dans les interactions **a**:O1A-H1A...O3Wⁱ, **b**:O1B-H1B...O1W et donneur dans les interactions **e**:O1W-H2W...O4, **h**:O3W-H6W...O2^{iv}. On remarque la présence des liaisons à trois centres.

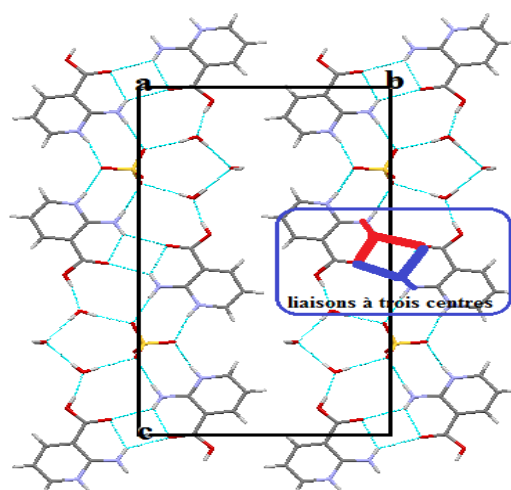


Figure 9- Projection de la structure du composé étudié suivant l'axe \vec{a} .

Le tableau (1) illustre les contacts intermoléculaires (liaisons hydrogène) dans la structure cristalline du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, présentées sous trois types : O-H...O, N-H... O et C-H...O.

Tableau 1-Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances en Å et angles en °).

Type de liaison		D-H...A	D-H	H...A	D...A	D—H...A
O-H...O	a	O1A—H1A...O3W ⁱ	0.84	1.69	2.515	167
	b	O1B—H1B...O1W	0.84	1.69	2.514(2)	168
	c	O1W—H1W...O2W ⁱⁱ	0.82 (4)	1.93 (3)	2.754 (2)	177 (4)
	d	O3W—H5W...O2W	0.77 (3)	1.98 (3)	2.750 (2)	176 (3)
	e	O1W—H2W...O4	0.75 (4)	2.03 (4)	2.752 (2)	164 (3)
	f	O2W—H3W...O3 ⁱⁱⁱ	0.80 (3)	1.92 (3)	2.715 (2)	169 (3)
	g	O2W—H4W...O4	0.90 (3)	1.87 (3)	2.767 (2)	175 (3)
	h	O3W—H6W...O2 ^{iv}	0.84 (2)	1.88 (2)	2.720 (2)	171 (3)
N-H... O	i	N2A—H2A...O1	0.88	1.92	2.768 (2)	163
	j	N2B—H2B...O1 ^v	0.88	1.88	2.741 (2)	167
	k	N1A—H11A...O4	0.88	2.05	2.915 (2)	166
	l	N1B—H11B...O2 ^v	0.88	1.94	2.817 (2)	173
	m	N1A—H12A...O2A	0.88	2.09	2.726 (2)	129
	n	N1A—H12A...O2B	0.88	2.27	2.979 (2)	138
	o	N1B—H12B...O2A	0.88	2.25	2.963 (2)	138
	p	N1B—H12B...O2B	0.88	2.10	2.733 (2)	128
C-H...O	q	C4A—H4A...O3 ^{vi}	0.95	2.46	3.143 (2)	129
	r	C4B—H4B...O3 ^{vii}	0.95	2.31	3.169 (2)	150
	s	C6A—H6A...O1A	0.95	2.35	2.697 (2)	101
	t	C6B—H6B...O1B	0.95	2.37	2.709 (2)	100

Codes de symétrie : (i) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; (ii) $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (iii) $-1+x, y, z$; (iv) $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (v) $\frac{1}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (vi) $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (vii) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$.

III-5-Géométries et environnements des différentes entités du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

III-5-1-Géométrie et environnement de l'anion sulfate

III-5-1-a-Géométrie de l'anion sulfate

L'anion sulfate est sous la forme SO_4^{2-} , Il adopte ainsi, une configuration tétraédrique en accord avec l'hybridation sp^3 . Les distances S-O sont comprises entre 1.4591Å et 1.4895Å, ceci se traduit par les valeurs équivalentes des angles O-S-O et des liaisons S-O autour de l'atome de soufre (Figure 10). L'absence d'une longue liaison S-O indique l'absence de proton au niveau de cet anion et confirme la formule SO_4^{2-} .

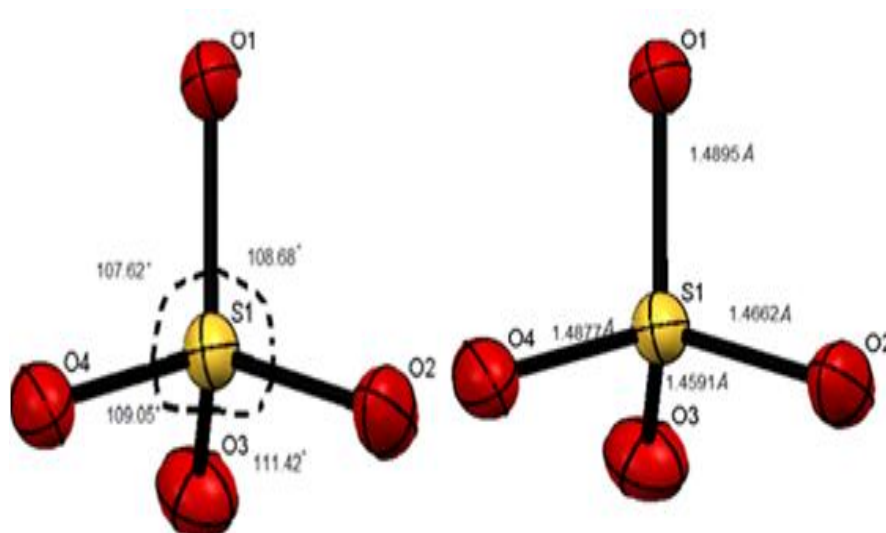


Figure 10- Géométrie de l'anion sulfate.

III-5-1-b-Environnement de l'anion sulfate

L'anion sulfate est entouré de quatre molécules d'eau et quatre entités cationiques (deux cations de type **A** et deux de type **B**), suite à l'existence de dix interactions intermoléculaires :

Quatre liaisons de type N-H...O : deux avec le cation (**A**) et deux avec le cation (**B**).

Deux liaisons de types C-H...O avec deux autres cations (**A**) et (**B**) (par symétrie).

Quatre liaisons de type O-H...O avec quatre molécules d'eau (Figure 11).

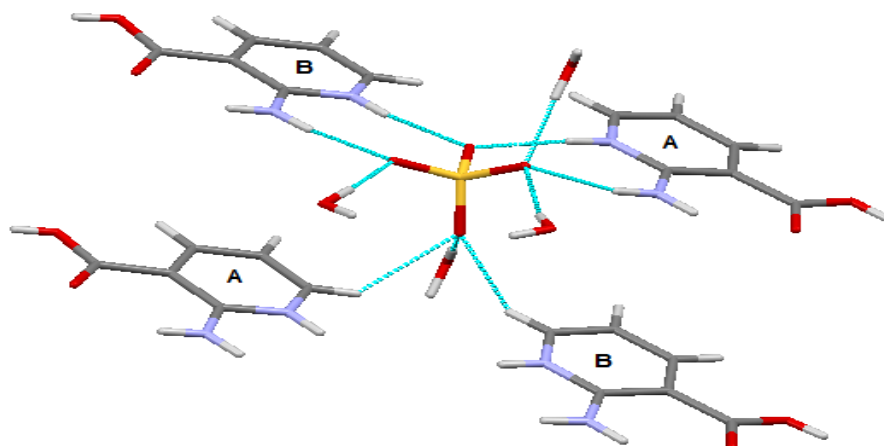


Figure 11- Environnement de l'entité anionique.

III-5-2-Géométries et environnements des cations 2-amino-3-carboxypyridinium (A) et (B)

III-5-2-a- Géométries des cations (A) et (B)

Le cation 2-amino-3-carboxypyridinium est une entité plane présentant un système cyclique quasi régulier (Figure 12), de géométrie semblable à celle rapportée dans la structure de l'acide 2-aminonicotinique [5] sauf pour les longueurs des liaisons C-O du groupement carboxylique. Dans la structure de l'acide 2-aminonicotinique, le COOH transfère son proton à l'atome d'azote du cycle conduisant à la formation d'un zwitterium.

Les deux distances C-O dans ce cas sont 1.234(2) Å et 1.266(2) Å alors que dans la présente structure, elles sont 1.214(2) Å et 1.317(2) Å dans le cation (A) et 1.217(2) Å et 1.316(2) Å dans le cation (B). Les distances interatomiques et les angles de liaisons dans les cations (A) et (B) sont donnés dans les tableaux 5,6 (ANNEXE I).

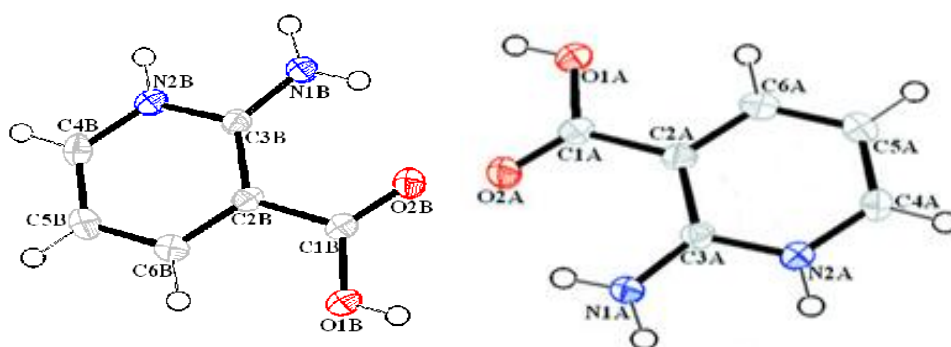


Figure 12- Les deux entités cationiques (A et B).

III-5-2-b-Environnements des cations (A) et (B).

Les deux types de cations (**A**, **B**) ont le même environnement (Figure 13), ils se trouvent environnés par quatre voisins (un cation, deux anions et une molécule d'eau), ils sont engagés dans le même type d'interactions intramoléculaires et intermoléculaires

Quatre liaisons de type N-H...O avec deux anions, un cation et une molécule d'eau (donneur).

Une liaison de type C-H...O avec un anion SO_4^{2-} (donneur).

Une liaison de type O-H...O avec une molécule d'eau (donneur).

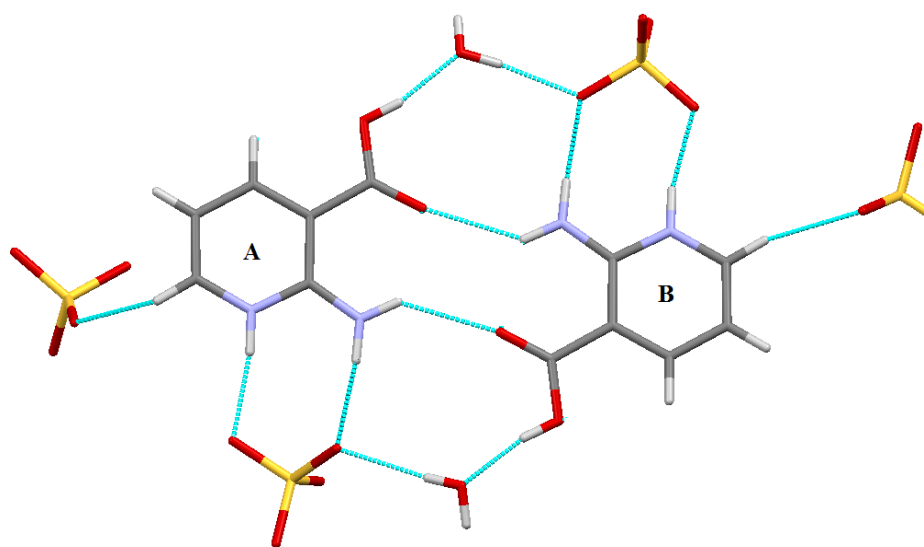


Figure 13- Environnements des entités cationiques (**A** et **B**).

La figure (14) illustre les interactions intramoléculaires :

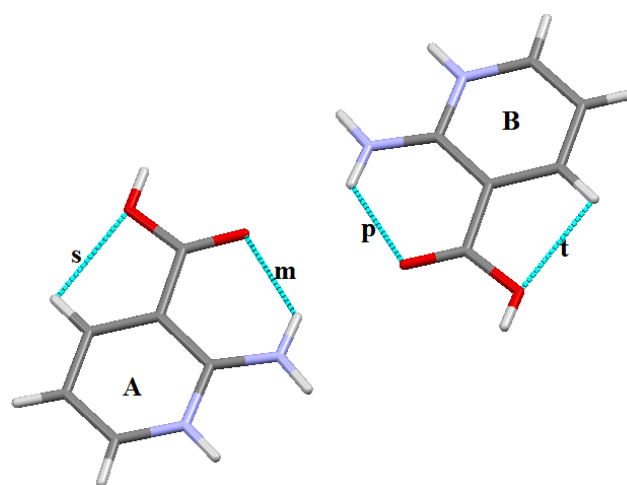


Figure 14- Les liaisons hydrogène intramoléculaires.

III-5-3-Environnements des molécules d'eau

Les environnements des molécules H₂O1W et H₂O3W sont semblables (Figure 15), chacune entre elle est entourée : d'une molécule H₂O2W, d'un anion et d'un cation (de type A pour H₂O3W et de type B pour H₂O1W). Chacune établit trois liaisons hydrogène de type O-H...O, elles sont donneurs d'hydrogène dans deux parmi elles et accepteur dans la troisième.

L'oxygène O3W de la molécule d'eau présente trois interactions de type O-H...O : deux interactions intermoléculaires tant que donneur avec une molécule d'eau H₂O3W et l'anion, une troisième interaction intramoléculaire tant que accepteur avec l'oxygène du cation, même chose pour O1W.

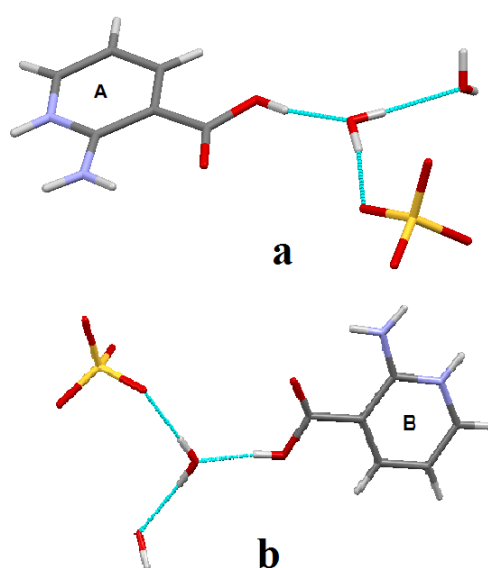


Figure 15- Environnements des molécules a) H₂O3W, b) H₂O1W.

L'environnement de la molécule d'eau H₂O2W est différent des deux autres, elle a quatre voisins : deux molécules d'eau (une de type H₂O1W et l'autre de type H₂O3W) et deux sulfates (Figure 16).

Cette molécule est engagée dans quatre interactions : deux de type O-H...O avec l'oxygène de deux anions, dans ce cas elle joue le rôle du donneur, alors qu'elle est accepteur dans deux liaisons de même type (O-H...O) avec les deux molécules d'eau H₂O1W et H₂O3W.

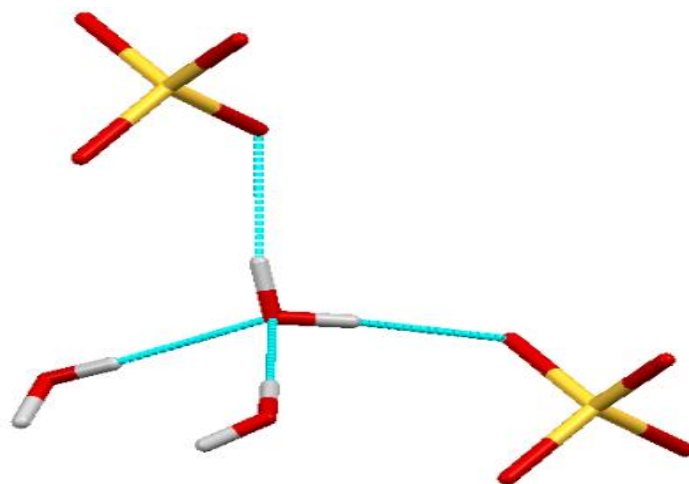


Figure 16- Environnement de la molécule H_2O .

IV-GRAPHE DU MODELE DES LIAISONS HYDROGENE DU COMPOSE BIS (2-AMINO-3-CARBOXYPYRIDINIUM) SULFATE TRIHYDRATE

Le graphe quantitatif de modèle des liaisons hydrogène de la présente structure a été réalisé à l'aide du programme RPluto [6].

IV-1-Graphe unitaire

La cohésion du réseau cristallin dans la présente structure comme nous l'avons mentionné précédemment, est maintenue grâce aux interactions hydrogène intermoléculaires, ce réseau présente aussi des liaisons hydrogène intramoléculaires notées **S** (self).

Toutes ces liaisons hydrogène conduisent d'après (Etter *et al.*, 1990, Bernstein *et al.*, 1995)[7] à la formation du modèle du graphe unitaire des liaisons hydrogène de ce composé, qui peut s'écrire :



Le tableau (2) illustre les schémas et les graphes unitaire des liaisons hydrogène de même type dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

IV-2-Graphe binaire

Les vingt liaisons hydrogène indépendantes formées dans ce composé, classées en trois types O-H...O, N-H...O et C-H...O, se combinent deux à deux dans le même type de liaisons ou dans des types différents pour former le graphe binaire (Tableau 7 : ANNEXE I), dont les motifs sont en majorité de type D avec des degrés variés [8].

L'étude du graphe binaire de ce composé montre que la chaîne infinie $C^2_2(6)$ est observée dans le même type de liaison O-H...O entre anion-eau, par contre, les autres sont formées par la combinaison de différents types comme par exemple $C^2_2(9)$ et $C^2_2(7)$ (Figure 17).

D'après la théorie des graphes, les liaisons hydrogène peuvent être décrites par des cycles de différentes tailles $R^3_4(10)$, $R^2_2(4)$, $S(5)$, $R^2_2(8)$, le cycle de type $R^2_2(4)$ est de taille plus petite par rapport aux autres, c'est le cycle formé dans le dimère cationique, le graphe basique est $D^1_2(3)$ et le graphe complexe est $R^2_2(12)$ (Tableau 8 : ANNEXE I).

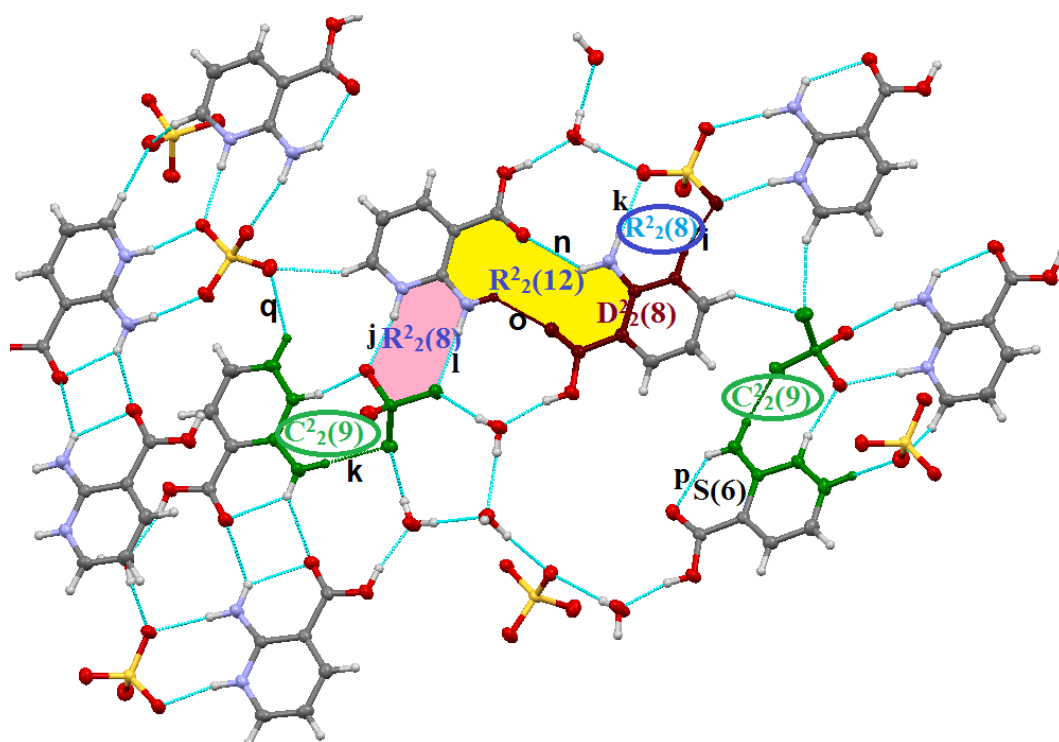


Figure 17 - Quelques motifs du graphe binaire du modèle de liaisons hydrogène dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

Une étude comparative entre la présente structure et ses structures homologues, c'est-à-dire les structures qui ont été obtenues en maintenant le même cation (2-amino-3-carboxypyridinium) mais en utilisant des anions différents, a été effectuée afin de voir si la substitution anionique a un effet sur l'arrangement structural et le réseau des liaisons hydrogène dans ces composés [9].

V-ANALYSE DE LA SURFACE D'HIRSHFELD

Le potentiel électrostatique est cartographié sur la surface d'Hirshfeld : le potentiel électrostatique positif (zone bleue) indique le potentiel de l'atome d'hydrogène donneur sur cette surface, tandis que l'atome hydrogène accepteur de liaison est représenté par un potentiel électrostatique négatif (région rouge) [10].

V-1-Les surfaces d'Hirshfeld de l'entité bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld entourant l'entité bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate permet de visualiser la nature des contacts qui ont lieu entre le cristal du composé et les molécules voisines. La figure (18) représente des taches rouges qui indiquent la présence des contacts rapprochés des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld.

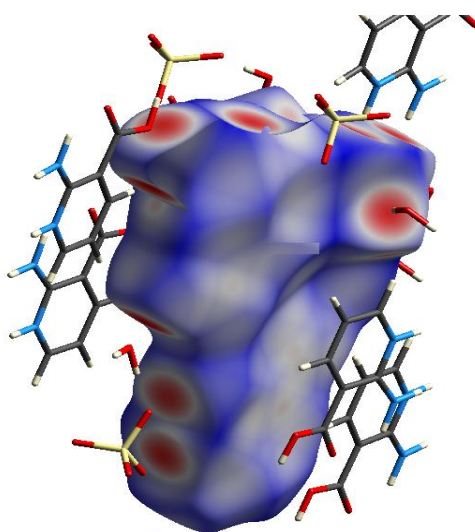


Figure 18- Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'entité bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate et des molécules voisines entourant cette surface.

La figure (19) illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour du cristal de la structure. Il est incontestable qu'il y a un grand nombre d'interactions avec les molécules voisines. Les contacts les plus fréquents sont ceux des liaisons O...H/H...O (39.5%), d'autres contributions sont présentées dans l'ordre décroissant de pourcentage : H...H (35.1%), C...O/O...C (9.8%), C...H/H...C (5.9%), N...H/H...N (3.8%), N...O/O...N (1.6%), O...O (0,8%).

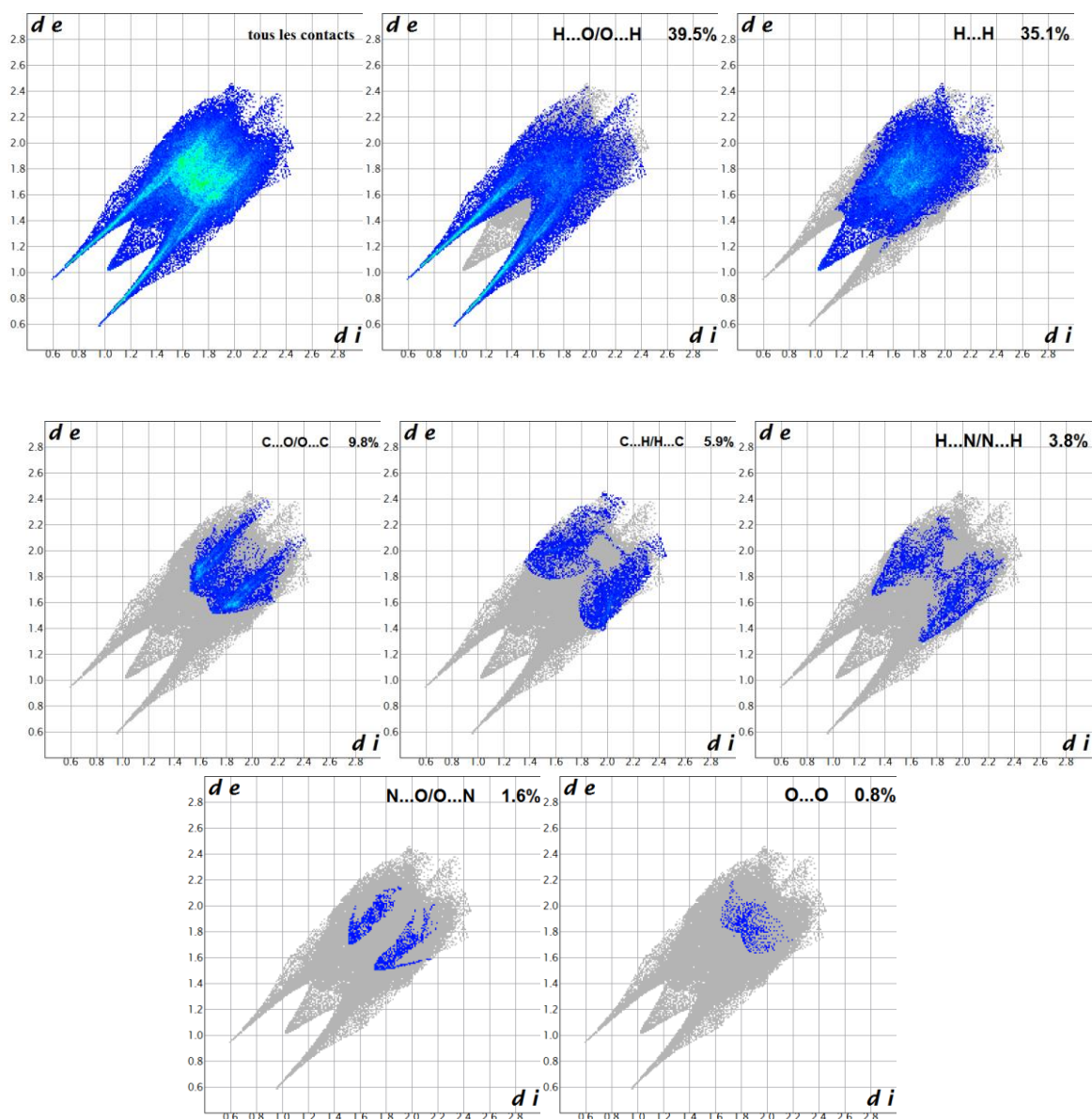


Figure 19-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld des différents contacts interatomiques entourant le cristal bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

d_e : distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'**extérieur** de cette surface.
 d_i : distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'**intérieur** de cette surface.

V-2- La surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate dans le cristal du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

La figure (20) montre une surface d'Hirshfeld mappée avec d_{norm} illustrant les taches où la distance intermoléculaire entre deux atomes est plus courte que la somme de leurs rayons de van der Waals. Un grand nombre d'interactions avec les molécules voisines est très remarquable.

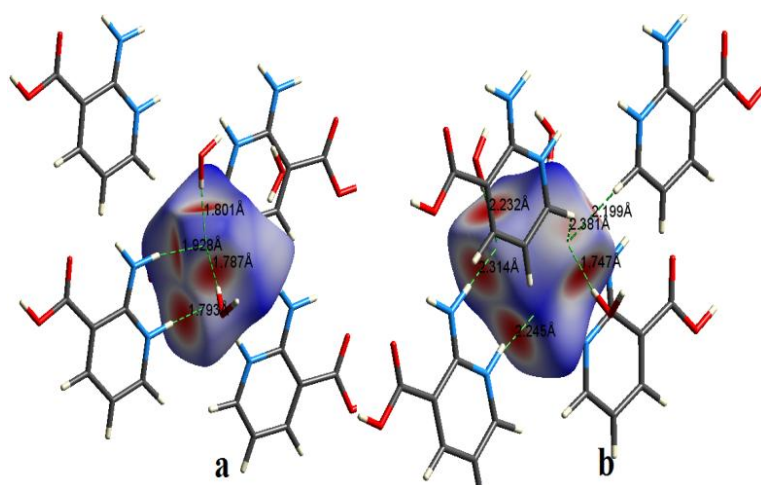


Figure 20- a) Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'anion sulfate du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, **b)** rotation de **a** avec un angle 180° .

Le graphique 2D détaillé à la figure (21) illustre la relation qui existe entre les atomes d'oxygène situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate et les atomes hydrogène situés à l'extérieur (molécules qui l'entourent), elle montre que les contacts H...O/O...H sont prédominants 99.3%.

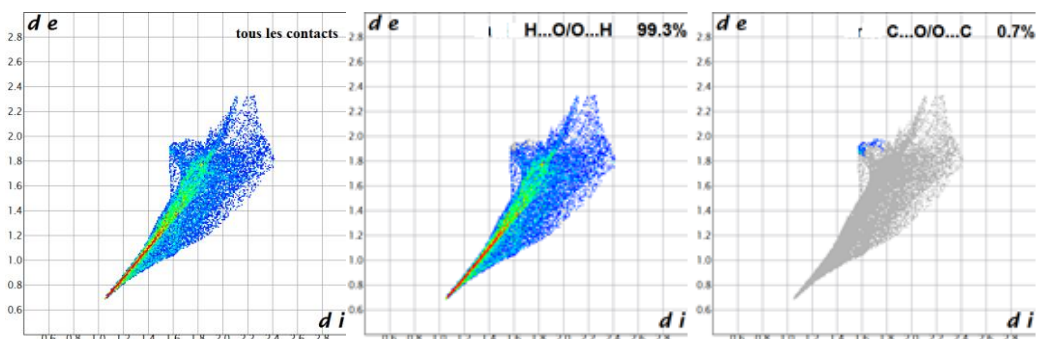


Figure 21- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

V-3- La surface d'Hirshfeld du cation (A) dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

La figure (22) montre une surface d'Hirshfeld représentée par le mode d_{norm} montrant les points où les accepteurs et les donneurs des liaisons hydrogène sont situés. L'intensité de la couleur indique l'intensité de l'interaction. Les lignes pointillées représentent les liaisons hydrogène.

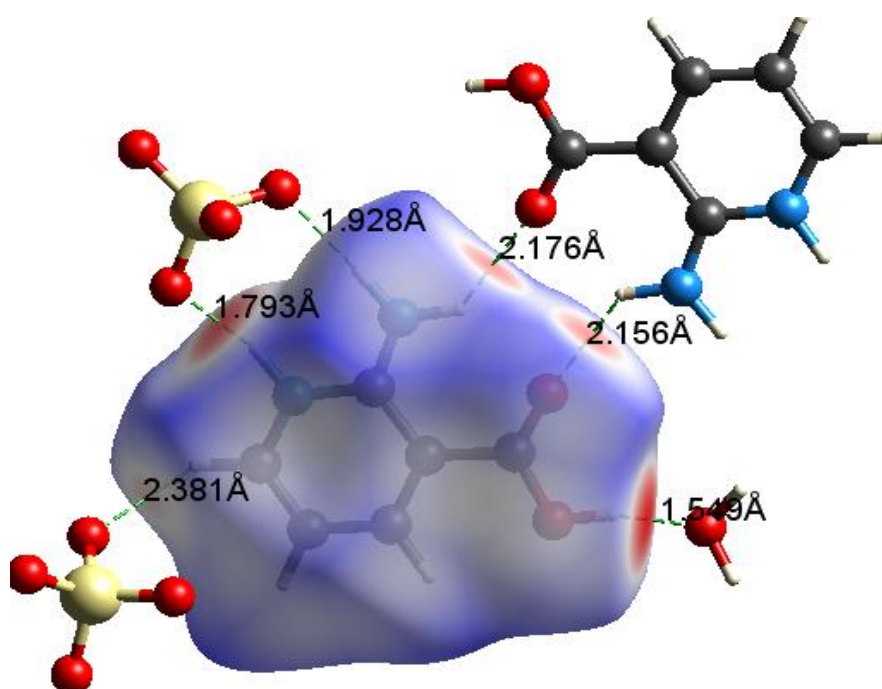


Figure 22-La surface d'Hirshfeld visualisée en mode (d_{norm}) de l'entité cationique (A) dans le cristal du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

L'empreinte digitale dépeinte à la figure-23 représente:

a) la distribution des paires (d_i, d_e) résultant des contacts O...H/H...O, qui contribuent avec 37.5 % à la surface d'Hirshfeld construite autour du cation (A).

b) les contacts H...H avec une participation de 33,3%,

c) les contacts C...H/H...C avec 11,3%,

d) Les contacts C...O/O...C avec 9%. Les autres contacts ont des taux de participations inférieurs à 5%.

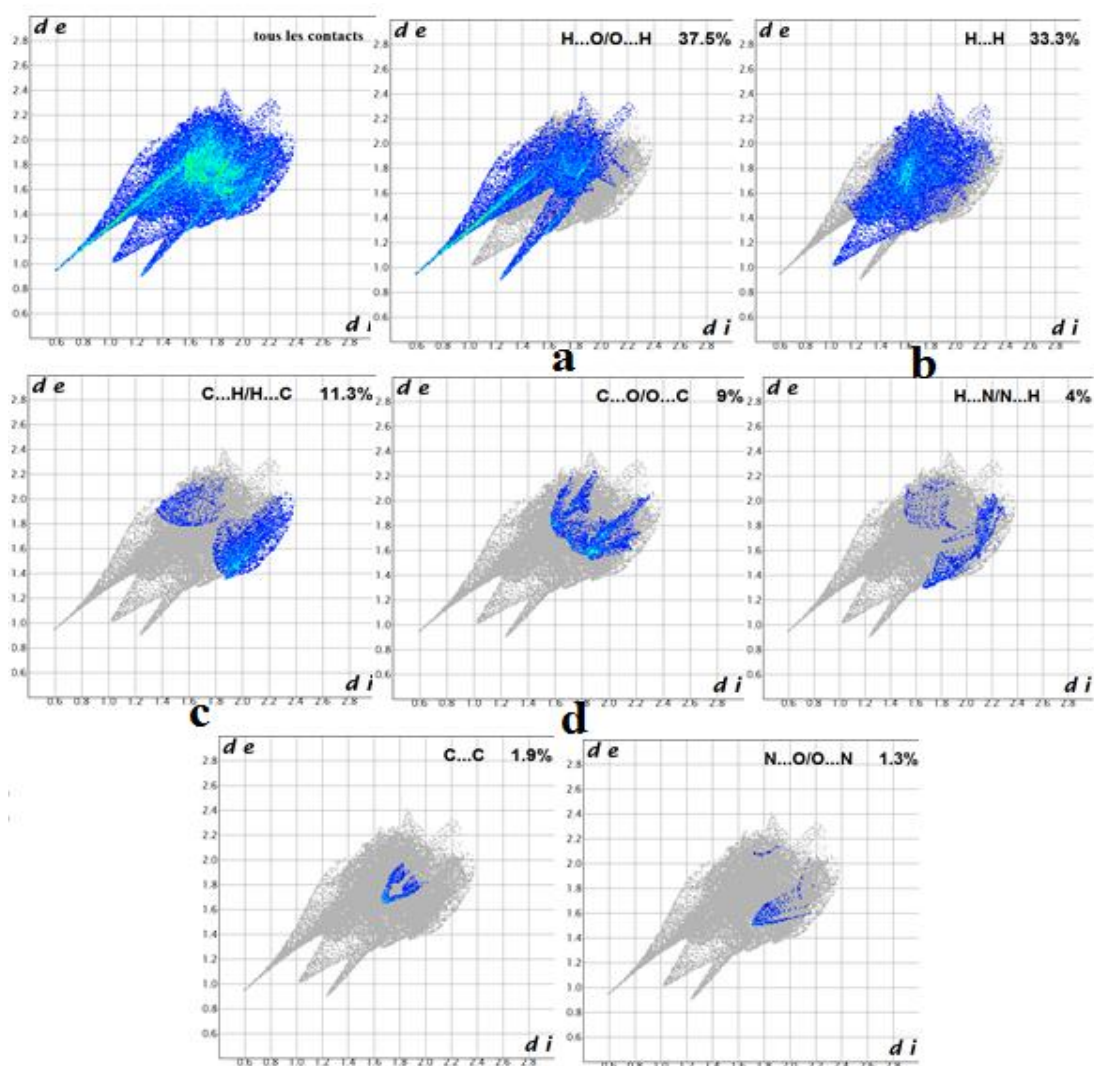


Figure 23- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cation (A) dans le cristal du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

V-4-La surface d'Hirshfeld du cation (B) dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

La cartographie conventionnelle d_{norm} de la surface d'Hirshfeld autour du cation a permis de mettre en évidence la nature des contacts O...H/H...O et les attribuer aux contacts entourant le cation (B), la figure (24) six contacts de type : cation-anion, cation-cation et cation-eau pouvant être attribués à des interactions N-H...O, N-H...O et C-H...O.

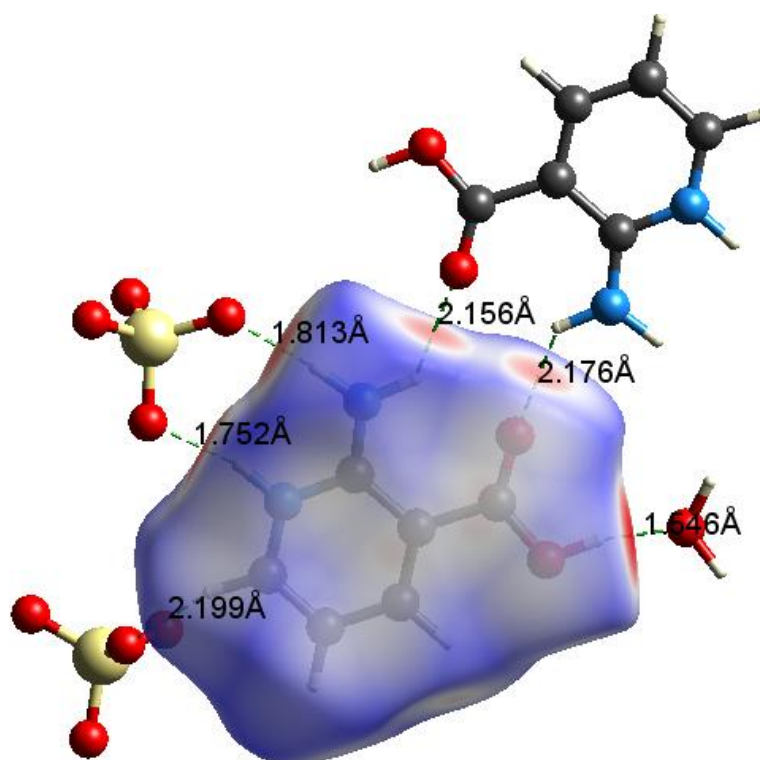
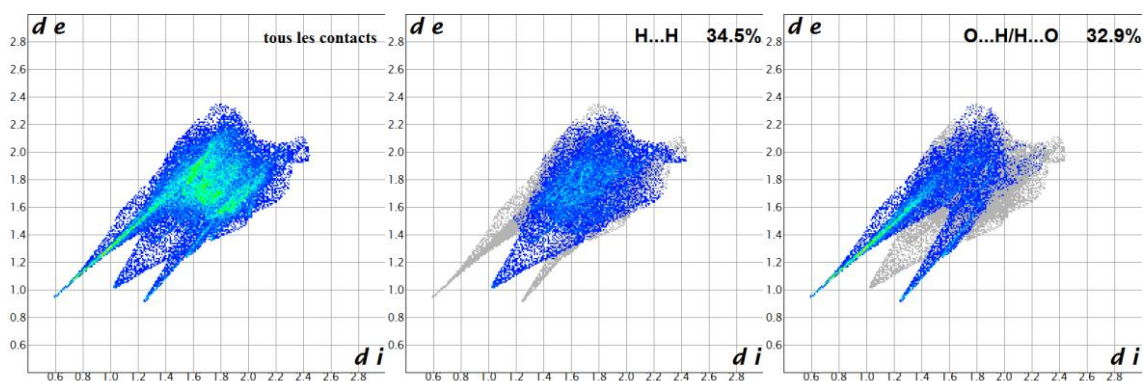


Figure 24-La surface d'Hirshfeld visualisé sur le mode (d_{norm}) de l'entité cationique (B) dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

Les intercontacts ont été tracés avec des empreintes digitales, les contacts H...H participent avec 34.5% des contacts totaux; quant aux interactions O...H/H...O de types cation-anion, cation-eau et cation-cation, elles participent avec 32.5% à l'ensemble des interactions visualisées sur la surface d'Hirshfeld. Plusieurs taches rouges accordés aux interactions O...C/C...O (13.9 %), sont identifiés avec un amas de points sur le graphique 2D (Figure 25).



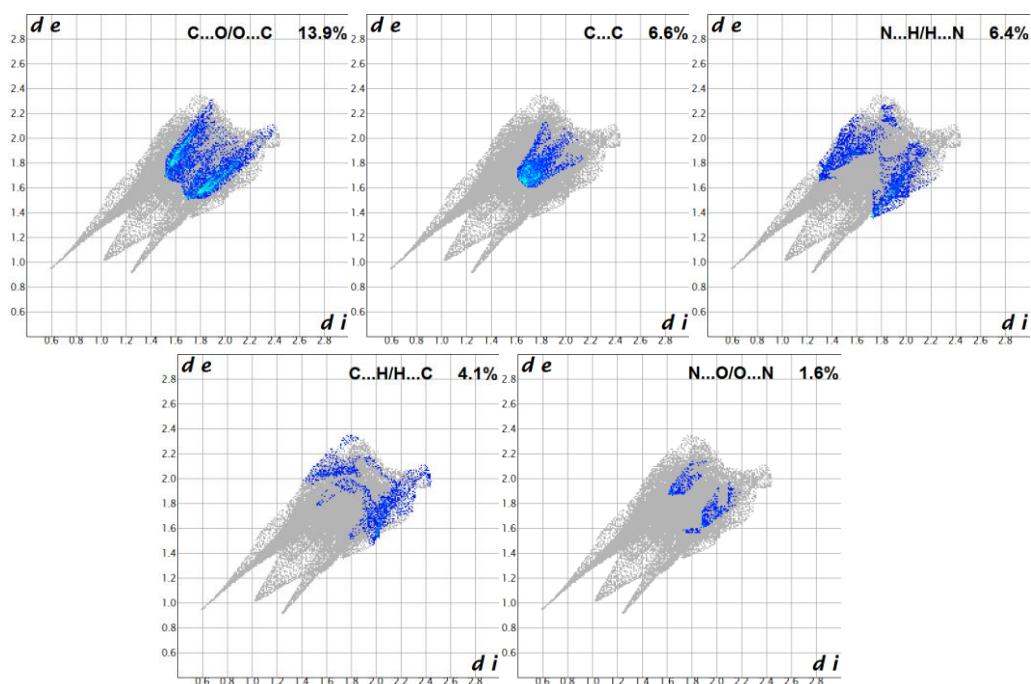


Figure 25-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cation (**B**) dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

V-5-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau H₂O1W dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld autour de cette molécule d'eau a mis en évidence l'existence des interactions intermoléculaires de type eau-eau, eau-anion et eau-cation. Les contacts O...H/H...O appartiennent aux régions des proches contacts, ces derniers sont identifiés avec les deux pics de la figure (27), et leur contribution est de 57%.

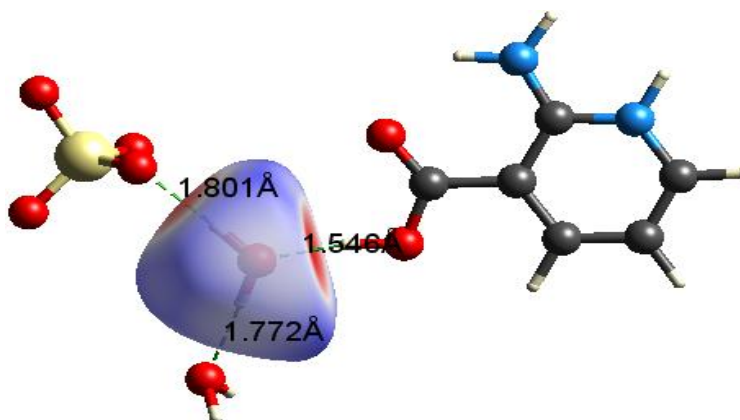


Figure 26-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de la molécule d'eau H₂O1W du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

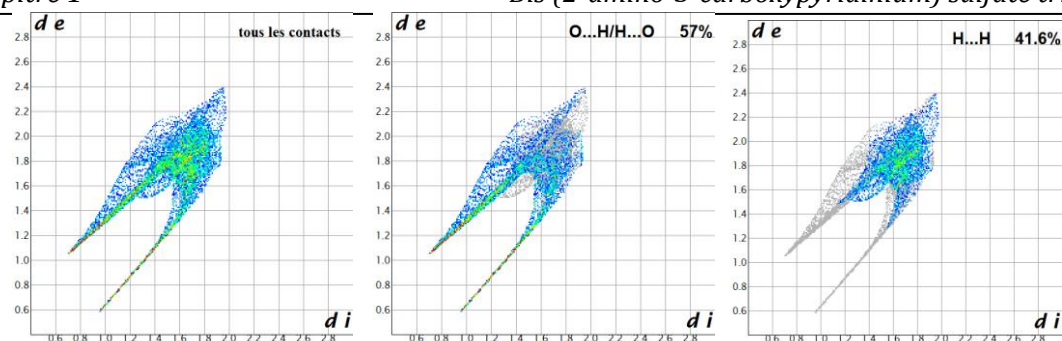


Figure 27-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau H_2O1W dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

V-6-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau H_2O2W dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

Les couples (d_i, d_e) qui représentent l'empreinte digitale simplifiée des contacts établis entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène situés de part et d'autre de la surface d'Hirshfeld (Figure 28) entourant cette molécule d'eau sont illustrés sur la figure-29; le diagramme 2D montre que les contacts $O...H/H...O$ de type eau-eau et eau-anion participent avec 59.2% au total des contacts.

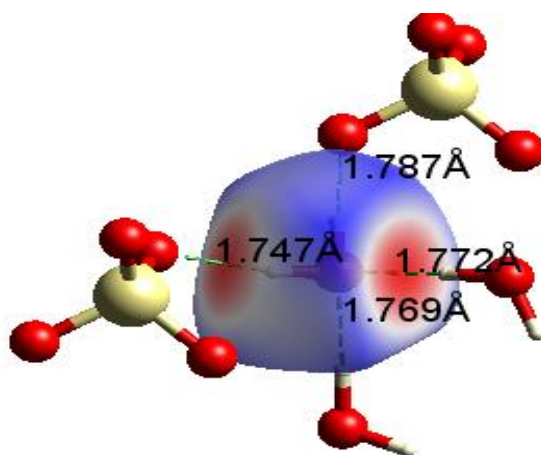


Figure 28-la surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de la molécule d'eau H_2O2W dans le cristal du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

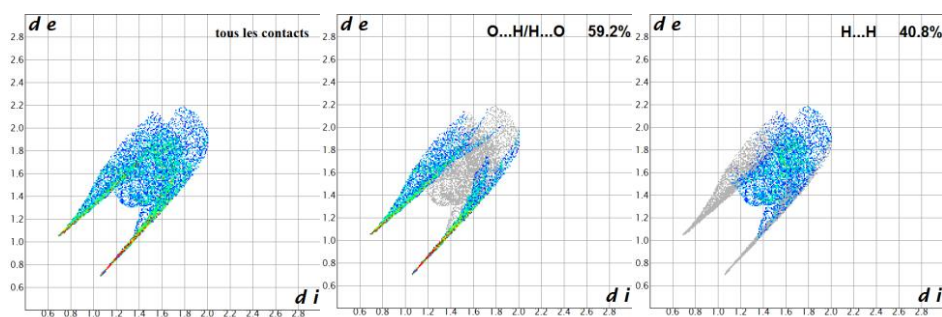


Figure 29-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau H_2O2W du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

V-7-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau H₂O3W dans le composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

Les contacts O...H/H...O représentent 53.2 % de la totalité des contacts adjacents la surface d'Hirshfeld entourant la molécule d'eau H₂O3W (Figure 30), les plus proches contacts sont situés à l'extrémité de la zone de points en forme de griffes (Figure 31).

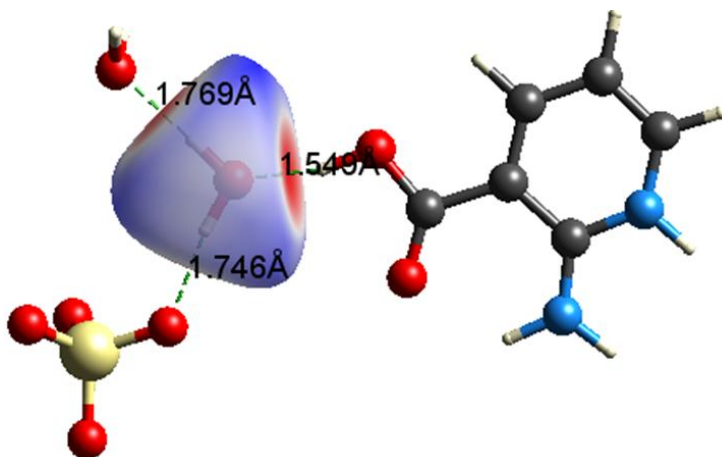


Figure 30-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de la molécule d'eau H₂O3W du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

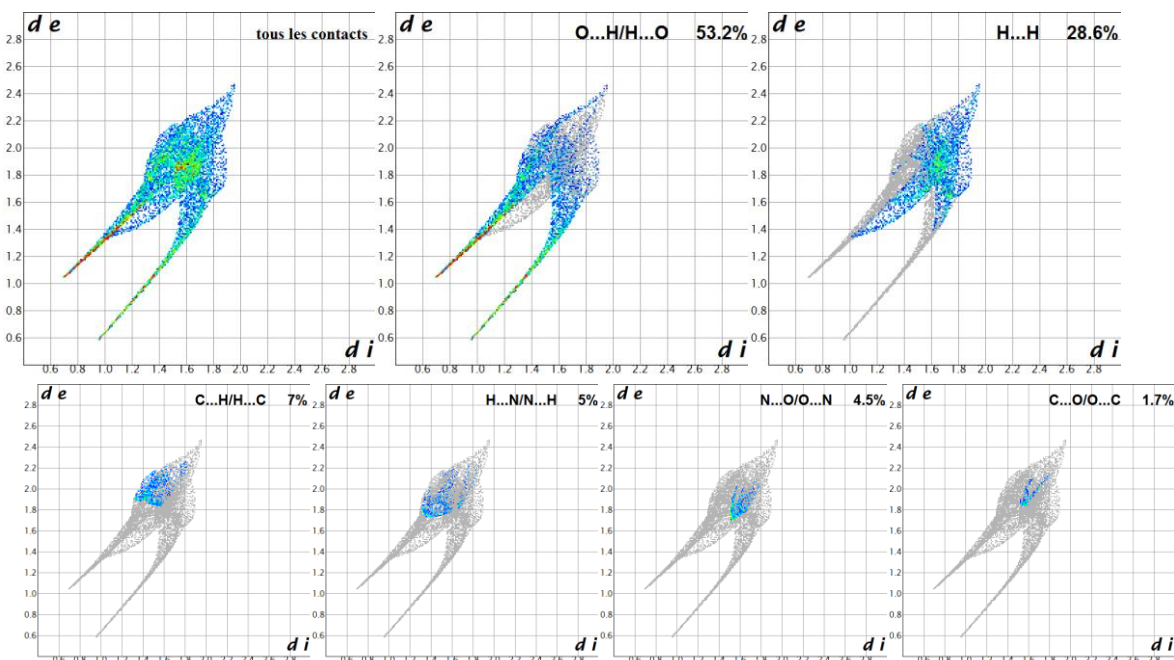


Figure 31-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau H₂O3W du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.

Le graphique ci-dessous (Figure 32) dépeint les pourcentages des interactions interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, ainsi que les pourcentages des différentes interactions formées par les entités constituant ce composé.

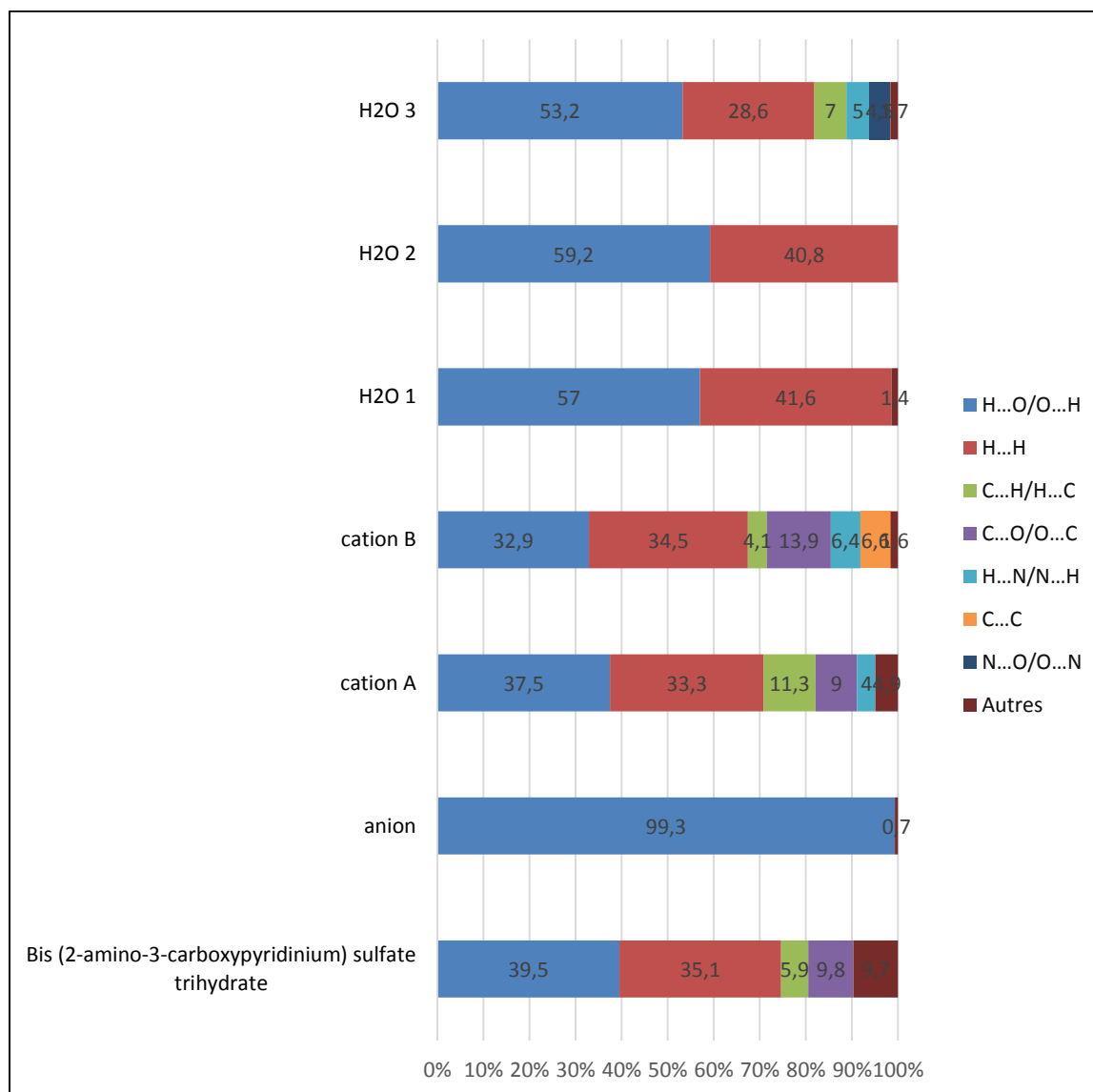


Figure 32- Pourcentage des interactions interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, ainsi que les pourcentages des différentes interactions des entités : anionique , cationiques et molécules d'eau.

VI-CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons synthétisé le nouveau composé hybride bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, qui cristallise dans le système orthorhombique, du groupe d'espace $P2_12_12_1$; dont les paramètres de maille sont : $a = 6.5372 \text{ \AA}$, $b = 12.3141 \text{ \AA}$, $c = 23.0274 \text{ \AA}$, et $V = 1853.7 \text{ \AA}^3$. Le cristal étudié a été traité en tant qu'une macule d'inversion avec deux configurations différentes, l'une constitue 45(6)% de la composition du cristal et l'autre 55(6)%. Ce composé a deux cations organiques symétriquement indépendants (A et B), 2-amino-3-carboxypyridinium ($C_6H_7N_2O_2^+$), un anion minéral sulfate (SO_4^{2-}), et trois molécules d'eau (H_2O).

L'étude structurale a mis en évidence la présence de plusieurs couches où l'orientation est selon la direction \vec{a} , ces couches sont constituées par des dimères cationiques 2-amino-3-carboxypyridinium, entre les quelles se situent les molécules d'eaux et les anions sulfates regroupés par paires pour former des couches qui s'étendent parallèles au plan (001). L'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Les liaisons hydrogène présentes dans ce composé sont de type O-H...O, N-H...O et C-H...O, ce sont des liaisons faibles et modérées, elles ont conduit à un graphe unitaire composé de seize chaînes finies D et quatre self S.

Des détails sur les différentes interactions intermoléculaires sont obtenus grâce aux surfaces d'Hirshfeld dessiner autour du composé et autour de chaque entité. Cela a mis en évidence la prédominance des contacts O...H/H...O sur les différents autres types de contacts.

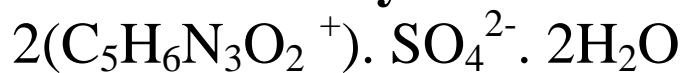
Références

- [1] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67,953-954.
- [2] R. Bouchene, S. Bouacida, F. Berrah and J.-C. Daran, *Acta Cryst*,2012, E68,1493-1494.
- [3] F. Berrah, S. Bouacida, H. Anana and T. Roisnel, *Acta Cryst*,2012, E68, 1601-1602.
- [4] F. Berrah, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67,2057-2058.
- [5] A. Pawlukojć, W. Starosta, J. Leciejewicz, Natkaniec and D. Nowak, *Acta Cryst*,2007,E66.
- [6] http://francais.softpicks/download/RPluto_fr-322752.htm
- [7] J. Bernstein and R. E. Davis, *Graphe set analysis of hydrogen-bond motifs :Implications of molecular and materials structure for new technologies. (Eds. J.A.K.Howard et al.). kluwer academic publishers,Netherlands, 1999.*
- [8] L. Brunsveld, B.Folmer, R. P. (2016). *Chem. Rev.* 101, 4071–4097.
- [9] H. Annana, *Magister en chimie, UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI), 2013.*
- [10] M. A. Spackman, J. J. McKinnon and D. Jayatilaka, *rystal Engineering Communications*, 2016, 10, 377-388.

CHAPITRE 2

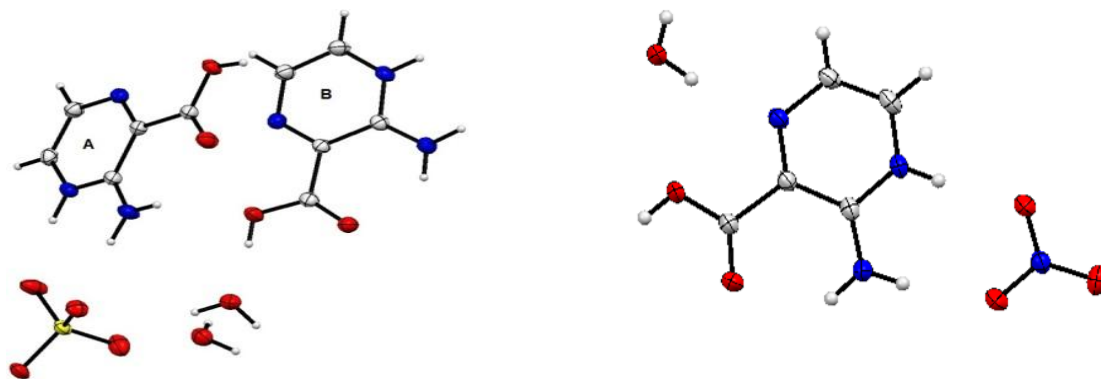
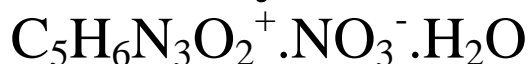
**Synthèses, études cristallographiques,
graphes des liaisons hydrogène, analyse de
la surface d'Hirshfeld et étude comparative
des deux composés :**

**bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium)
sulfate dihydrate**



et

**2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate
monohydrate**



I-INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux composés hybrides à base du même acide aminé et de deux acides minéraux différents : l'acide sulfurique et l'acide nitrique.

1-La réaction entre l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique et l'acide sulfurique, a donné le composé **bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate** de formule $(2C_5H_6N_3O_2^+ \cdot SO_4^{2-} \cdot 2H_2O)$ noté **(I)** [1].

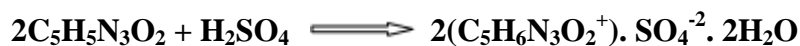
2-La réaction entre l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique et l'acide nitrique a donné le composé **2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate** $(C_5H_6N_3O_2^+ \cdot NO_3^- \cdot H_2O)$ noté **(II)**[2],[3].

Une étude comparative est faite dans le but de vérifier l'effet du maintien de la même entité cationique et le changement de l'entité anionique sur le réseau de liaisons hydrogène et donc sur les graphes-set dans les deux composés **(I)** et **(II)**. La diversité des graphes-set est essentiellement due à la différence des unités asymétriques des deux composés, ainsi aux divers types de liaisons hydrogène que les entités effectuent entre elles dans chaque composé, comme nous le verrons ultérieurement. L'analyse des différents contacts interatomiques par le biais de la surface d'Hirshfeld sera aussi discutée.

II-PARTIE EXPERIMENTALE

Le composé **(I)** a été préparé à partir d'une solution aqueuse constituée de l'acide 3 - aminopyrazine 2- carboxylique avec un excès de l'acide sulfurique. L'évaporation lente de la solution, mène à des aiguilles de couleur jaune qui ne sont pas maclés.

Nous avons cependant pu avoir un autre composé noté **(II)** qui a la même couleur et la même forme (aiguilles jaune), après chauffage et évaporation lente à l'air libre du mélange en solution aqueuse constitués de l'acide 3 - aminopyrazine 2- carboxylique -précédemment utilisé et un excès d'une solution de l'acide nitrique selon les schémas réactionnels suivant :



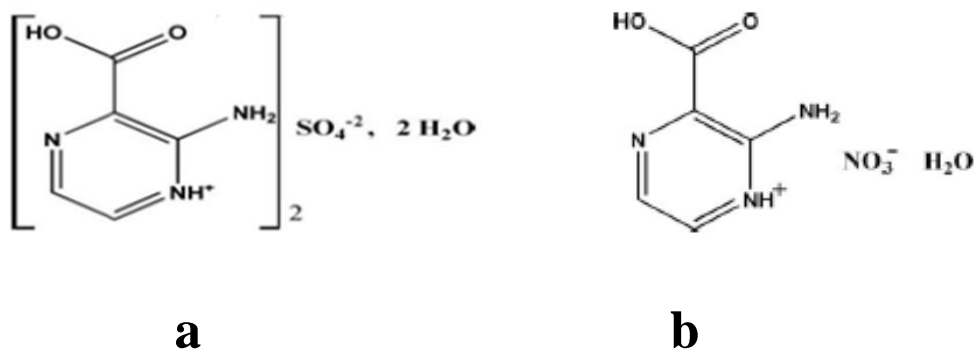


Figure 1- Composés synthétisés :a-composé (I), b-composé (II).

III- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

III-1-Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par les monocristaux des deux composés ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEXII, on utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ de Mo. ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées dans un domaine angulaire en θ allant de $2.8\text{--}27.5^\circ$.

La stratégie de la collecte des données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont consignées dans les tableaux 2 et 3 (ANNEXE II).

III-2-Résolution et affinement de la structure

Les structures ont été déterminées après traitement de l'ensemble des données de diffraction, où les modèles structuraux ont été proposés par les méthodes directes. La localisation des atomes et l'affinement des structures ont été effectués, toute ces opérations ont conduit aux facteurs de réalisabilité non pondéré $R = 0,035$ et pondéré $R_w = 0,096$ avec un facteur d'estime de la variance (GOF) $S = 1.031$ pour le composé Bis (2-Amino- 3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate .

L'affinement du 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate $C_5H_6N_3O_2^+ \cdot NO_3^- \cdot H_2O$ a conduit aussi aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 0.036$ et pondéré $R_w = 0.097$ avec une estimation de variance $S = 1.03$.

Tous les atomes non hydrogène ont été affinés avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les atomes d'hydrogènes des molécules d'eau ont été localisés dans les cartes de Fourier différence et affinés avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$. Les autres atomes d'hydrogènes ont été localisés dans les cartes de Fourier, mais introduits dans des positions calculées et traités par rapport à leurs atomes parents (C, N ou O) avec $\text{C}-\text{H} = 0,95\text{\AA}$, $\text{O}-\text{H} = 0,84\text{\AA}$ et $\text{N}-\text{H} = 0,88\text{\AA}$, et $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C ou N})$ et $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Les coordonnées des différents atomes et leurs déplacements atomiques anisotropes ou isotropes des deux composés sont illustrés dans les tableaux 4 et 9 (ANNEXE II).

III-3-Description des structures

III-3-1-Les unités asymétriques

Après détermination structurale du composé (I), on a constaté que l'unité asymétrique est constituée de deux cations organiques $2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+)$ monoprotonés, d'un anion minéral SO_4^{2-} et deux molécules d'eau (Figure 2a). Quant à l'unité asymétrique du composé (II) elle contient moins d'entités symétriquement indépendantes et qu'elles occupent des positions générales : un seul cation ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+$), un anion nitrate (NO_3^-) et une molécule d'eau (Figure 2b). Toutes les entités des deux composés sont symétriquement indépendantes, et les atomes sont en positions générales.

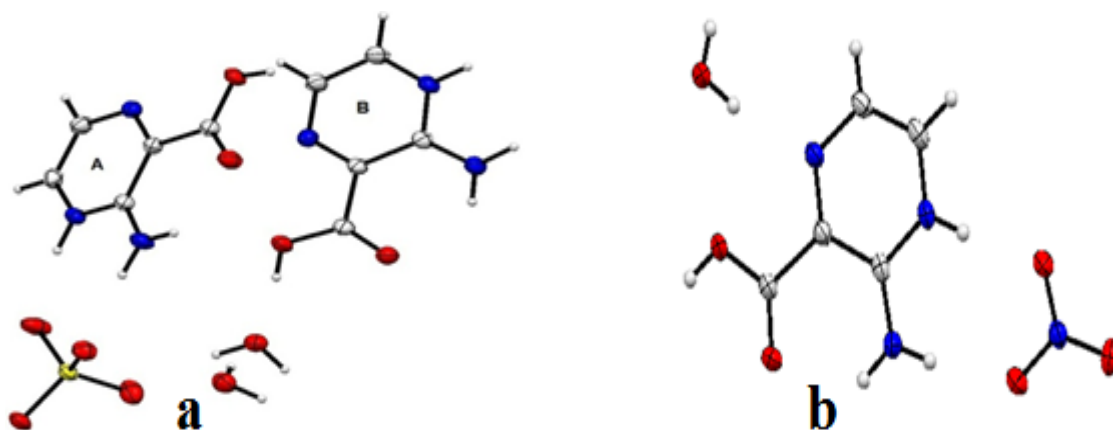


Figure 2- Unité asymétrique : a) du composé (I), b) du composé (II).

III-3-2- Les mailles élémentaires

La maille élémentaire du composé (I) contient quatre unités asymétriques (Figure 3a) dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle riche en liaisons hydrogène contrairement à la maille élémentaire du composé (II) qui contient deux unités asymétriques (Figure 3b) générées par un centre d'inversion.

Le maintien d'un même cation et la substitution de l'anion sulfate par l'anion nitrate de géométrie complètement différente, à une influence directe sur la disposition des couches, cette influence déjà distinguée au niveau des volumes des mailles et des groupes d'espace.

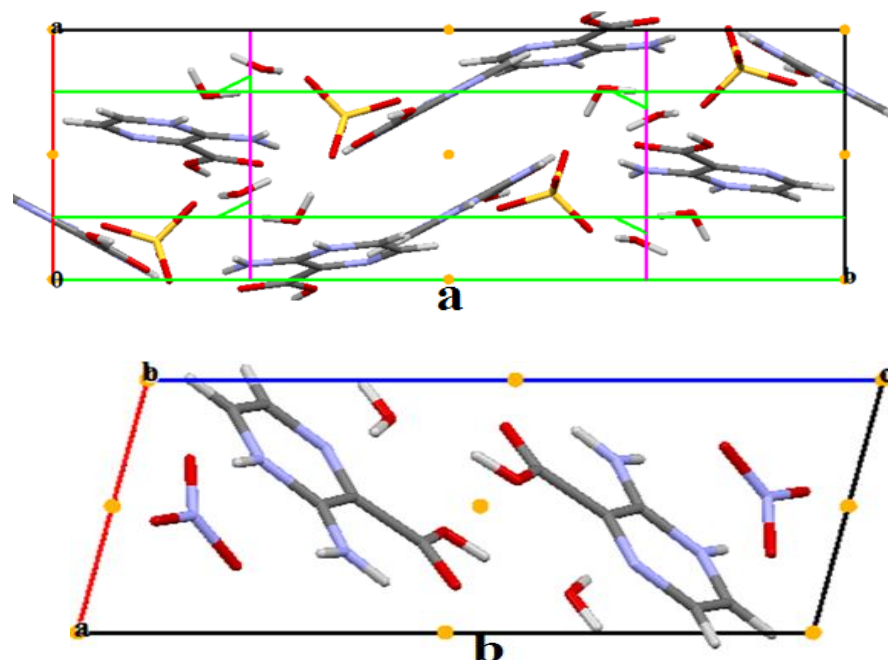


Figure 3-Maille élémentaire a) du composé (I), b) du composé (II).

III-3-3- La protonation

Grâce à la forte libération de protons H^+ par les deux acides : sulfurique et nitrique qui permettent facilement la protonation des atomes d'azote, l'entité cationique 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium des deux composés est monoprotonée, ce cation possède 4 sites de protonation possibles mais la protonation se fait dans l'atome d'azote avec le moins encombré stériquement comme le montre la figure (4).

Ce mode de protonation a été observé dans les autres structures à base de l'acide 3-aminopyrazine 2-carboxylique dans lesquels on a remarqué la fixation des protons apportés par d'autres acides minéraux dans les composés : 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium dihydrogen phosphate [4], 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium perchlorate bis(2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate) monohydrate [5],[6].

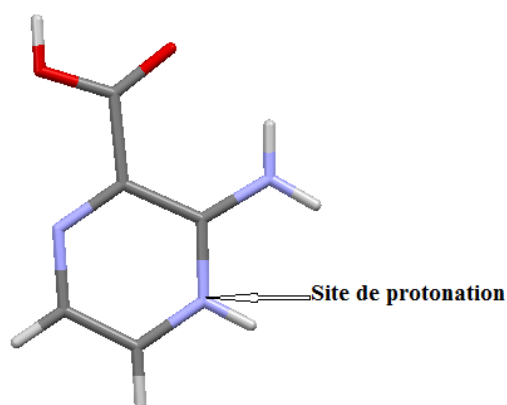


Figure 4-Protonation du cation amino-3- carboxypyrazin-1-ium.

III-3-4-Projections des structures et de leurs entités

L'empilement tridimensionnel du composé (**I**) peut être décrit en considérant des feuillets cationiques infinis de forme ondulée, et des chaînes mixtes (anion-eau) en zigzag, ces feuillets et ces chaînes sont perpendiculaires les uns aux autres (Figure 5), et sont générés suite à l'existence de trois genres d'éléments de symétrie :

- ✓ Centre d'inversion à $[0,0,0]$.
- ✓ plans de glissements (2_1) perpendiculaires à $[0,1,0]$.
- ✓ Axes hélicoïdaux (a) dans la direction $[0,1,0]$.

L'unité asymétrique est liée aux autres unités qui l'entourent via des liaisons hydrogène suivant la symétrie $P2_1/a$ ce qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure 5a). Selon leurs orientations, on peut distinguer deux sortes de chaînes cationiques du même cation (**A**), la première dirigée parallèlement au plan (470) , la deuxième chaîne est parallèle au plan $(-4\ 7\ 0)$ (Figure 5b).

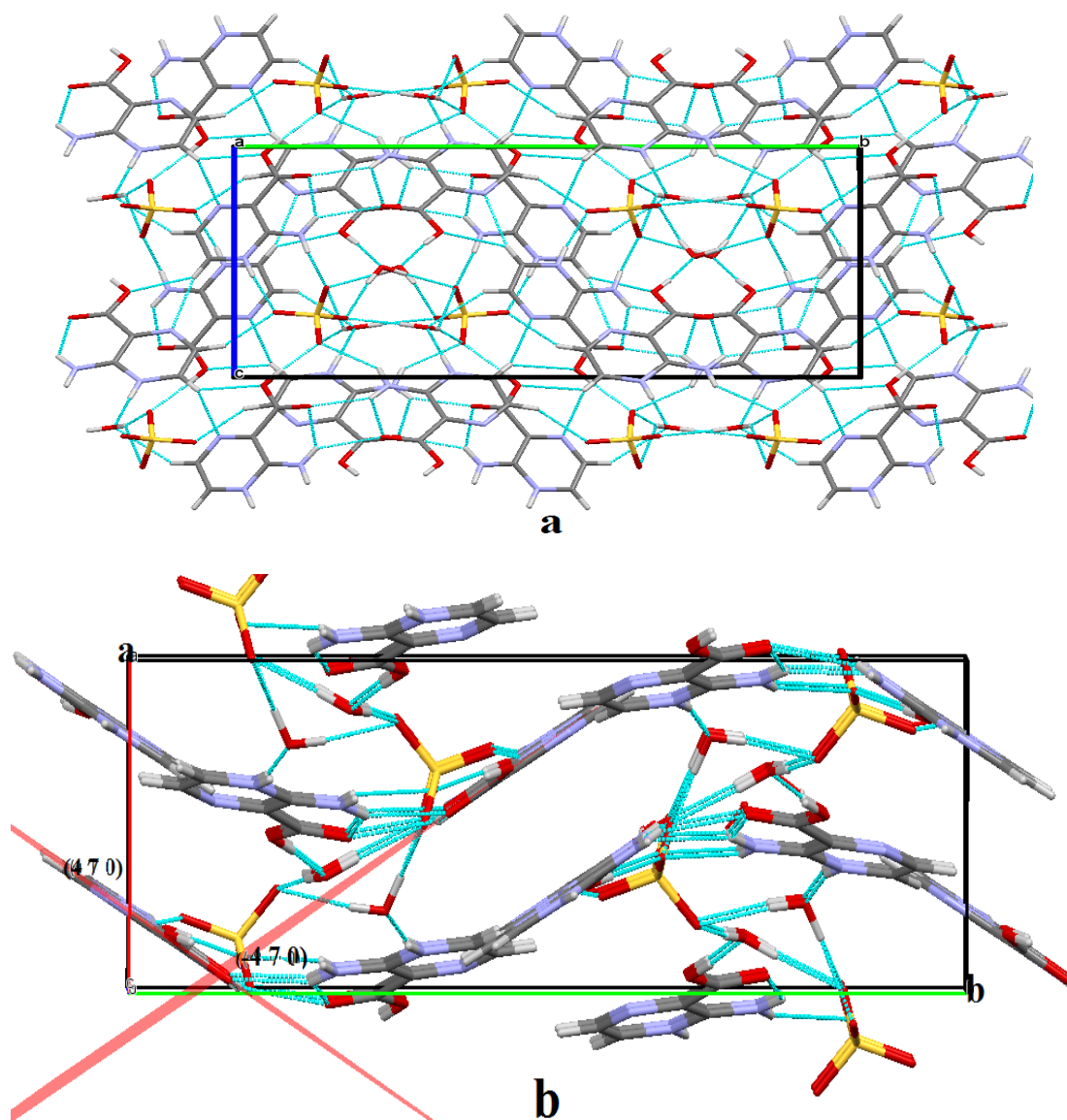


Figure 5-Projections de la structure du composé (I) a,b suivant les axes \vec{a} et \vec{c} successivement.

L'empilement cristallin de la structure bidimensionnelle du composé (II) est constitué par une succession de couches cationiques et de couches mixtes anion-eau générées grâce à l'existence d'un seul élément de symétrie : un centre d'inversion situé à l'origine de la maille (Figure 6a), ces couches s'alternent le long de l'axe \vec{b} et se déploient parallèlement à l'axe \vec{c} , les entités du composé (II) qui se développent de manière que les dimères cationiques centrosymétriques 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 (-1-13) (Figure 6b).

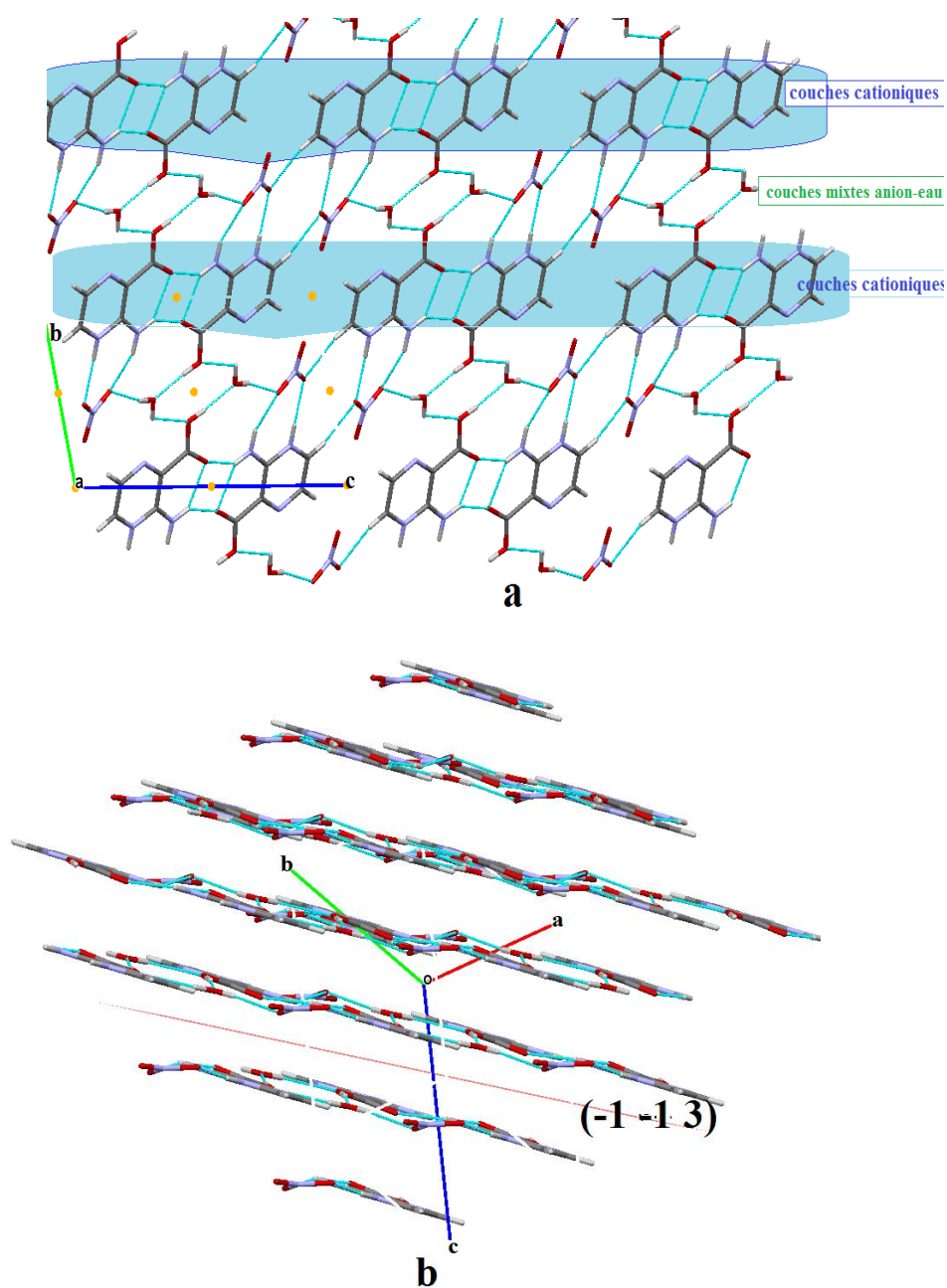


Figure 6-a) Projections de la structure du composé (I) suivant l'axe \vec{a} , **b)** Vue du réseau bidimensionnel de la structure du composé (II).

L'empilement du composé (II) peut être décrit en considérant deux types de zones (Figure 7):

- Une zone hydrophile comprenant les groupements carboxyliques et les molécules d'eau.
- Une zone hydrophobe comprenant le cycle pyrazinique et les anions nitrates.

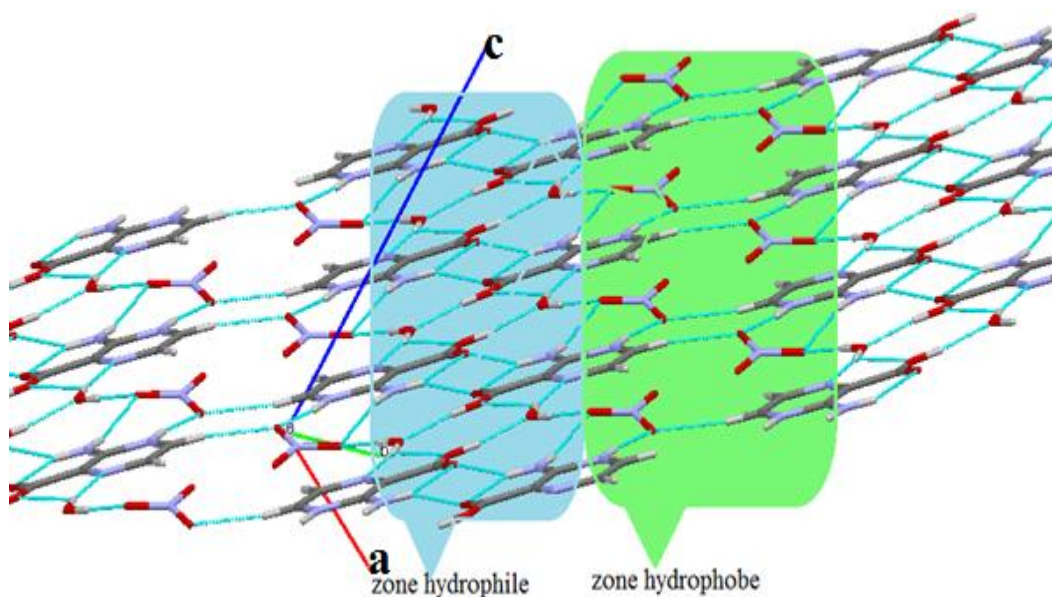


Figure 7- Projection de la structure illustrant l'alternance entre les zones hydrophobes et les zones hydrophiles dans le composé (II).

III-3-4-a-Projections des cations organiques

Dans un feuillet cationique du composé (I), les cations qui forment des dimères s'interconnectent conduisant à la formation d'anneaux de taille remarquable, il ressemble de quelque sorte à un nid d'abeille. Chaque dimère résulte de la jonction entre un cation de type (A) et un cation de type (B) par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène N-H...O formées entre le NH₂ de l'amine et l'oxygène de la fonction acide.

Les entités organiques se joignent entre elles et conduisent à la formation des couches 2D qui s'empilent parallèlement aux plans (011). Ces couches se distinguent par la présence du cycle R₆⁶(26) (Figure 8a), les anions et les molécules d'eau viennent s'installer dedans pour assurer la jonction entre les couches 2D ce qui conduit à un réseau 3D dans ce composé.

Dans le composé (II) les liaisons de type N-H...O donnent naissance à des dimères reliés par un centre d'inversion non liés les uns aux autres ; ces dimères se développent en zigzag selon les axes \vec{a} et \vec{b} , et entre elles s'intercalent les anions nitrates et les molécules d'eau (Figure 8b).

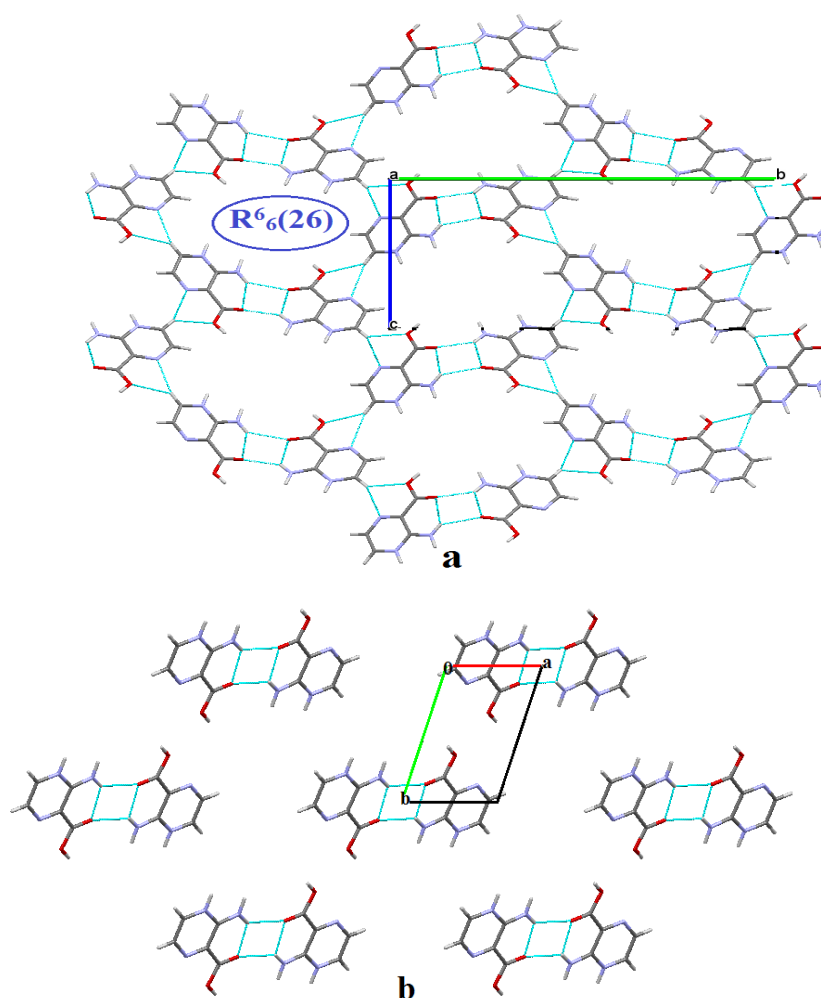


Figure 8- Projections des : **a)** Feuillet de cations du composé **(I)** suivant \vec{a} . **b)** dimères cationiques du composé **(II)** projeté suivant \vec{c} .

III-3-4-b-Projections des anions sulfates et nitrates

Les deux anions sulfate et nitrate sont des sites accepteurs de liaisons hydrogène.

On remarque qu'il n'existe pas de liaisons hydrogène apparentes entre les entités anioniques du composé **(I)**, cependant la cohésion de ces dernières est assurée par l'intermédiaire des molécules d'eau. Les chaînes mixtes (anion-eau) en zigzag qui se développent parallèlement à l'axe \vec{a} et passent à travers les anneaux (de la figure 8a) formés par les dimères cationiques, établissent des ponts entre deux feuillets successifs conduisant ainsi à l'empilement tridimensionnel (Figure 9).

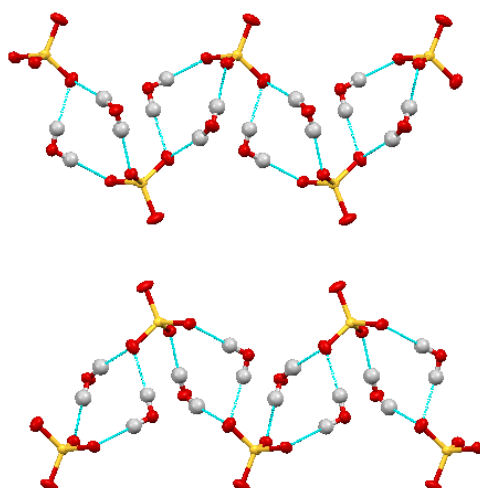


Figure 9-Projection partielle de la structure montrant des chaînes mixtes anion-eau du composé (I).

Sur cette projection (Figure 10) on remarque l'assemblage des molécules d'eau dans la zone hydrophile, et les anions nitrates dans la zone hydrophobe.

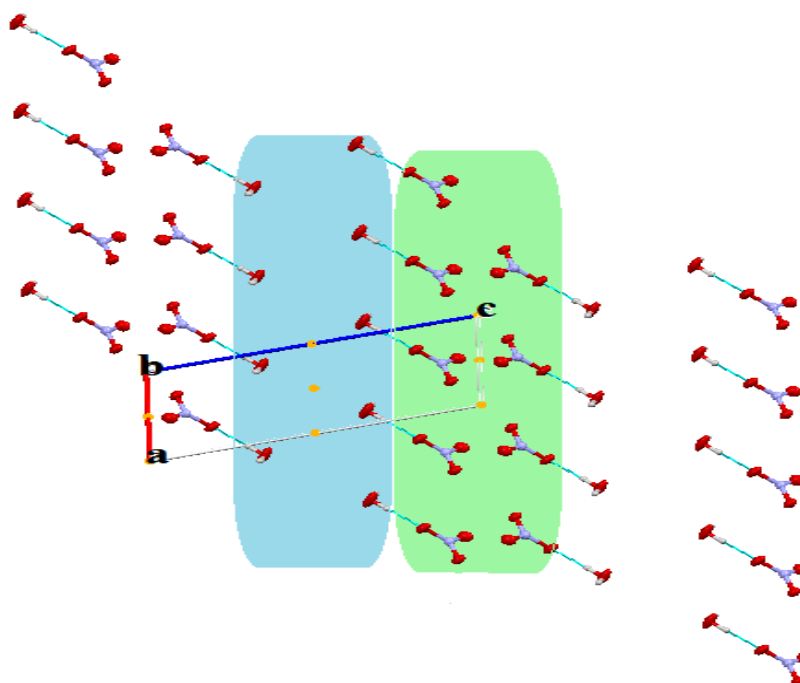


Figure 10-Projection partielle de la structure montrant les couples anion-eau du composé (II) suivant l'axe \vec{b} .

La projection des couples nitrate-eau liés par une liaison de type O-H...O dans le plan (ab) montre leur distribution en zigzag suivant l'axe \vec{a} , on remarque la naissance d'un dimère généré par centre de symétrie pour avoir des chaînes qui se répètent le long de l'axe \vec{b} (Figure 11).

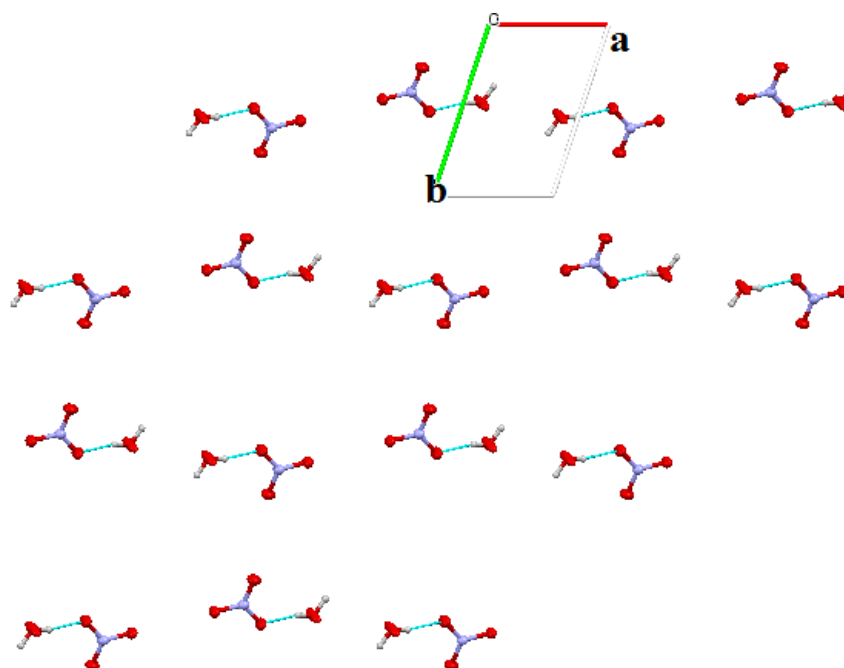


Figure 11-Projection partielle de la structure montrant les couples anion-eau du composé (II) suivant l'axe \vec{c} .

III-4- Liaisons hydrogène dans les deux composés (I) et (II)

Les vingt-et-une liaisons hydrogène caractéristiques du composé (I) sont reportées dans le tableau (1), suivant la nature de l'atome donneur et de l'atome accepteur, on remarque l'existence de liaisons moyennement fortes de type O-H...O, moyennes de type N-H...O et liaisons faibles de type C-H...O et C-H...N qui renforcent la cohésion de l'édifice cristallin.

D'un autre côté, on ne trouve que neuf liaisons hydrogène moyennes et faibles formées dans le composé (II), elles sont illustrées dans le tableau (2). Les mêmes types de liaisons observés dans le composé (I) sont présents dans le composé (II) mais avec l'absence des liaisons de type C-H...O qui sont remplacées par les liaisons O-H...N.

O-H...O entre cation-anion et entre cation-molécule d'eau.

N-H...O entre cations et entre cation-anion et intra-cation.

O-H...N entre molécule d'eau-cation.

C-H...O entre cation-anion.

Tableau 1-Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances en Å et angles en °) du composé (I).

Type de liaison		D-H...A	D-H	H...A	D...A	D—H...A
N-H...O	a	N1A—H1A1...O4	0.88	1.92	2.797(2)	175
	b	N1A—H1A2...O6A	0.88	2.04	2.674(2)	128
	c	N1A—H1A2...O6B ⁱ	0.88	2.30	3.015(2)	138
	d	N2A—H2A...O1	0.88	1.83	2.691(2)	167
	e	N1B—H1B1...O2	0.88	2.34	3.082(2)	142
	f	N1B—H1B2...O6B	0.88	2.08	2.714 (2)	129
	g	N1B—H1B2...O6A ⁱⁱ	0.88	2.10	2.823 (2)	139
	h	N2B—H2B...O1W	0.88	1.81	2.670(2)	167
O-H...O	i	O5B—H5B...O2W	0.84	1.67	2.504(2)	174
	j	O5A—H5A...O2 ⁱ	0.84	1.78	2.619(2)	175
	k	O1W—H1W...O3	0.85	1.95	2.793(2)	175
	l	O1W—H2W...O2 ⁱⁱⁱ	0.85	2.06	2.899(2)	167
	m	O1W—H2W...O4 ⁱⁱⁱ	0.85	2.65	3.285(2)	133
	n	O2W—H3W...O4 ⁱⁱ	0.85	1.88	2.735(2)	177
	o	O2W—H4W...O3 ^{iv}	0.86	1.91	2.763(2)	171
C-H...O	p	C4A—H4A...O5B ^v	0.95	2.58	3.320 (2)	134
	q	C4B—H4B...O5A ^{vi}	0.95	2.45	3.187 (2)	134
	r	C5A—H5C...O1W ^{vii}	0.95	2.55	3.175(2)	124
	s	C5B—H5D...O1 ^{viii}	0.95	2.35	3.192(2)	148
C-H...N	t	C4A—H4A...N3B ^v	0.95	2.45	3.369 (2)	163
	u	C4B—H4B...N3A ^{vi}	0.95	2.44	3.347 (2)	159

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

Tableau 2-Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances en Å et angles en °) du composé (II).

Type de liaison		D-H...A	D-H	H...A	D...A	D—H...A
O-H...O	a	O1—H1...O1W ⁱ	0.84	1.69	2.523 (2)	168
	b	O1W—H1W...O5 ⁱⁱ	0.80 (3)	1.93 (3)	2.715 (2)	167 (3)
	c	O1W—H2W...O1	0.88 (3)	2.39 (3)	2.882 (2)	116 (2)
O-H...N	d	O1W—H2W...N4	0.88 (3)	1.99 (3)	2.856 (2)	170 (2)
N-H...O	e	N2—H2A...O5	0.88	2.01	2.854 (2)	161
	f	N2—H2B...O2	0.88	2.08	2.716 (2)	128
	g	N2—H2B...O2 ⁱⁱⁱ	0.88	2.20	2.912 (2)	137
	h	N3—H3...O4	0.88	1.91	2.782 (2)	174
C-H...O	i	C4—H4A...O4 ^{iv}	0.95	2.24	3.181 (2)	169

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

Les centroïdes des cycles de la partie organique sont reliés entre eux par des fortes interactions de type π - π stacking renforçant la cohésion dans l'édifice cristallin. La distance inter plan $CgI-CgI$ (CgI est le centre de gravité du cycle pyrazinique) dans ce composé est 3.9678 (9) Å.

III-5-Géométries et environnements des différentes entités des composés (I) et (II)

III-5-1-Géométries et environnements des entités anioniques sulfate et nitrate

III-5-1-a-Géométries des anions sulfate et nitrate:

L'atome de soufre d'hybridation SP^3 , forme avec les quatre atomes d'oxygène qui l'entourent un tétraèdre assez régulier avec des distances S-O et des angles O-S-O variant entre 1,467Å et 1,483Å et 108,65° et 109,47° respectivement (Figure 12).

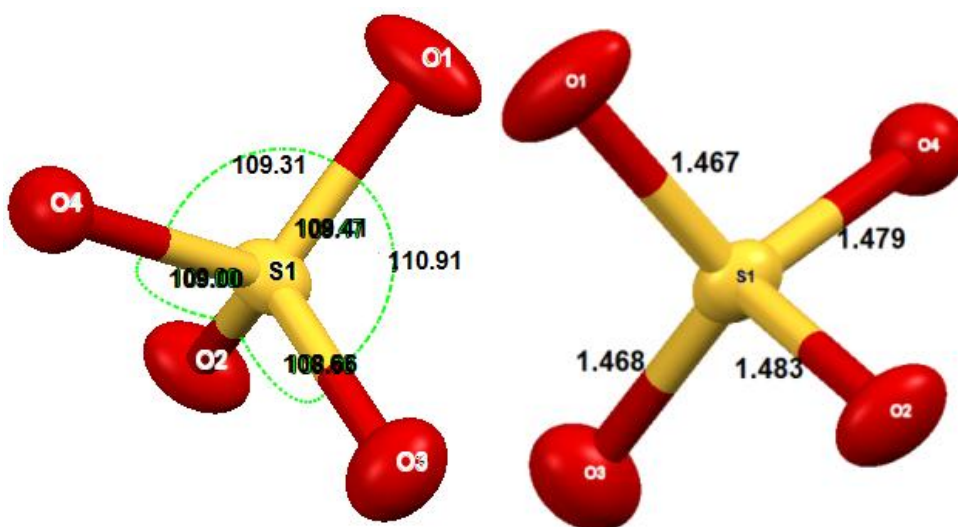


Figure 12-Distances et angles dans l'entité anionique du composé (I).

La géométrie de l'anion nitrate est représentée sur la figure-13 ; les distances N-O qui appartiennent à l'intervalle 1.231– 1.26 Å et les angles O-N-O qui sont aux alentours de 120°. L'atome d'azote qui occupe une position générale, est lié à trois atomes d'oxygène formant un plan, en accord avec son hybridation SP^2 .

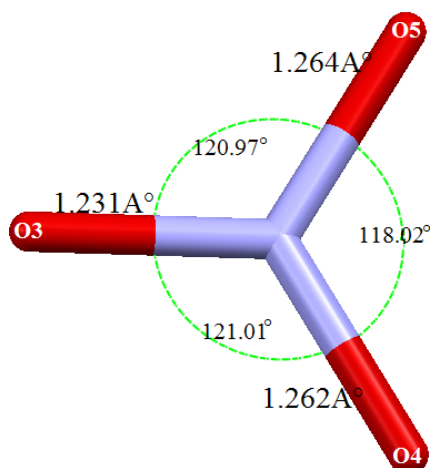


Figure 13-Distances et angles dans l'entité anionique du composé (II).

III-5-1-b-Environnements des anions sulfate et nitrate

Les groupements ammonium des deux cations (**A**) et (**B**) dans le composé (**I**) imposent des liaisons de type N-H...O (anion-cation) ; le groupe carboxyle d'un autre cation (**A**) participe par une liaison O-H...O différemment de ce qui est observé avec le composé (**II**) : le groupe carboxyle ne participe à aucune liaison et la liaison hydrogène de type N-H...O (anion-cation) n'est présente qu'une seule fois.

Comme l'anion sulfate, l'anion nitrate est un site accepteur de liaisons hydrogène, sauf que l'anion sulfate participe avec des liaisons hydrogène chélatée avec une molécule d'eau alors que l'anion nitrate ne forme que des liaisons à deux centres.

L'anion sulfate s'engage avec quatre cations (deux cations de type **A** et deux cations de type **B**) en formant cinq liaisons hydrogène, trois de type N - H...O, une de type O-H...O et une autre de type C- H...O, il est aussi entouré de quatre molécules d'eau (deux O1WH2, deux O2WH2), formant cinq liaisons hydrogène de type O- H...O (Figure 14).

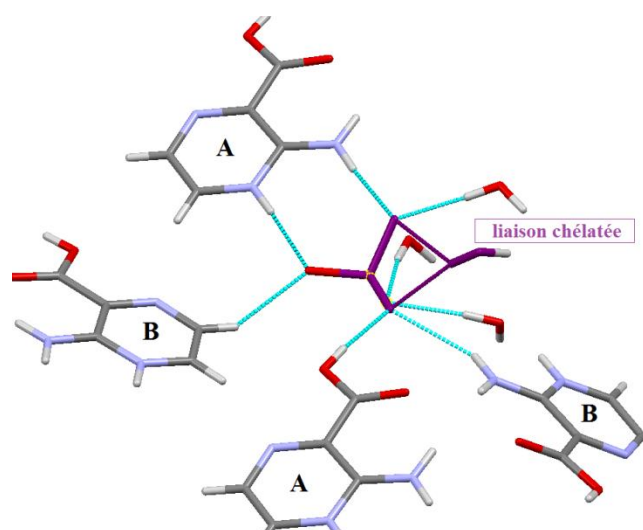


Figure 14-Environnement de l'entité anionique (SO_4^{2-}) dans les composés (I).

L'anion nitrate est entourée par deux cations et une molécule d'eau (Figure 15), comme porter les anions sulfates, il n'y a pas d'interactions entre les anions nitrates parce qu'ils ne contiennent pas d'atomes d'hydrogène. Chaque anion participe à quatre interactions : deux de type N-H...O avec le cation de la même unité asymétrique, une de type C-H...O avec un cation d'une autre unité asymétrique et une interaction O-H...O avec la molécule d'eau, cet anion est toujours accepteur de liaison hydrogène ; c'est très remarquable que l'atome O3 reste libre et il ne formant aucune liaison hydrogène.

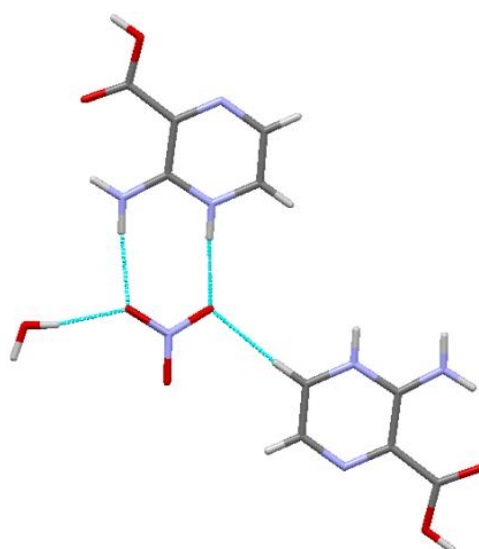
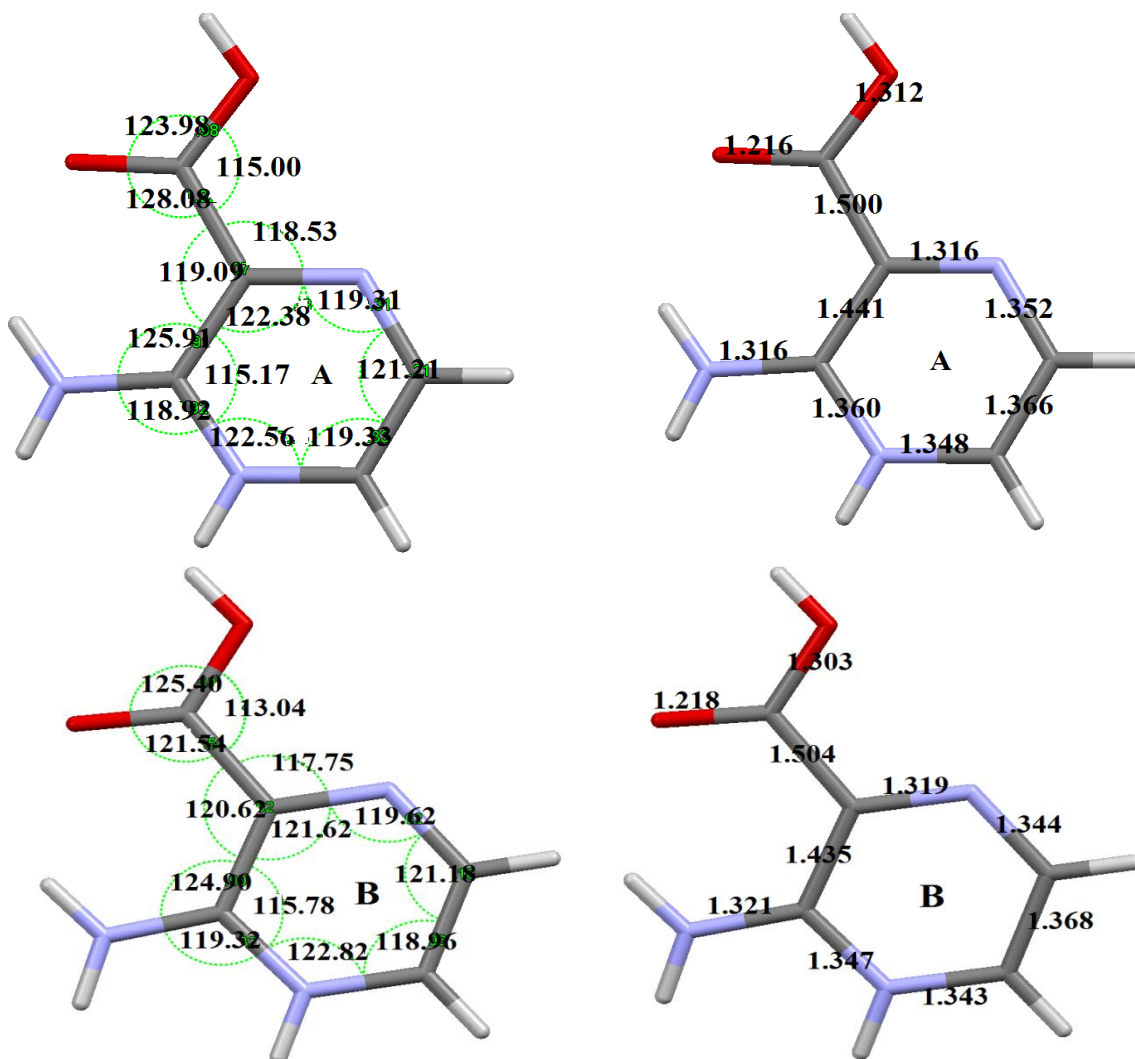


Figure 15-Environnement de l'entité anionique (NO_3^-) dans le composé (II).

III-5-2-Géométries et environnements des cations Amino-3-carboxypyrazin-1-iumIII-5-2-a-Géométries des cations des deux composés (I) et (II)

Les distances interatomiques et les angles (Tableaux 14,15 : ANNEXE II) de tous les cations sont en accord avec ceux rencontrés dans les dérivés de la pyrazine et ses similaires [4,5], aussi à ceux observés dans la molécule de l'acide 3-aminopyrazine-2- carboxylique ; la conformation moyenne du cation monoprotoné 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium dans les deux cristaux montre que les atomes composant le cycle à six liaisons appartiennent tous au plan moyen de la molécule (Tableau 16 : ANNEXE II) ; le groupement carboxylique n'est pas déprotoné, il participe seulement aux interactions intermoléculaires.



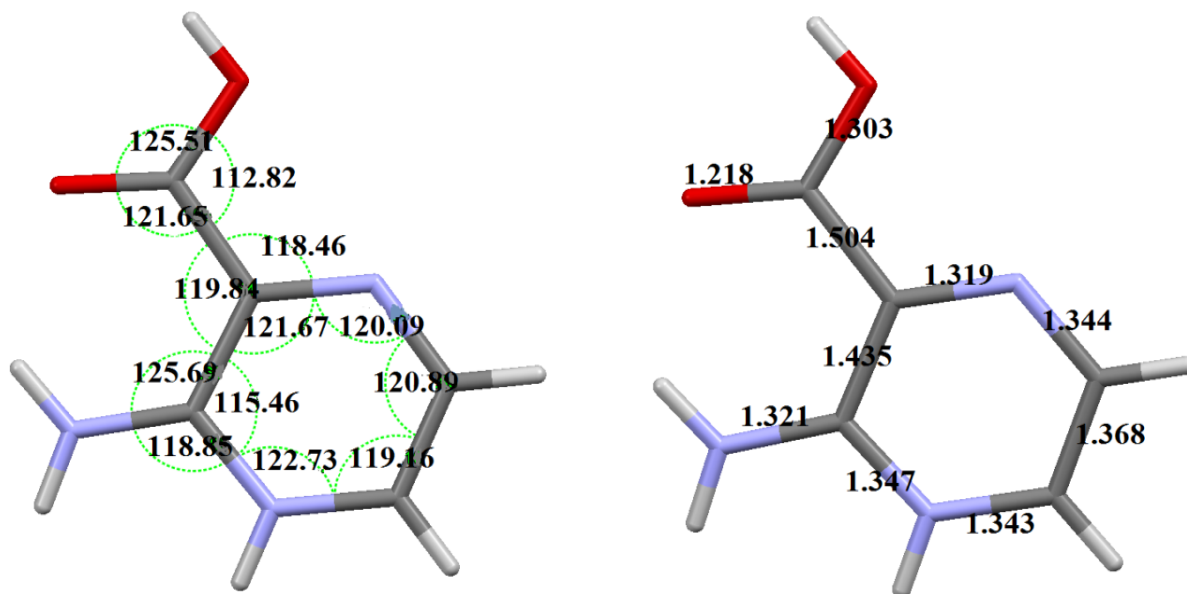


Figure 16 -Géométries des entités cationique (A) et (B) dans le composé (I) et de celui du composé (II)

III-5-2-b-Environnements des cations du composé (I)

Les environnements des deux cations (A) et (B) du composé (I) sont presque identiques, sauf que le cation (B) a un voisin de plus (une molécule d'eau), mais ils sont différents de celui du composé (II) si on considère le nombre et le types de voisins qui les entourent ainsi que les atomes engagés dans les liaisons hydrogène.

Chaque cation de type (A) dans la structure du composé (I) présente dix interactions hydrogène intermoléculaires (trois interactions anion-cation, six interactions cation-cation et une interaction eau-cation) les liaisons sont de type N-H...O, O-H...O, C-H...N et C-H...O (Figure 17).

On constate que les hydrogène H4A, H4B, H1A2 et H1B2, présentent tous des liaisons à trois centres, c'est-à-dire qu'ils possèdent des liaisons covalente avec C4A, C4B, N1A et N1B respectivement, et qu'ils sont engagés au même temps par l'intermédiaire de deux interactions hydrogène. L'oxygène de la molécule d'eau est à la fois donneur et accepteur.

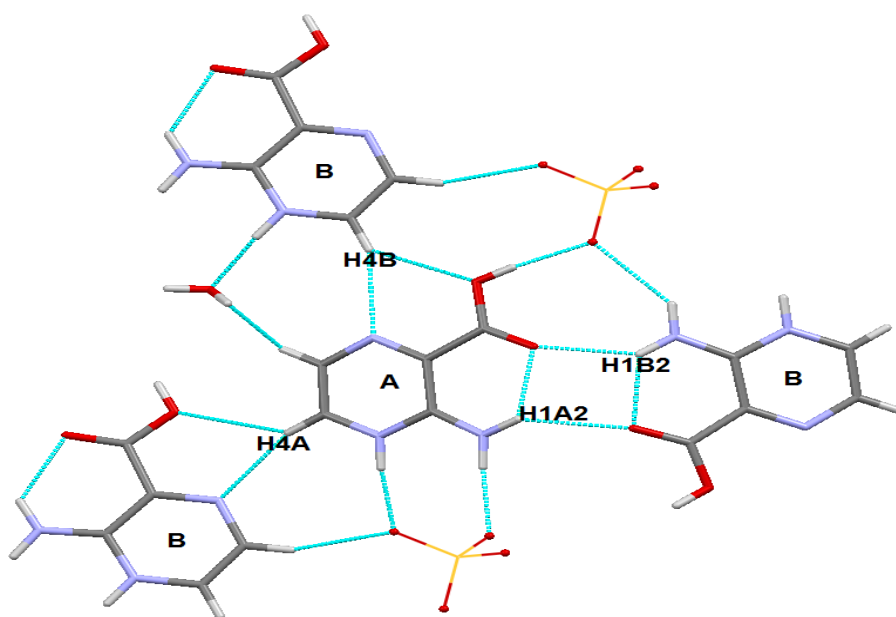


Figure 17-Environnement de l'entité cationique (A) du composé (I)

L'entité cationique de type (B) est entourée, elle aussi, de deux ions sulfate, trois cations (A) mais de deux molécules d'eau. Elle forme comme l'entité précédente dix liaisons hydrogène intermoléculaires, mais dans ce cas deux interactions seulement sont de type anion-cation et une interaction supplémentaire de type eau-cation est observée (Figure 18). On observe aussi l'existence des liaisons à trois centres.

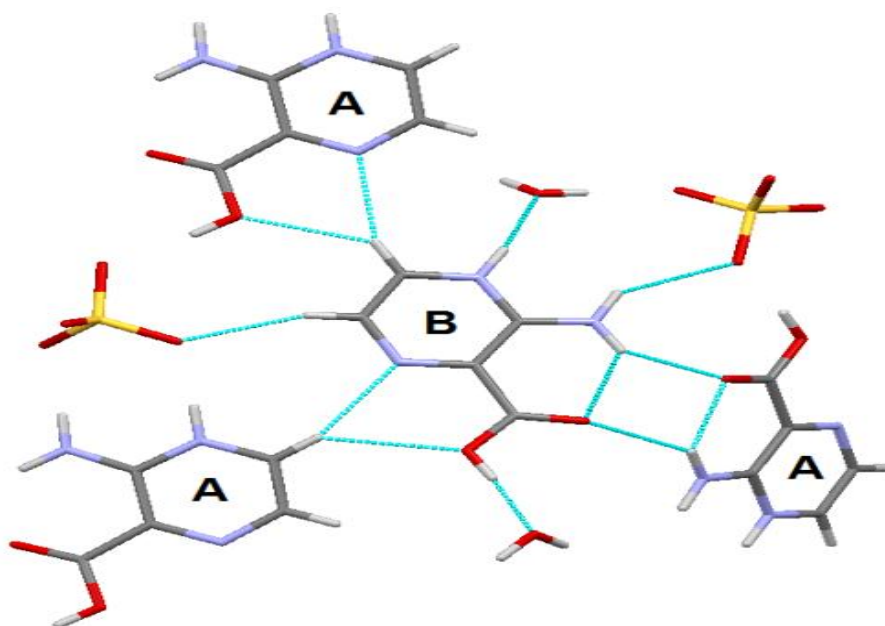


Figure 18-Environnement de l'entité cationique (B) du composé (I).

III-5-2-c-Environnement du cation du composé (II)

L'environnement du cation de ce composé (Figure 19) est moins riche que ceux du composé (I). L'examen des liaisons hydrogène formées autour de ce cation a montré l'existence d'une interaction intramoléculaire de type N-H...O, et plusieurs interactions intermoléculaires de différents types :

- cation-cation : liés par l'intermédiaire de deux interactions N-H...O.
- cation-anion : liés par l'intermédiaire de deux interactions N-H...O, et une interaction C-H...O.
- cation-molécule d'eau : liés par l'intermédiaire de deux interactions O-H...O et O-H...N, ces deux dernières forment une liaison hydrogène à trois centres. On remarque aussi l'existence d'une autre liaison à trois centres formée par la liaison intramoléculaire et la liaison de type N-H...O (cation-cation).

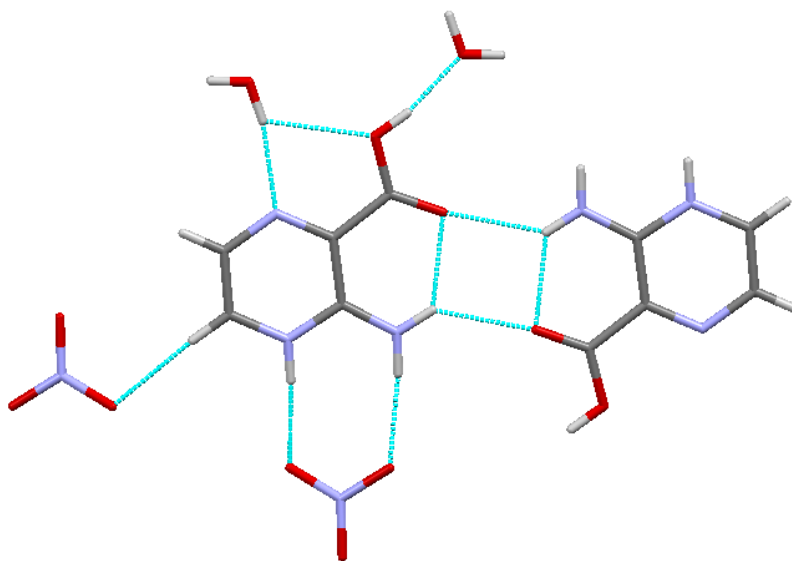


Figure 19-Environnement du cation du composé (II).

III-5-3-Environnements des molécules d'eau des deux composés (I) et (II)**III-5-3-a- Environnement de la molécule d'eau O1WH2 du composé (I)**

Cette molécule d'eau est liée à deux voisins cationiques (A) et (B) et deux anions par liaisons hydrogène : deux de type N-H...O et une de type C-H...O avec les cations, et trois de

type O-H...O avec les anions sulfate où l'hydrogène H2W présente une liaison chélatée. Cette molécule est donneur de trois hydrogène et accepteur de deux (Figure 20).

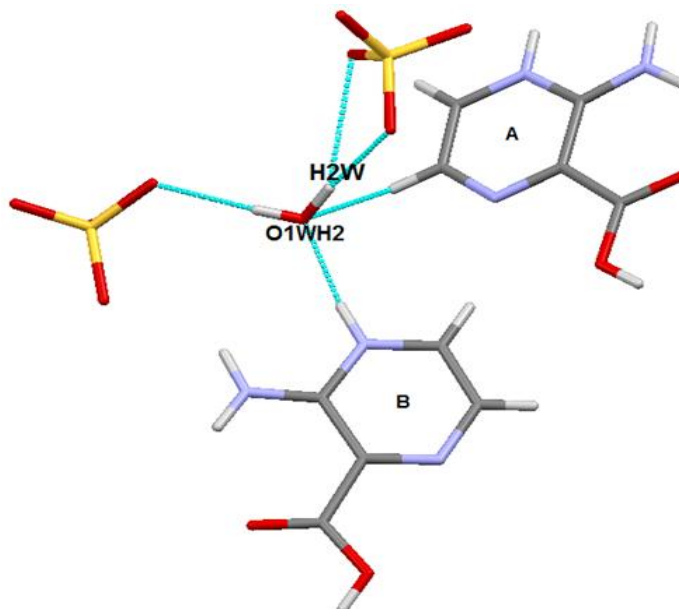


Figure 20-Environnement de la molécule d'eau O1WH2 du composé (I)

III-5-3-b- Environnement de la molécule d'eau O2WH2 du composé (I)

Cette molécule forme moins de liaisons hydrogène que la précédente, elle est liée uniquement à un seul cation (elle est accepteur dans ce cas) et à deux anions sulfate par l'intermédiaires de trois liaisons hydrogène toutes de type O-H...O (Figure 21).

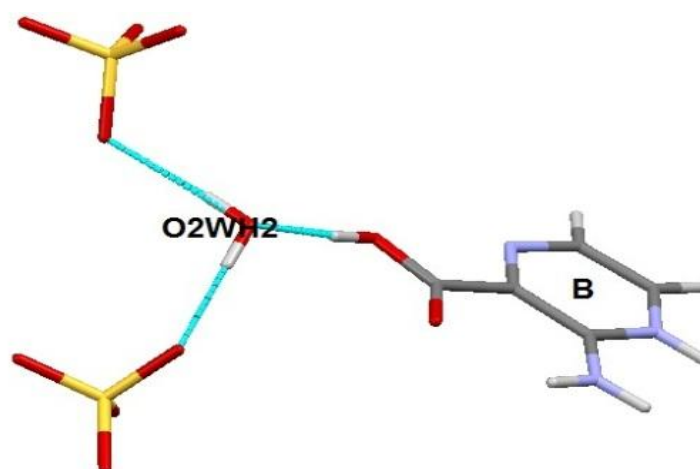


Figure 21-Environnement de la molécule d'eau O2WH2 du composé (I)

III-5-3-Environnement de la molécule d'eau du composé (II)

La molécule d'eau comme ceux du composé (I) est à la fois accepteur et donneur de liaisons hydrogène (Figure 22). Son atome d'oxygène O1W présente quatre liaisons hydrogène de type :

- Eau-cation : agissant comme donneur pour la même entité cationique par deux liaisons O-H...O et O-H...N, et accepteur dans une liaison O-H...O avec un autre cation.
- Eau-anion: la molécule d'eau est un donneur dans une liaison de type O-H...O.
- une interaction intramoléculaire intra-cation)

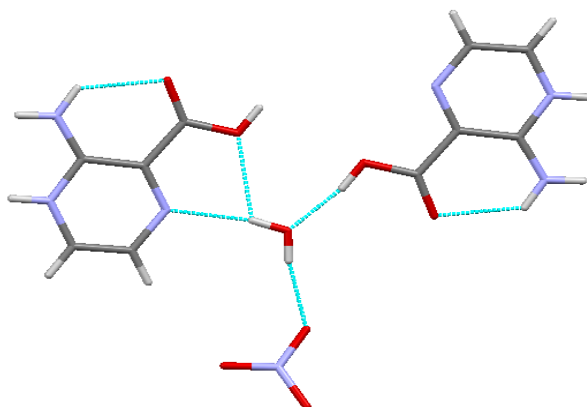


Figure 22-Environnement de la molécule d'eau du composé (II)

IV-GRAPHES DES MODELES DES LIAISONS HYDROGENE DES COMPOSES (I) ET (II)

IV-1-Grappe unitaire

La structure cristalline du composé (I) contient vingt-et-un motifs de liaisons hydrogène, dix-neuf sont des chaînes finies de type D et deux motifs de type $S^1_1(6)$ (intramoléculaire).

D'après (Etter *et al.*, 1990 [7]; Bernstein *et al.*, 1995)[8], le graphe unitaire de ce composé peut s'écrire : $N1(I) = DDDDDDDDDDDDDDDDDDDDS(6)S(6)$.

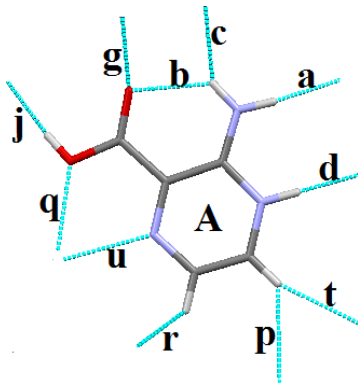
Le graphe unitaire de la structure cristalline du composé (II) contient neuf motifs de liaisons hydrogène, huit sont des chaînes finies de type $D^1_1(2)$ et la dernière de type $S^1_1(6)$ (intramoléculaire): $N1(II) = DDDDDDDDS(6)R^2_2(12)$, Le tableau (3) illustre les schémas, les graphes unitaire de liaison hydrogène de même type dans les composés (I) et (II).

Les graphes unitaires constitués par les deux cations (A) et (B) de la structure du composé (I) peuvent s'écrire de la même façon, chacun est construit par dix chaînes finies de type $D^1_1(2)$, et une liaison intramoléculaire S(6) :

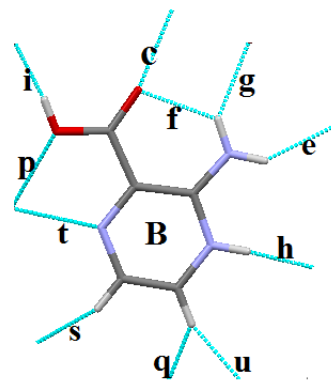
$$N1(A) = \text{DDDDDDDDDDDS}(6) \text{ et } N1(B) = \text{DDDDDDDDDDDS}(6)$$

Le graphe unitaire du cation de la structure cristalline du composé (II) contient huit motifs de liaisons hydrogène, sept sont des chaînes finies de type D et la dernière de type self S (intramoléculaire) (Figure 23).

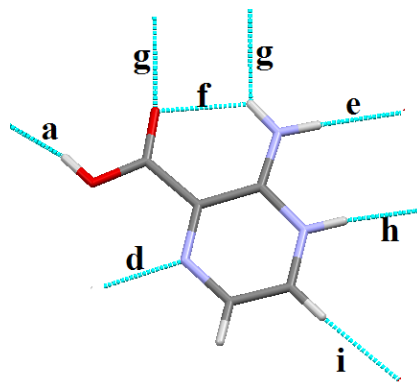
Remarque : la nomenclature des liaisons hydrogène du composé (I) est différente de celle du composé (II).



$$N1(A) = \text{DDDDDDDDDDDS}(6)$$



$$N1(B) = \text{DDDDDDDDDDDS}(6)$$



$$N1 = \text{DDDDDDDDDS}(6)$$

Figure 23- Représentations des graphes unitaires des cations des deux composés (I) et (II).

IV-2-Graphe binaire

La combinaison de deux liaisons hydrogène symétriquement indépendantes dans chaque composé nous donne les graphes binaires des deux structures.

Les graphes binaires basique et complexe du composé (I) sont respectivement $D^1_2(3)$ et $R^2_2(12)$. En revanche, on remarque que les graphes binaires basique et complexe du composé (II) sont respectivement $D^1_2(3)$ et $D^4_4(18)$.

Sur les modèles des graphes des liaisons hydrogène dans les structures des deux composés qu'on peut décrire par des cycles de tailles différentes, les cycles $R^2_2(12)$, $R^2_2(8)$ dans le composé (I) (Figure 24), et les cycles $R^4_4(14)$, $R^2_2(12)$, $R^2_2(8)$ et $R^4_4(8)$ dans le composé (II) (Figure 25), sont les plus remarquables entre eux, il existe aussi des chaînes finies, infinies ainsi que les liaisons intramoléculaires (Tableau 17, 18 : ANNEXE II).

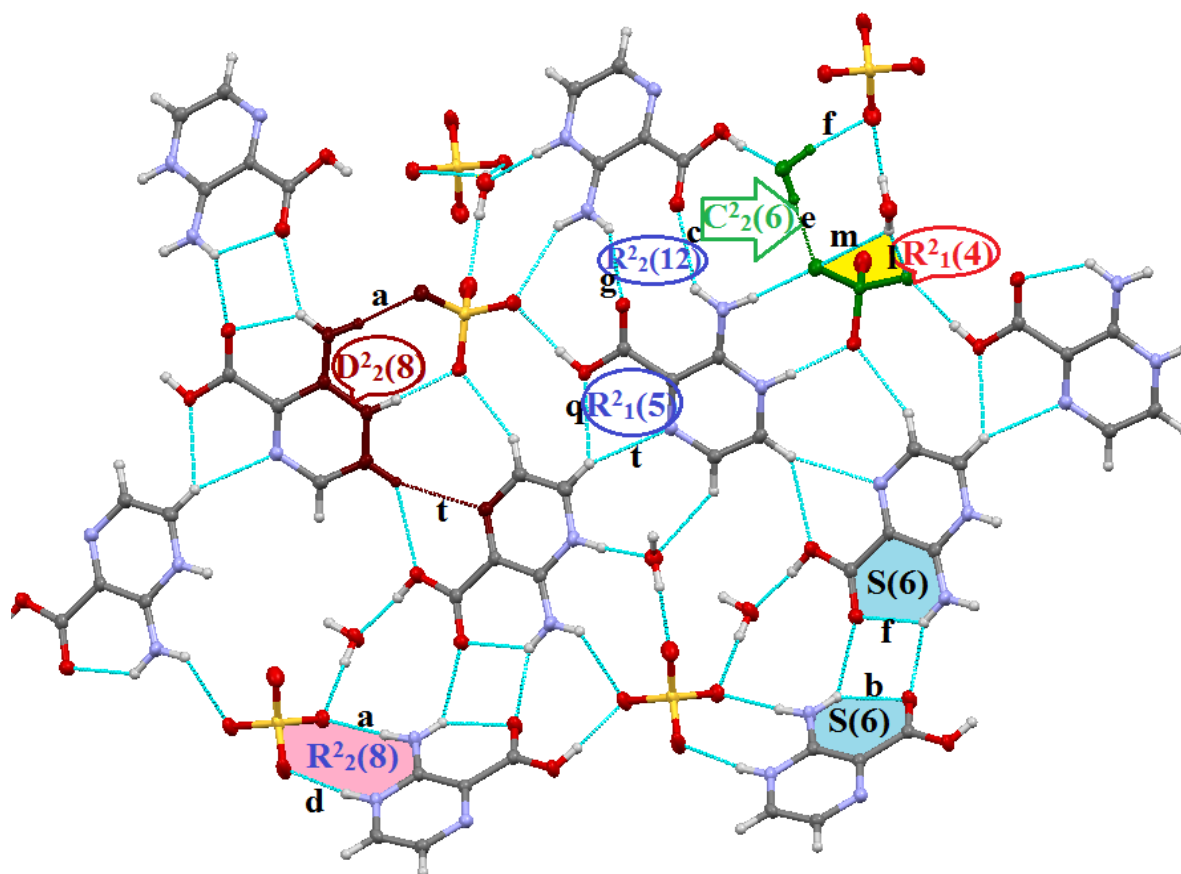


Figure 24 -Quelques graphes binaires de la structure du composé (I).

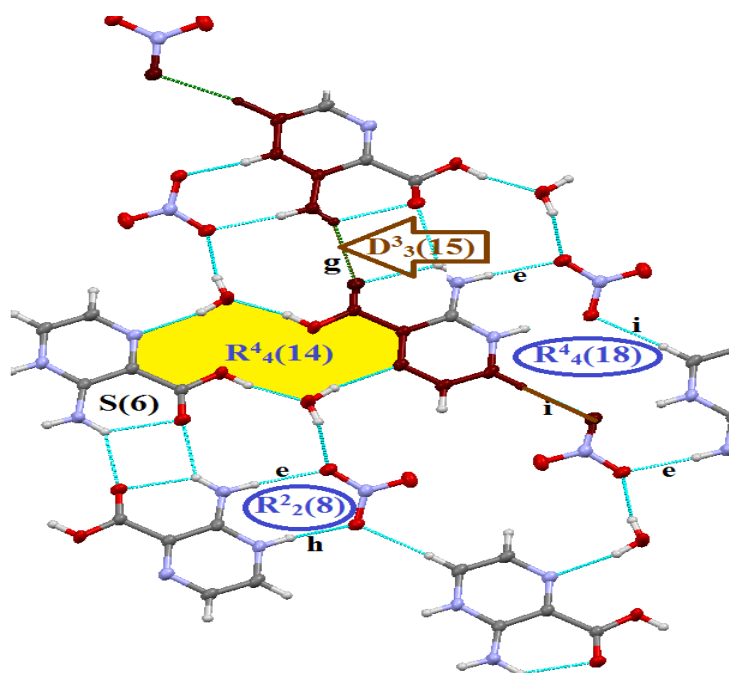


Figure 25-Quelques graphes binaires de la structure du composé (II).

V-ANALYSES DE LA SURFACE D'HIRSHFELD DES DEUX COMPOSES

V-1-Les surfaces d'Hirshfeld de l'entité bis (2 -Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate et des différentes entités

V-1-1-La surface d'Hirshfeld de l'entité bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

L'étude de la représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld met en évidence les contacts et l'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld du composé. Tel qu'illustré à la figure (26), une vue de côté de la surface dépeint tous les contacts qui assurent la cohésion entre les entités.

Sur cette même figure, il est possible d'observer des points rouges découlant de contacts impliquant les atomes du composé avec certains atomes appartenant à des molécules voisines.

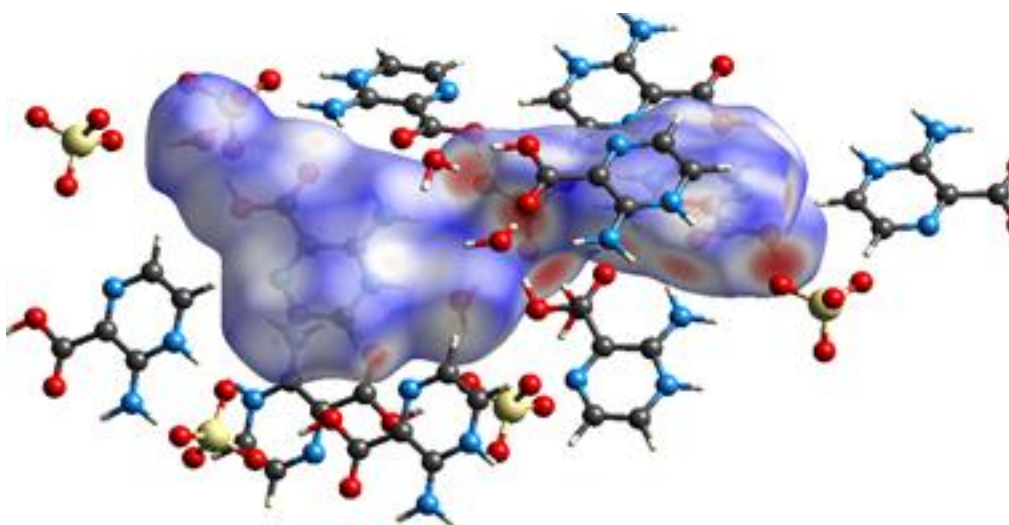
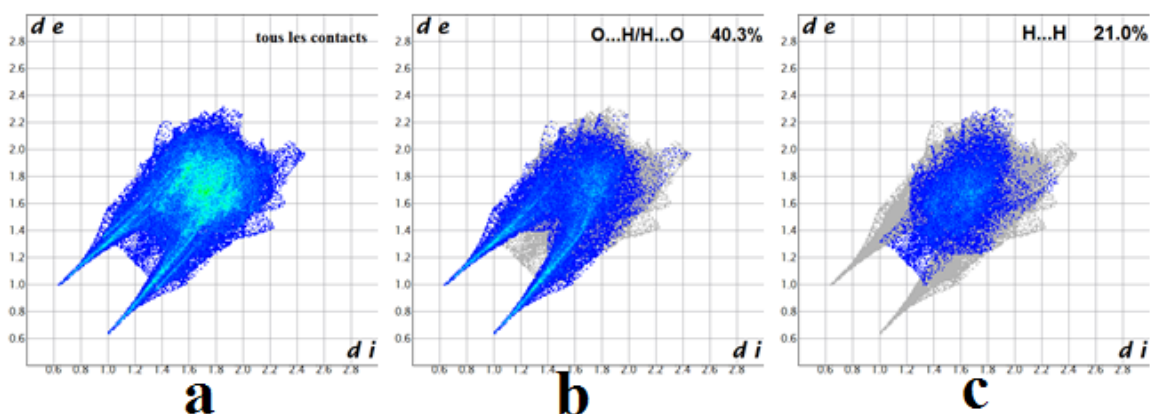


Figure 26- Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'entité bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate et les molécules voisines entourant cette surface.

Le graphique de la figure (27a) représente une distribution dispersée des points représentant les couples (d_i , d_e) des contacts totaux qui contribuent à la surface d'Hirshfeld.

La figure (27b) représente une contribution de 40.3 % des contacts O...H/H...O à l'ensemble des interactions assurant la cohésion entre les différentes entités du cristal ; les deux pics pointus de la figure désignent ce type de contacts. Ce dernier est succédés par ceux de type H...H (21 %) représentés par un amas de points accumulés au niveau de la diagonale du graphique (Figure 27c) ; des contacts de type H...C/C...H (8.1 %) sous forme de deux ailes situés de part et d'autre de la diagonale (Figure 27d), et les contacts de type C...O/O...H (9. 7%) (Figure 27e). Quant aux autres contacts plus faibles de types C...N/N...C, O...N/N...O, C...C et N...N (Figure 27 f-i), ils représentent chacun une contribution de moins de 4% à la totalité des contacts visualisés.



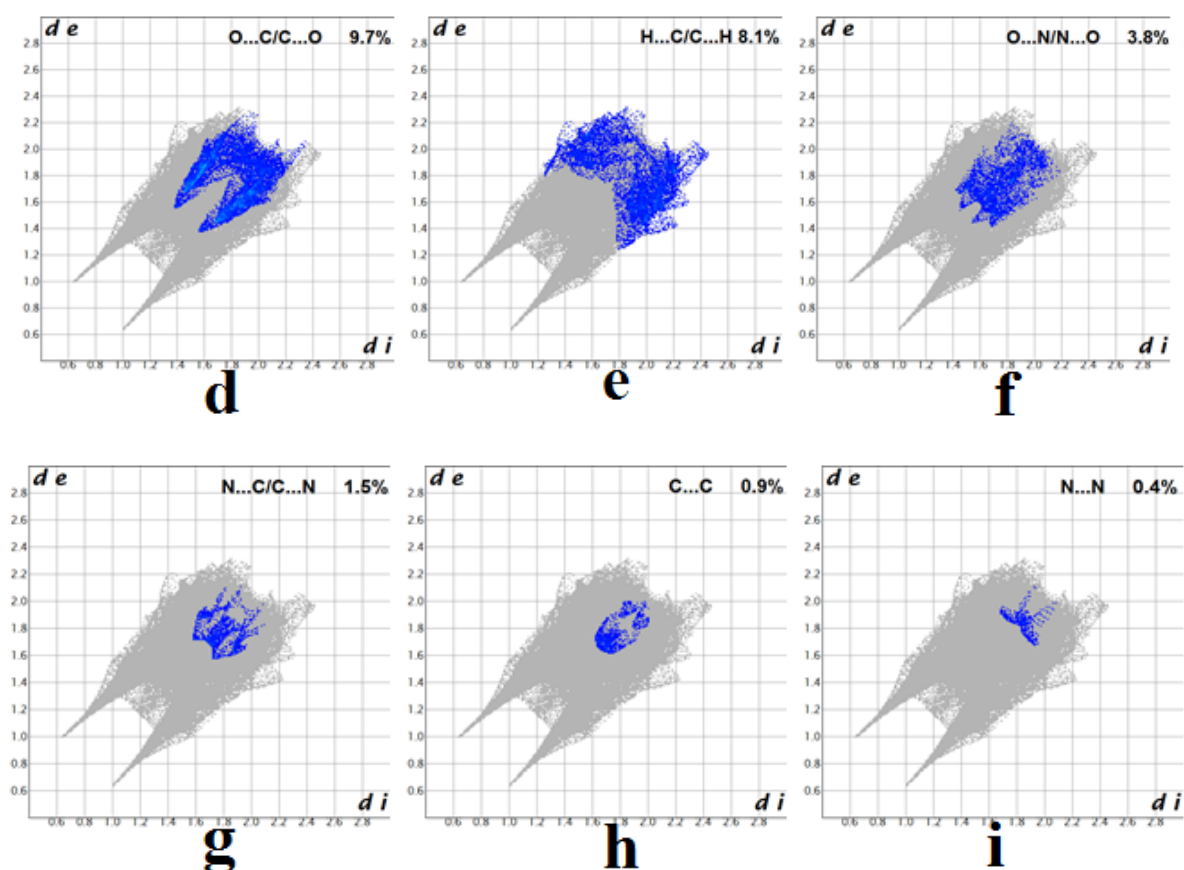


Figure 27- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld des différents contacts interatomiques entourant l'entité bis (2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.

V-1-2-La surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate dans le cristal du composé bis (2 - Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

La figure (28a) illustre l'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld, elle montre que tous les oxygènes contribuent à la surface en tant qu'accepteurs d'hydrogène. Une vue du flanc de cette surface illustre les contacts rapprochés qui ont lieu entre les molécules voisines.

La figure (28b) représente les distances des interactions interatomiques de type anion-cation et la figure (28c) montre les distances des interactions interatomiques de type anion-eau. Toutes ces distances varient entre 1.639Å et 2.243Å.

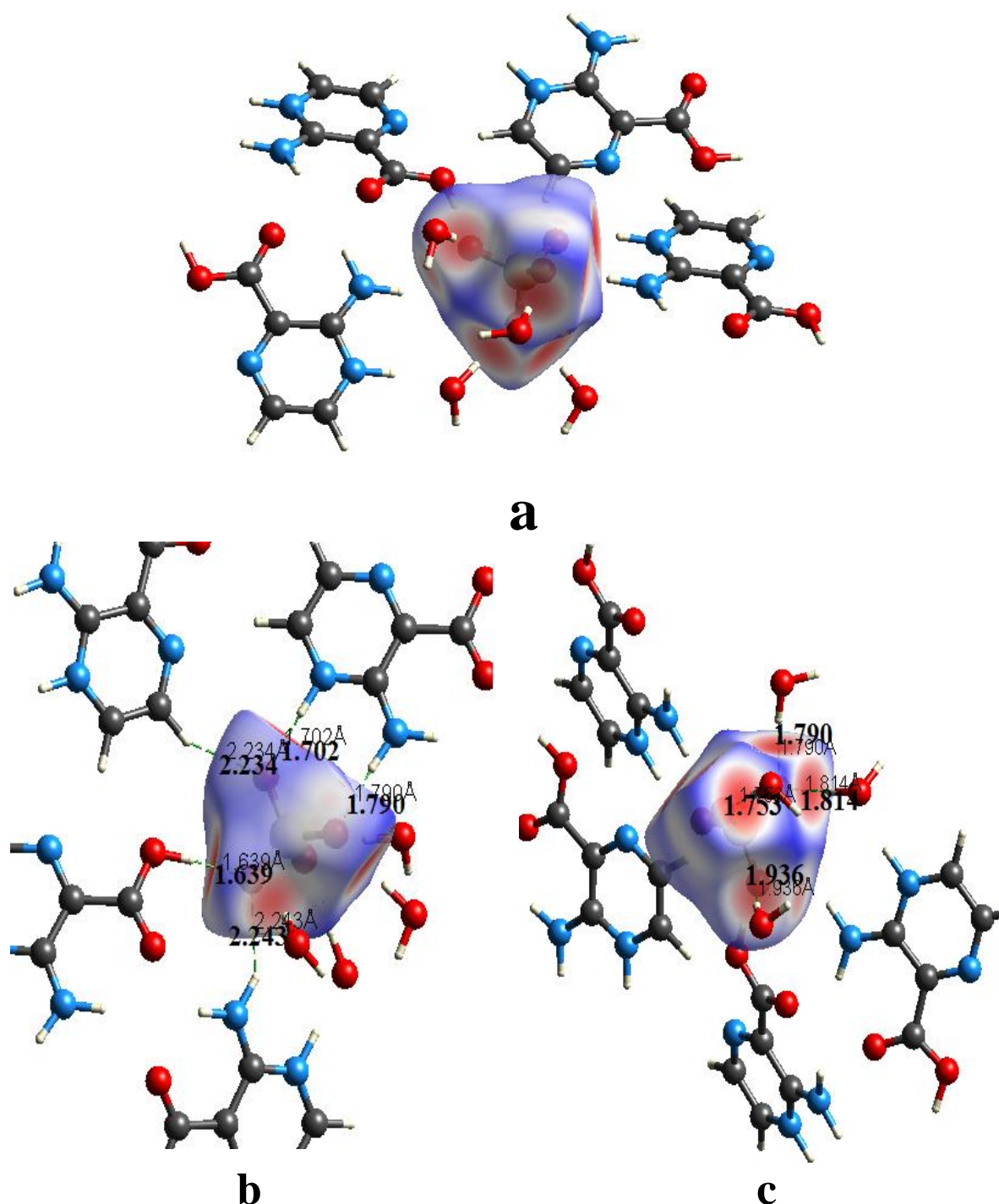


Figure 28-Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'anion de l'entité bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.

La figure (29a) illustre le graphique 2D de tous les contacts contribuant à la surface totale autour du composé, la figure (29b) est la représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène campés des deux côtés de la surface, cette figure démontre que l'extrémité de la distribution des points

caractéristiques de ce type de contacts (O...H/H...O) pointe vers le couple ($d_i=1\text{\AA}$, $d_e=0.6\text{\AA}$) ; quant aux autres contacts plus faibles de types C...O/O...C, O...N/N...O, et O...O, ils représentent chacun une contribution de moins de 7 % à la totalité des contacts visualisés (Figures 29 :c-e).

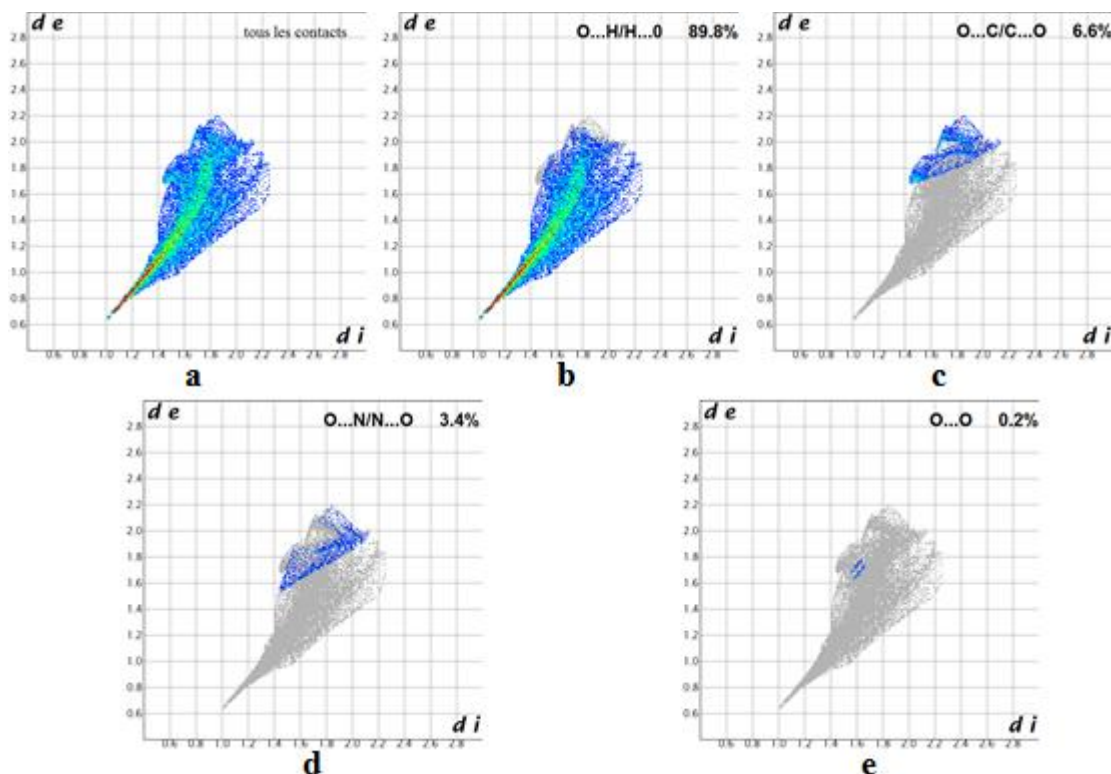


Figure 29- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate dans le cristal du composé bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

V-1-3-La surface d'Hirshfeld du cation (A) dans le cristal du composé bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

La figure (30) montre des taches rouges qui sont tributaires de contacts rapprochés entre les atomes de l'anion et les atomes voisins, elle montre des points qui indiquent la présence de contacts rapprochés entre les atomes du cation et les autres atomes. Les distances séparant ces atomes varient de 1.639 Å à 2.494 Å, plusieurs interactions intermoléculaires résultent de :

- Trois contacts de type cation-cation.
- Deux de type cation-anion.
- Un de type cation-eau.

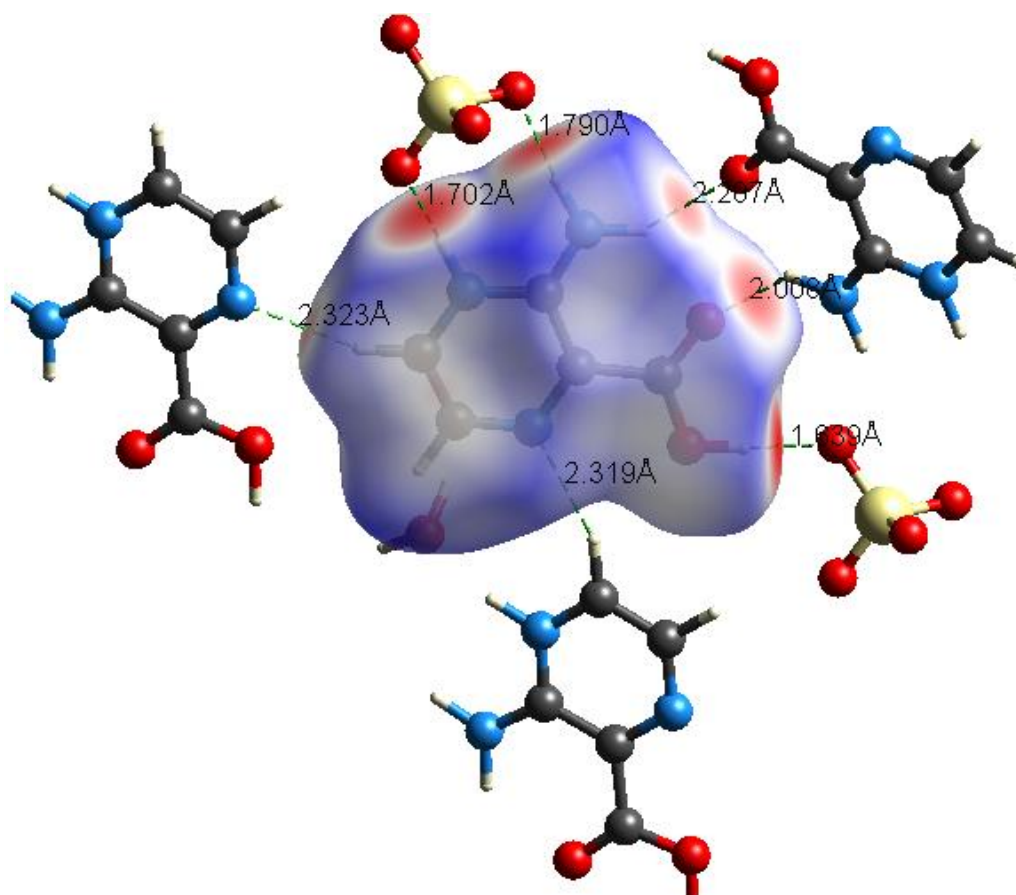


Figure 30-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de l'entité cationique (A) dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.

Le graphique représenté à la figure (31) repertorie les paires (d_i , d_e) des contacts entre les atomes d'oxygène du cation (A) logés sous la surface et les atomes d'oxygènes situés à l'extérieur de la surface ainsi que leurs atomes réciproques et représentant environ 36.3% de la totalité des contacts interatomiques au sein du cation (A).

La figure (31b) non symétrique par rapport à la diagonale, démontre que l'extrémité de la distribution des points caractéristiques de ce type de contacts pointe vers les points ($d_i=0.6$ Å, $d_e=1.0$ Å) et ($d_i=1.2$ Å, $d_e=0.8$ Å).

Le graphique de la figure (31c) met en évidence la présence de deux autres interactions réciproques H...N/N...H avec un taux de participation de 18.3 %.

La figure (31d) exhibe un graphique repertoriant les contacts entre les atomes d'hydrogene situés de part et d'autre de la surface. La distribution des points représente 17.3 % de l'ensemble des contacts du cation (A). Les figures (31 :e-j) illustrent le reste des contacts qui ont des teneurs inferieurs à 10%.

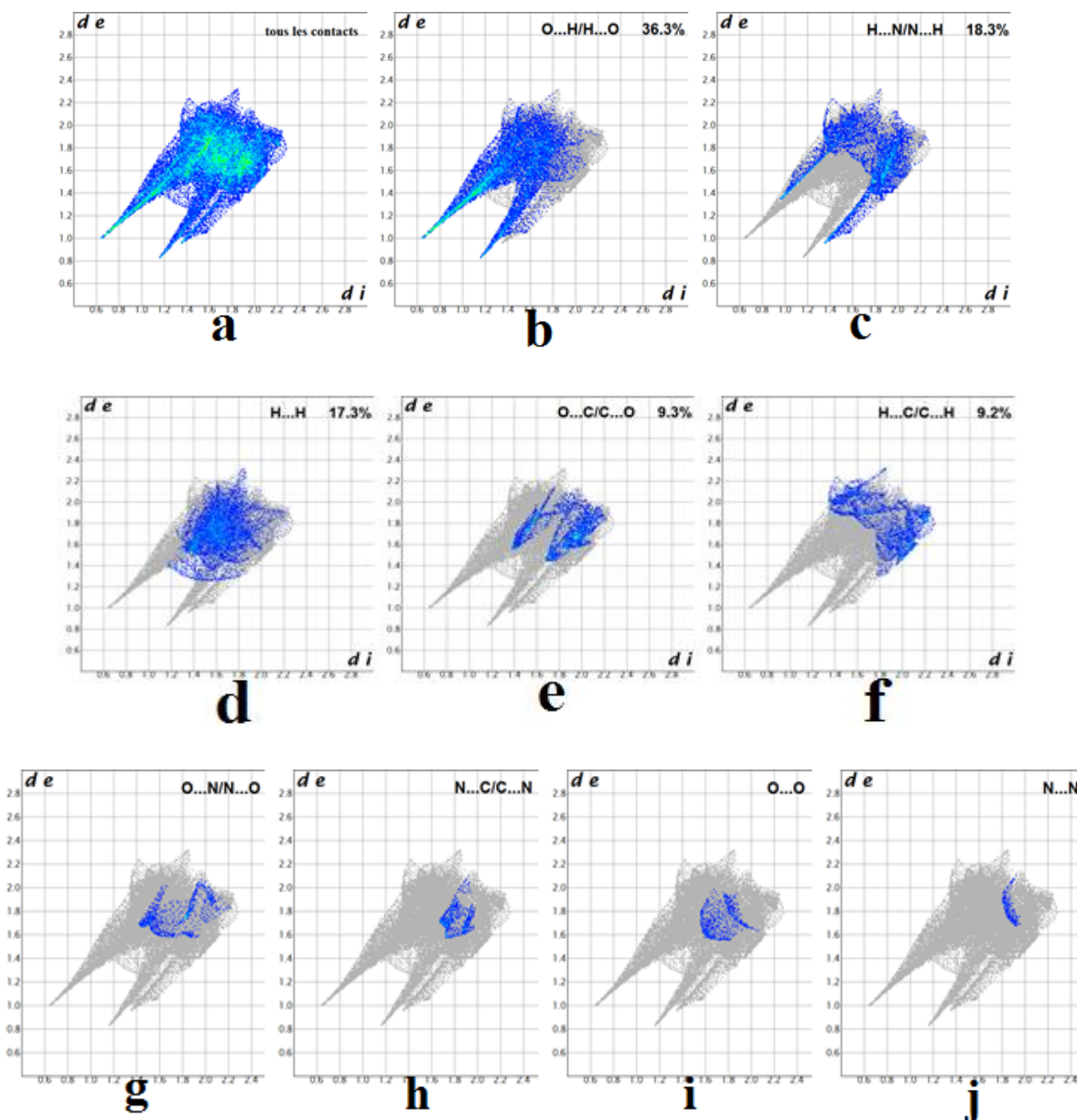


Figure 31- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cation (A) dans le composé bis (2 -Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

V-1-4-La surface d'Hirshfeld du cation (B) dans le cristal du composé bis (2 - Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld du cation (B) dans le cristal étudié est illustrée à la figure (32). Cette dernière démontre l'environnement moléculaire contribuant à la surface d'Hirshfeld et identifie des taches rouges qui sont issues des contacts rapprochés de types C...H/H...C, N...H/H...N et O...H/H...O en représentant toutes les distances intermoléculaires.

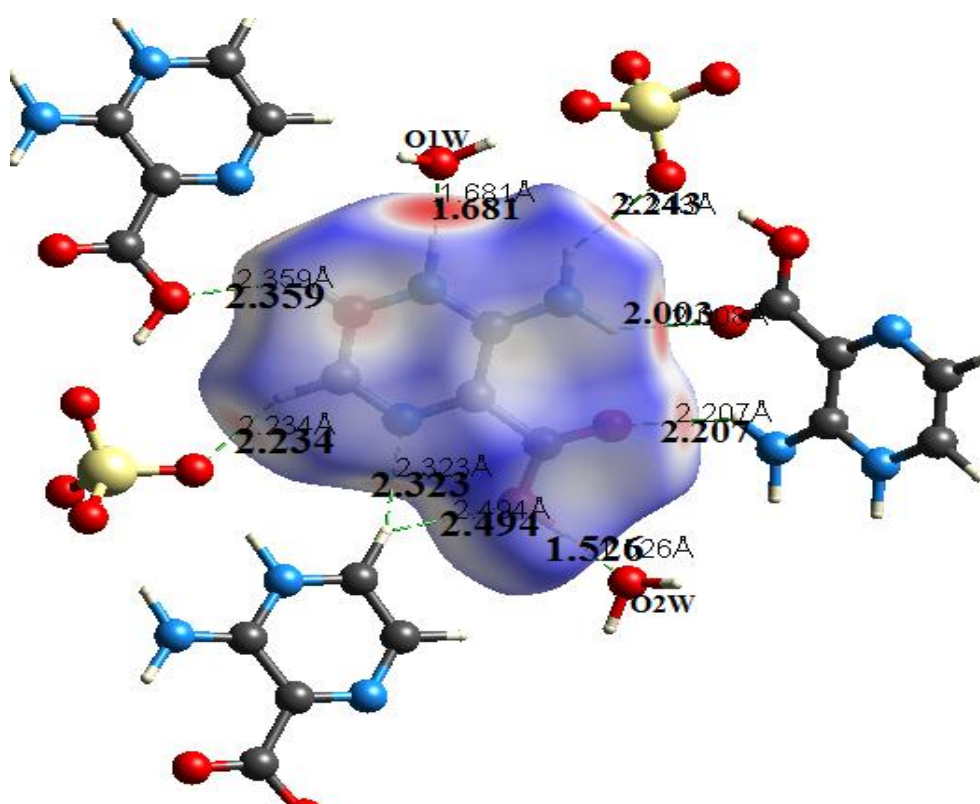


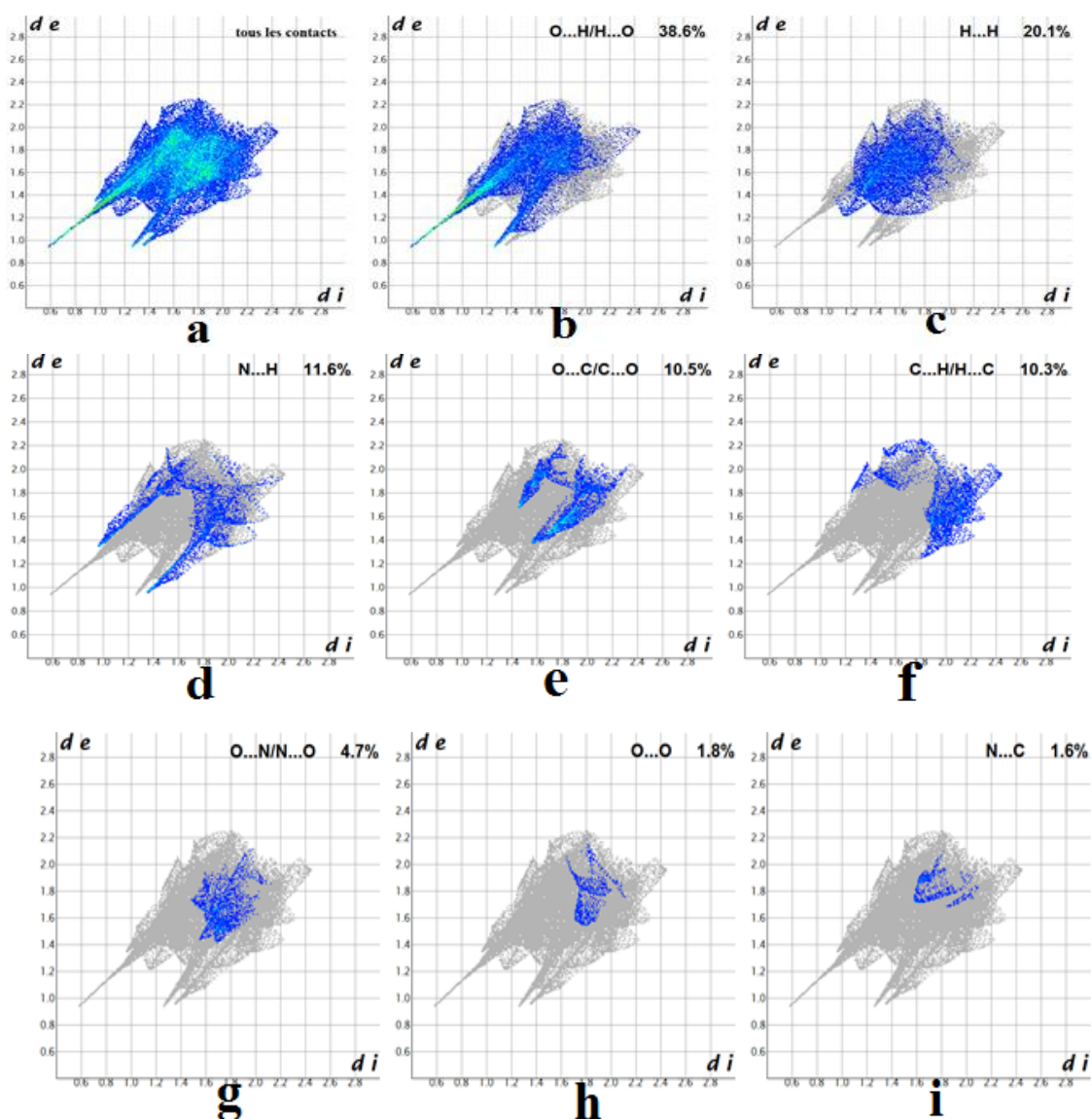
Figure 32-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode d_{norm} de l'entité cationique (B) dans le cristal du composé bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.

La figure (33b) exhibe le graphique répertoriant les contacts entre les atomes d'oxygène et/ou d'hydrogène délimitant la surface d'Hirshfeld formée autour du cation (B), elle représente les contacts qui participent aux interactions intermoléculaires entourant le cation avec une contribution de 38.6 %.

La figure (33c) est la représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes d'hydrogène qui logent à l'intérieur de la surface et les hydrogène qui sont à l'extérieur et qui contribuent avec 20.1 % à la surface englobant le cation (B).

Sur la figure (33d) on remarque un amas de points dont les extrémités sont situées à ($d_i=1 \text{ \AA}$ $d_e=1.4 \text{ \AA}$) et ($d_i=1.4 \text{ \AA}$ $d_e=1 \text{ \AA}$) résultant des contacts N...H qui contribuent avec 11.6 %.

Les contacts O...C/C...O participent avec 10.5% à l'ensemble des interactions (Figure 33e) valeur proche aux contacts C...H/H...C qui participent avec 10.3% (Figure 24f). Quant aux autres contacts plus faibles de types O...N/N...O, C...N, N...C, N...N et C...C, ils représentent chacun une contribution de moins de 5% à la totalité des contacts visualisés (Figure 33 :g-k).



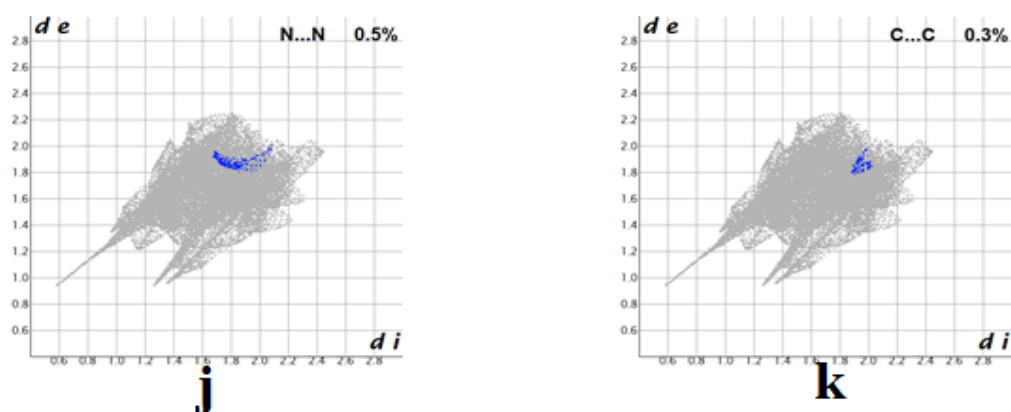


Figure 33-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cation (B) dans le cristal du composé bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.

V-1-5-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau O1WH₂ dans le cristal du composé bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

Deux taches rouges résultent des contacts entre eau et cation dont l'oxygène de l'eau est accepteur et deux autres taches sont dues aux contacts eau-anion dont l'oxygène de la molécule d'eau est donneur d'hydrogène (Figure 34).

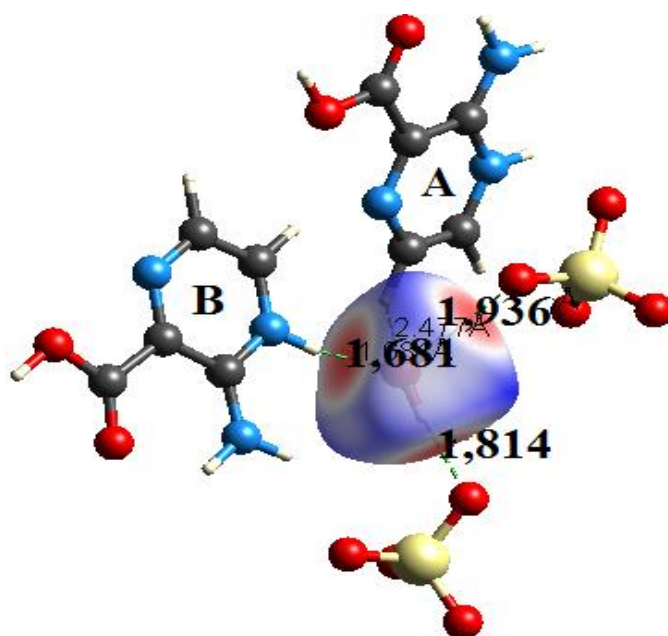


Figure 34-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de la molécule d'eau O1WH₂ dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate avec les distances des contacts intermoléculaires.

Le graphique représenté à la figure (35a) répertorie les paires (d_i, d_e) des contacts entre les atomes O et H de la molécule d'eau logée sous la surface d'Hirshfeld et les molécules voisines ce type de contact dépasse un peu la moitié du total des contacts avec 55.1%, suivis par les contacts de type H...H avec 42.7%, les contacts de type H...N/N...H et O...O participent avec de très faibles pourcentages.

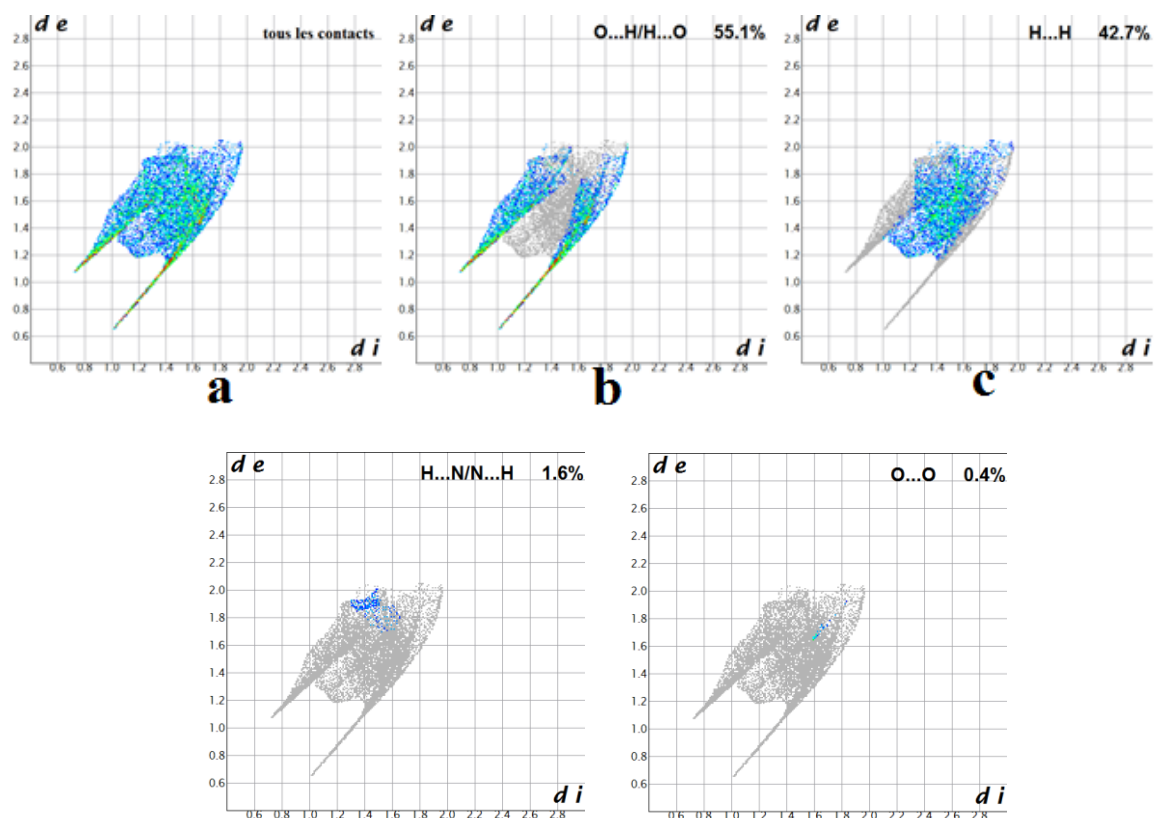


Figure 35- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau $O1WH_2$ dans le cristal du composé bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.

V-1-6-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau $O2WH_2$ dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

La surface d'Hirshfeld est construite à partir de la représentation d_{norm} qui montre des taches résultant des deux contacts eau-anion issus des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau, ainsi qu'un contact eau-cation dans lequel l'eau est accepteur de proton (Figure 36).

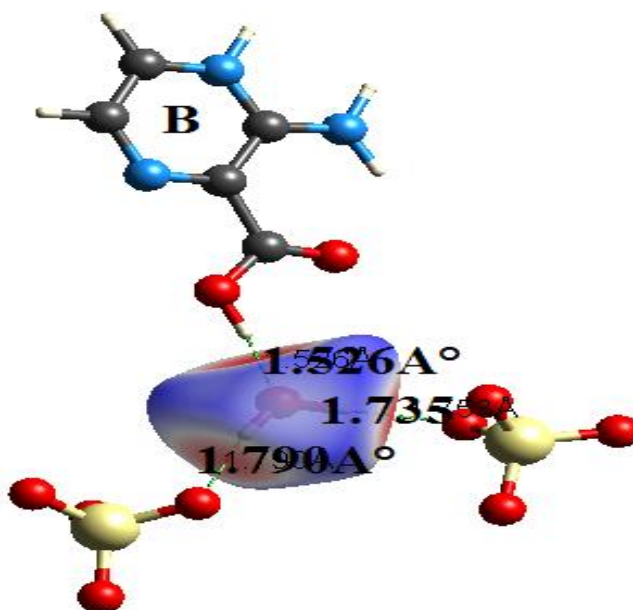


Figure 36-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de la molécule d'eau O2WH2 dans le cristal du composé bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.

La figure (37) illustre le graphique 2D issu des contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour de cette molécule d'eau ; les deux pics pointus de la figure (36a) désignent les contacts de type O...H/H...O qui dépassent la moitié (54%) de la participation totale à la surface autour de la molécule d'eau. Ces contacts sont succédés par ceux de type H...H (39.5%) représentés par un amas de point au niveau de la diagonale (Figure 36b).

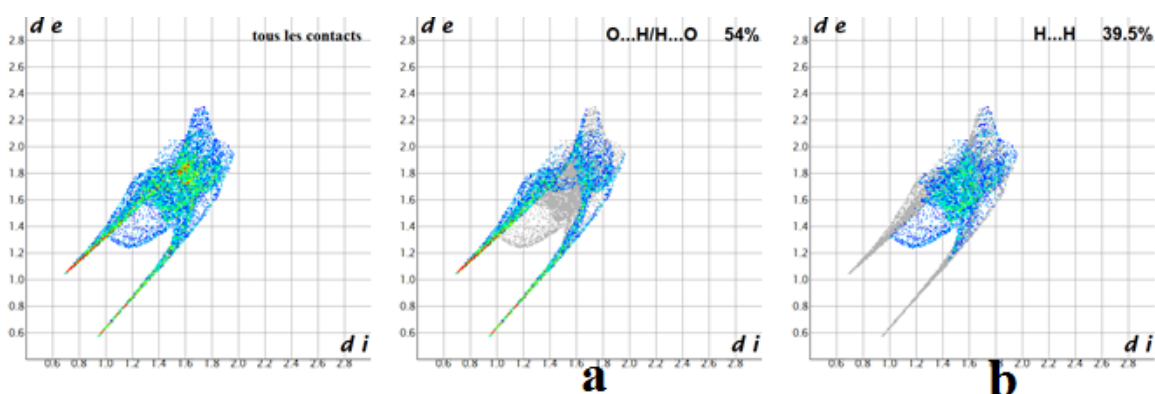


Figure 37-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau O2WH2 dans le cristal du composé bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate .

La figure (38) représente un graphique sur lequel figurent les pourcentages de chaque type de contacts interatomiques pour le composé et pour chaque entité formant ce dernier.

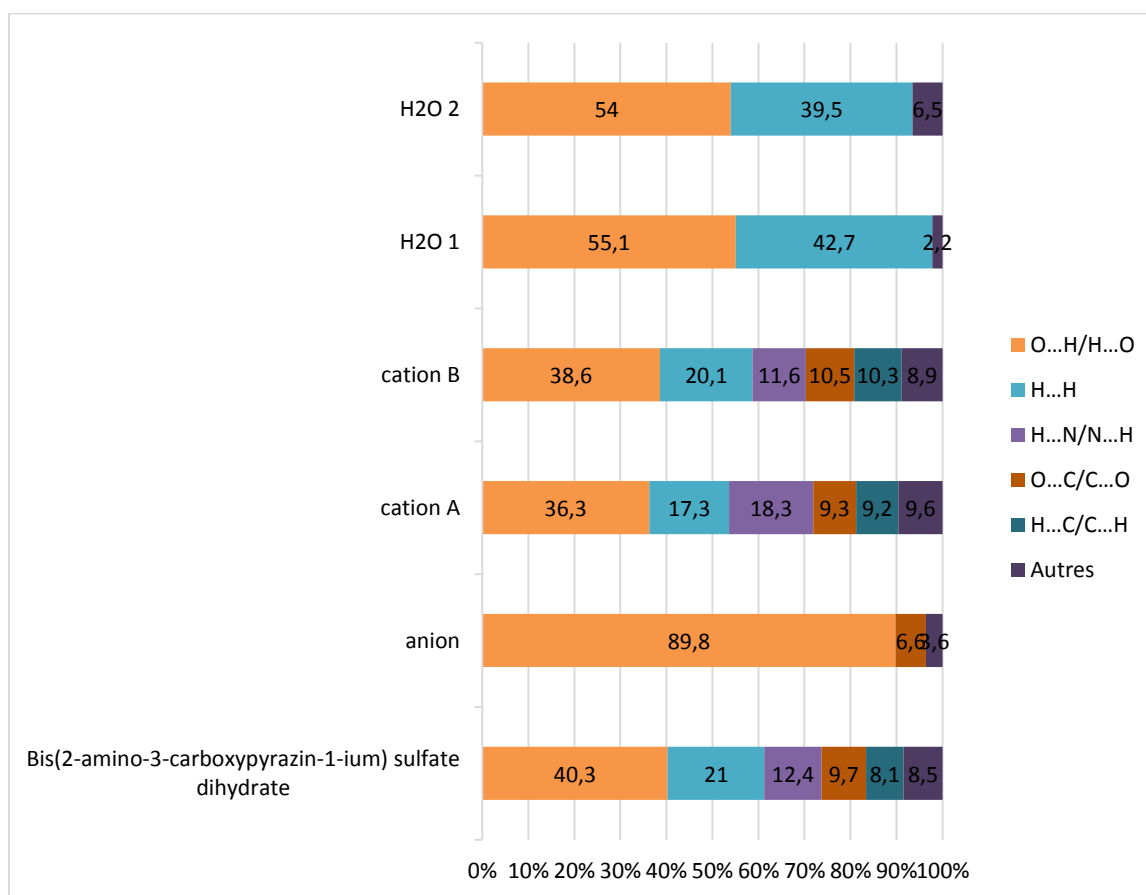


Figure 38-Pourcentage des interactions interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé bis (2 - Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate, ainsi que les pourcentages des différentes interactions des entités anioniques ; cationiques et molécules d'eau.

V-2-Les surfaces d'Hirshfeld de l'entité 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate et de ces entités

V-2-1-La surface d'Hirshfeld de l'entité 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

La représentation simplifiée qui tient compte taches résultant des contacts intermoléculaire entre les entités situées à l'intérieur de la surface du cristal du composé (II) et les molécules voisines les plus rapprochées (Figure 39).

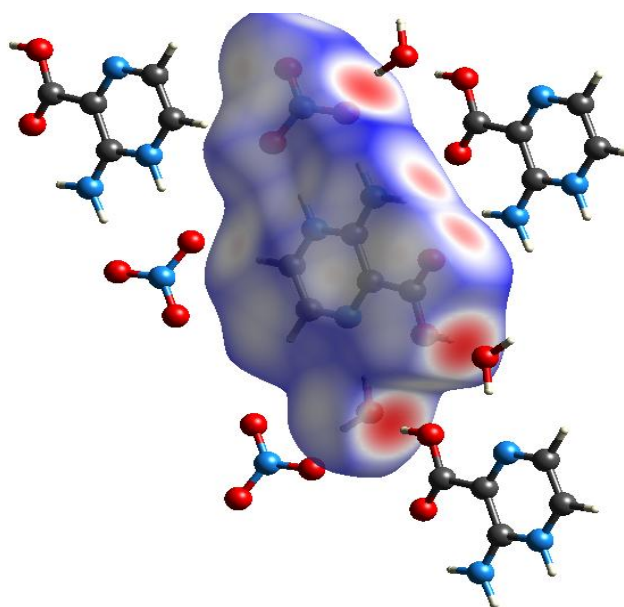
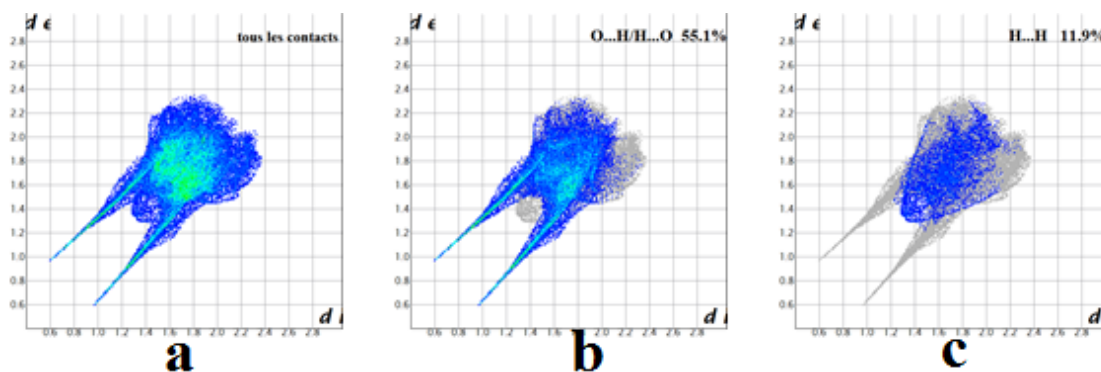


Figure 39- Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'entité 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate et les molécules voisines entourant cette surface.

Le graphique sur la figure (40a) représente la totalité des contacts entourant le composé (**II**) qui contribuent à la surface d'Hirshfeld, le reste des figures, rassemblent les couples (d_i, d_e) qui représentent la participation de chaque type de contacts. Ces derniers sont prédominés par le type O...H/H...O (Figure 40b) avec un pourcentage de 55,1% (plus que la moitié de la contribution totale), suivis des contacts H...H (figure 40c), C...O/O...C (Figure 40d), C...H/H...C (Figure 39e) et N...H/H...N (Figure 40f) avec les pourcentages 11,9%, 8,9%, 8,5% et 5,6% respectivement, quant aux autres contacts, ils participent avec moins de 5%.



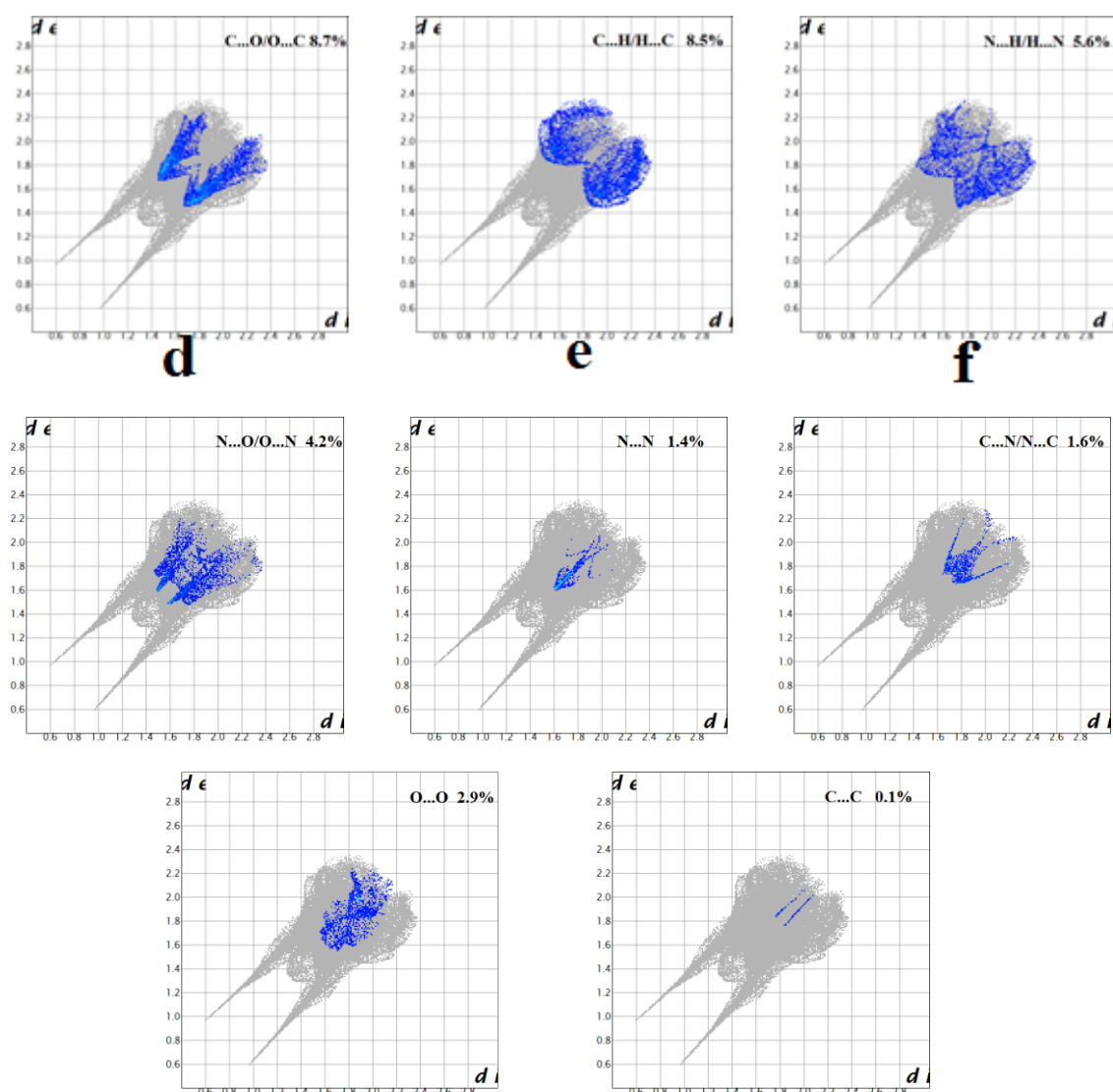


Figure 40-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate.

V-2-2-La surface d'Hirshfeld de l'anion nitrate dans le cristal du 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

La figure (41) représente le mode d_{norm} de la surface d'Hirshfeld établie autour de l'anion du composé (II) et donne une image très claire des taches rouge attribuées aux contacts intermoléculaires qui sont tous de type O...H indiquant les positions des donneurs et accepteurs d'hydrogène, elle rassemble tous les liens entre l'anion nitrate, les deux entités organiques et la molécule d'eau.

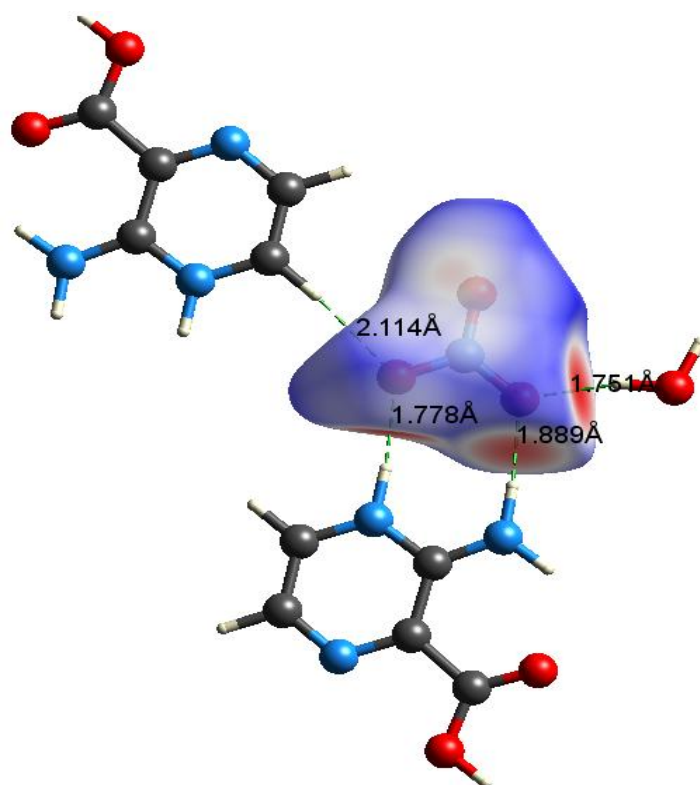
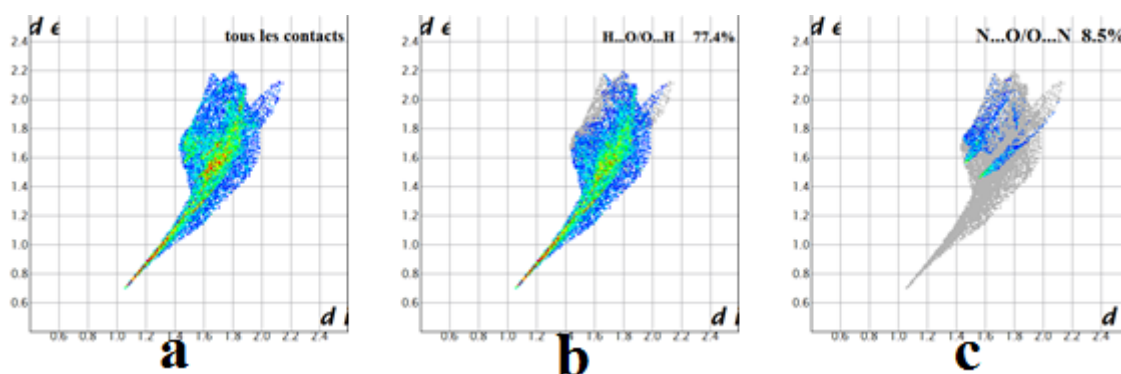


Figure 41-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de l'anion nitrate dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate avec les distances des contacts intermoléculaires.

Le graphique 2D de la figure (42a) représente la totalité de contacts effectués par l'anion nitrate, l'extrémité de la zone qui représente les contacts O...H, donnée dans le graphique de la figure (42b) confirme la représentation d_{norm} : les contacts sont prédominants avec une participation de 77.4% du total des contacts. Le reste des interactions de types N...O/O...N, O...O et O...C participent avec 8.5%, 5.5% et 5.4% respectivement.



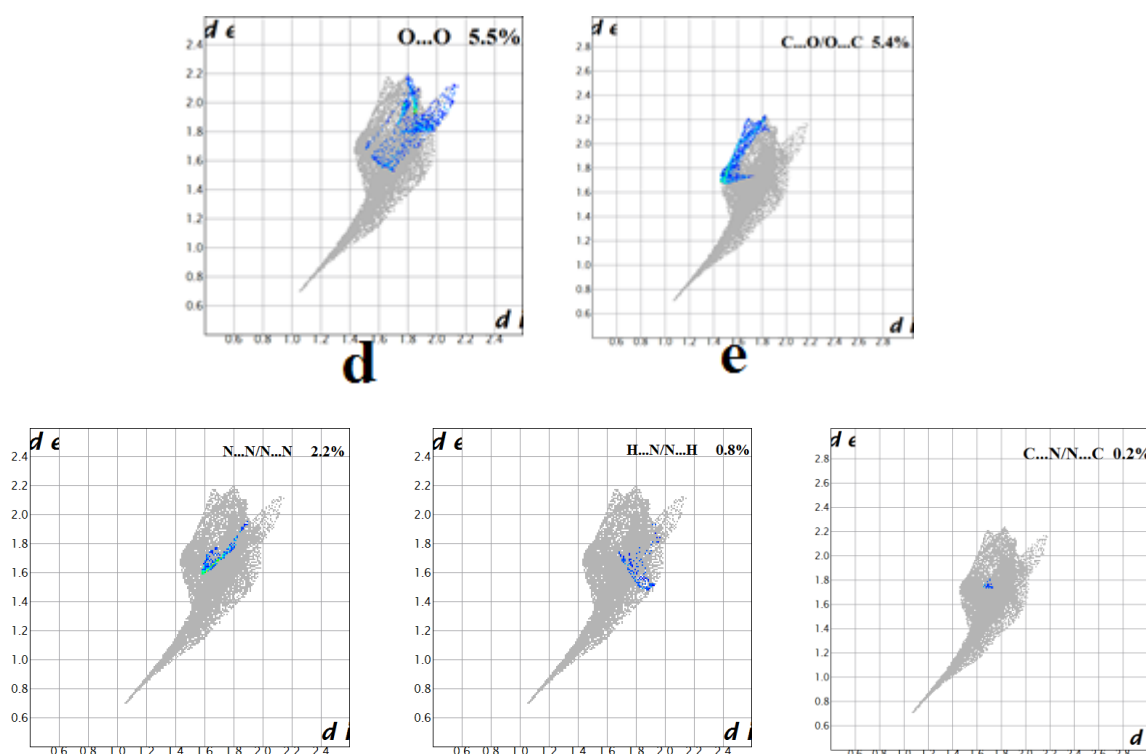


Figure 42-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'anion nitrate dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate.

V-2-3-La surface d'Hirshfeld du cation dans le cristal du 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

Le mode d_{norm} de la surface d'Hirshfeld établie autour du cation du composé (II) représente une image très claire des taches rouge attribuées aux différents contacts intermoléculaires indiquant des positions de donneurs et /ou accepteurs d'hydrogène (Figure 43).

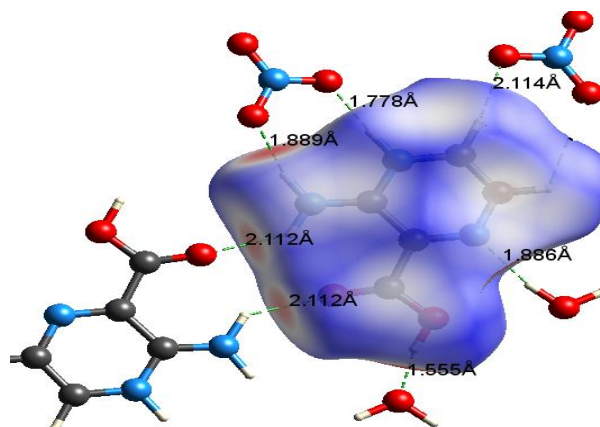


Figure 43-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) du cation dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate avec les distances des contacts intermoléculaires.

Plusieurs type de contacts sont illustrés sur le graphique 2D, la figure (44a) montre la totalité des contacts, la figure (44b) montre que presque la moitié (49%) des contacts sont de type O...H/H...O établies entre le cation situé à l'intérieur de la surface et les molécules voisines (les deux anions, les deux molécules d'eau et le cation).

Alors que les contacts de type H...H ne représente que 14% de la totalité des contacts intermoléculaires entourant le cation (Figure 44c), quant aux contacts de type N...H/H...N, C...H/H...C et O...C/C...O ils sont de l'ordre de 10%. Le reste des contacts constituent chacun une contribution de moins de 5%.

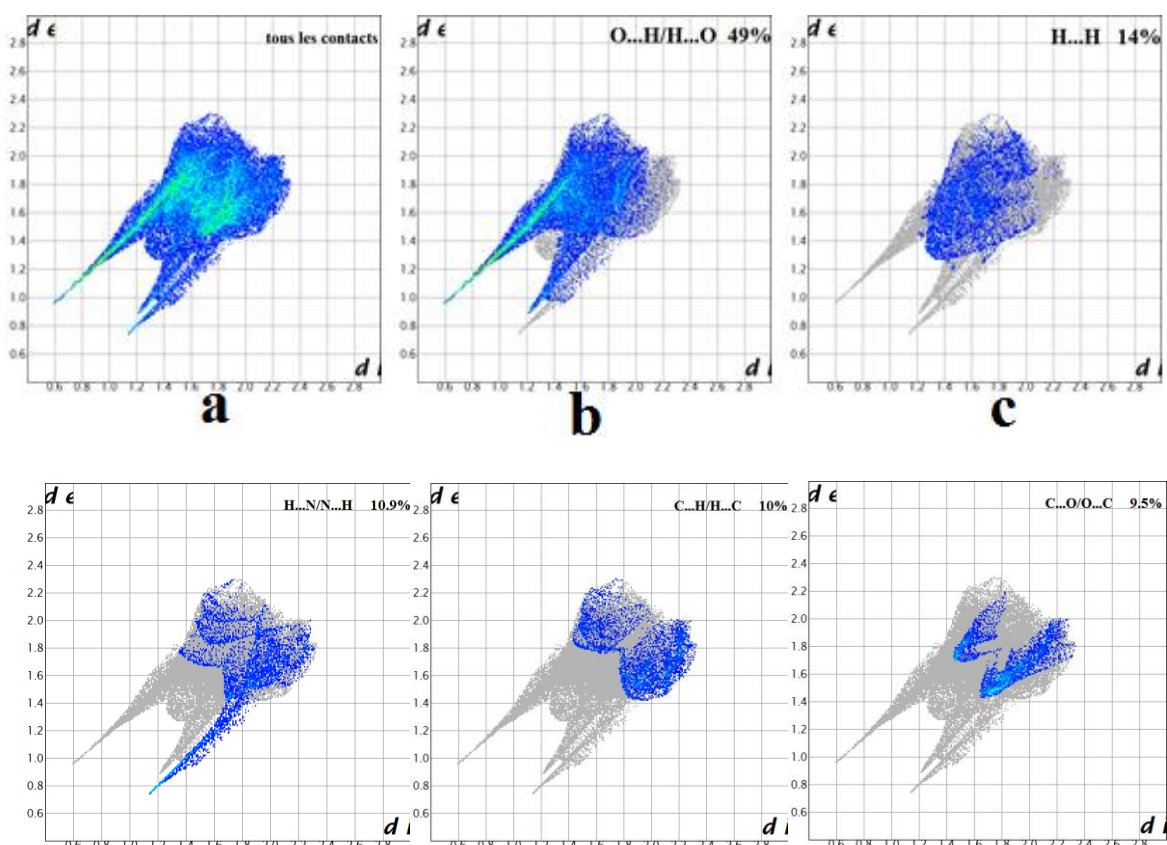


Figure 44- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'entité cationique dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate.

V-2-4-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau dans le cristal du 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

La figure (45) illustre la représentation d_{norm} qui dessine la surface d'Hirshfeld englobant la molécule d'eau du composé (II), elle démontre la présence de trois interactions : deux entre la molécule d'eau et deux entités cationiques et la dernière de type eau-anion.

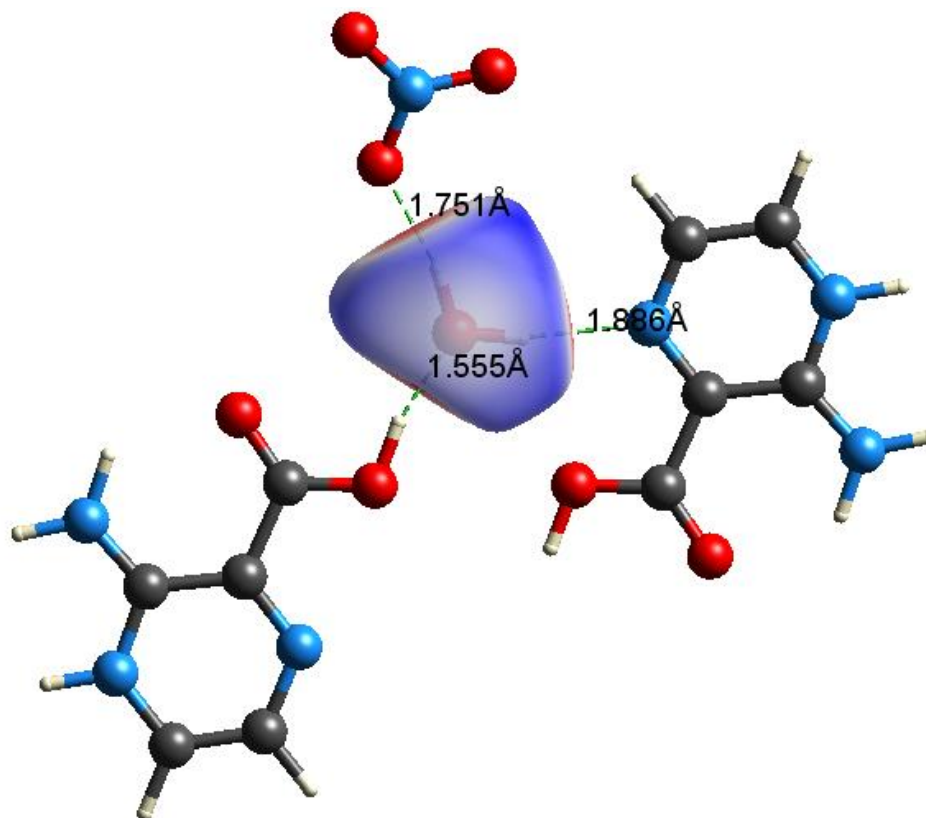


Figure 45-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de la molécule d'eau dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate avec les distances des contacts intermoléculaires.

La lecture du graphique 2D (Figure 46) montre que la contribution des contacts O...H/H...O à l'ensemble des interactions intermoléculaires constitutives de la surface d'Hirshfeld établie autour de la molécule d'eau est de 59%, ces contacts sont succédés par ceux de type H...H (19.6%) et les contacts de type N...H/H...N (14%), les autres contacts constituent chacun un pourcentage inférieur à 5%.

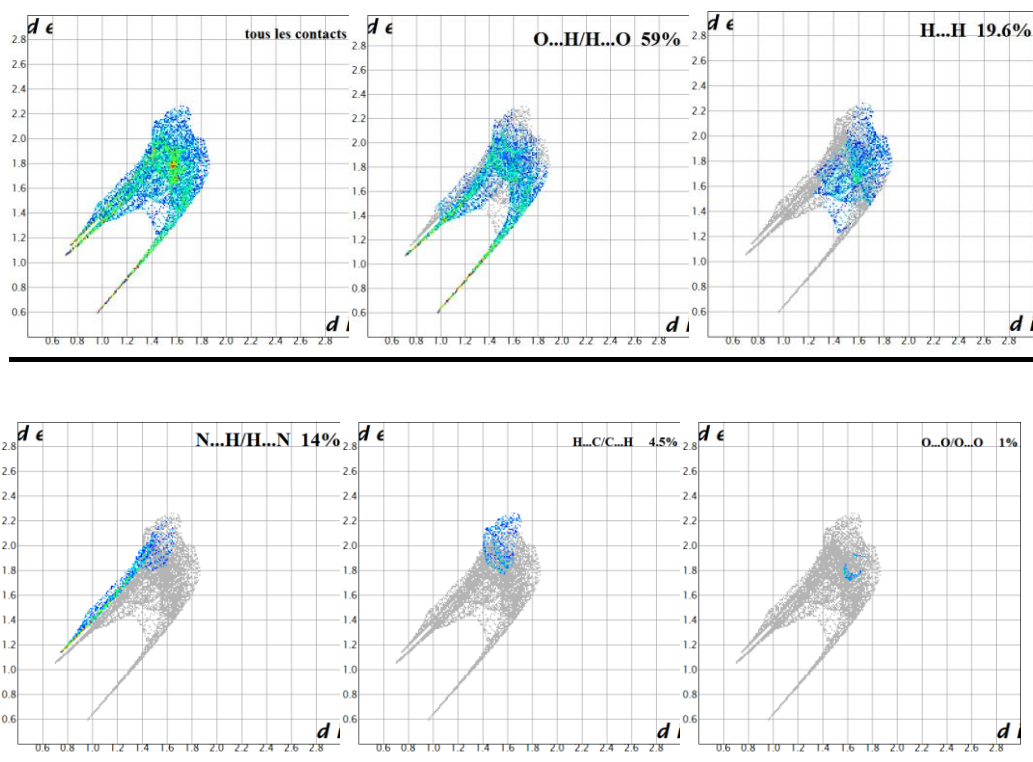


Figure 46- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

La figure (47) représente un graphique sur lequel figurent les pourcentages de chaque type de contacts interatomiques pour le composé (II) et pour chaque entité formant ce dernier.

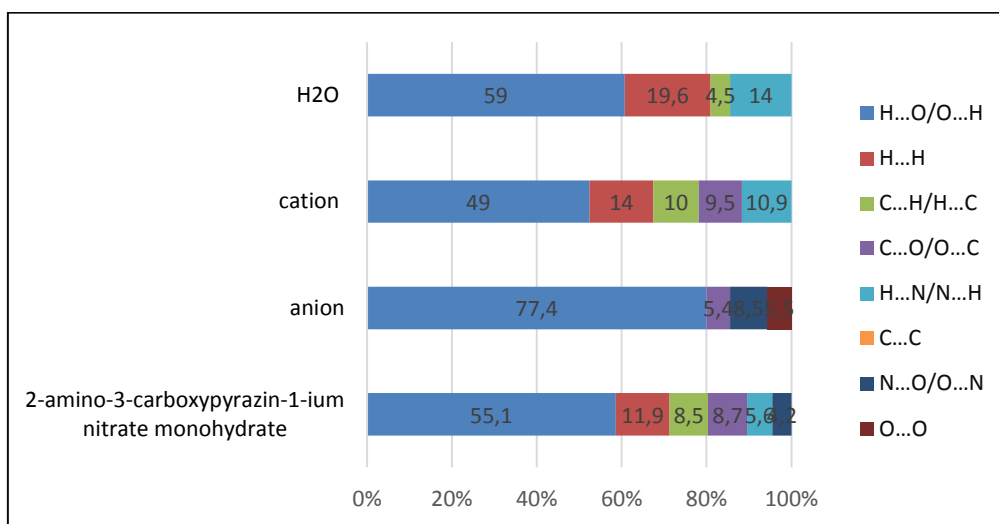


Figure 47- Pourcentage des interactions interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate, ainsi que les pourcentages des différentes interactions des entités, anionique, cationique et la molécule d'eau.

V-3-Comparaison entre les surfaces d'Hirshfeld des deux cations du composé (I) et le cation du composé (II)

Les environnements des deux cations (**A**) et (**B**) du composé (**I**) comme nous l'avons déjà mentionné sont presque identiques, sauf que le cation (**B**) a un voisin de plus (molécule d'eau), mais ils sont différents de celui du composé (**II**) si on considère le nombre et le type de voisins qui les entourent ainsi que les atomes engagés dans les liaisons hydrogène (Figures 17, 18,19).

Dans l'ordre décroissant de leurs teneurs de participation à la surface d'Hirshfeld, on peut classer les contacts entourant les trois cations **A** et **B** du composé (**I**) et le cation du composé (**II**), comme suite O...H/H...O, H...H, N...H/H...N, C..O/O...C et C...H/H...C.

D'après les graphiques 2D issus de tous les contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour de chacun des trois entités cationiques des deux composés, et malgré la différence des voisins de chaque cation, on remarque que ces graphiques ont permis d'examiner les contributions prédominantes des contacts de types O...H/H...O qui représentent 36.3%, 38.6% et 49% pour les cations (**A**) et (**B**) du composé (**I**) et le cation du composé (**II**) respectivement (Figures : 31a, 33b, 44b). Les contacts de type H...H participent à la surface totale autour des trois cations avec des pourcentages de 17.3%, 20.1% et 14% de l'ensemble des interactions intermoléculaires entourant les cations **A** et **B** du composé (**I**) et celui du composé (**II**) respectivement. Il est intéressant de noter l'existence de plusieurs paires (d_i, d_e) possédant des valeurs inférieures ou égales aux rayons de van der Waals de l'atome d'hydrogène (1.20 Å). La construction des empreintes digitales caractéristiques des contacts N...H/H...N présents autour des cations en question a révélé que ceux-ci représentent des portions importantes (18.3%, 11.6% et 14% des cations **A** et **B** du composé (**I**) et celui du composé (**II**) respectivement).

L'établissement des graphiques 2D exhibant la relation entre les valeurs des couples (d_i, d_e) caractéristiques des atomes d'oxygène et de carbone campés des deux côtés des surfaces d'Hirshfeld a permis d'examiner les contributions des contacts C..O/O...C qui représentent 9.3%, 10.5% et 9.5% des cations **A** et **B** du composé (**I**) et le cation du composé (**II**) respectivement des totalités des interactions entourant chaque cation. Les pourcentages des contacts de types C...H/H...C sont de l'ordre de 10% dans les trois cations.

VI-CONCLUSION

La réaction entre l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique et l'acide sulfurique, a conduit à l'obtention des monocristaux du composé Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate de formule $2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+). \text{SO}_4^{2-}. 2\text{H}_2\text{O}$, que nous avons caractérisé par diffraction des rayons X. L'ensemble des données de diffraction ont été traité à l'aide du programme WingX, dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/a$ du système monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 7.721 (4) \text{ \AA}$, $b = 20.704 (2) \text{ \AA}$, $c = 10.639 (7) \text{ \AA}$, $\beta = 109.299 (2)^\circ$, et $V = 1605.36 (2) \text{ \AA}^3$. La structure de Bis (2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate possède deux cations organique symétriquement indépendants $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+$ protonés, un anion minéral SO_4^{2-} et deux molécules d'eau également symétriquement indépendantes ; la détermination structurale nous a permis de mettre en évidence la présence de feuillets cationiques infinis de forme ondulée, et des chaînes mixtes (anion- eau en zigzag), ces feuillets et ces chaînes sont perpendiculaires les uns aux autres. L'analyse de la surface d'Hirshfeld des contacts intermoléculaires de ce composé a montré une contribution de 40.3% des contacts $\text{O}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{O}$ à l'ensemble des interactions intermoléculaires assurant ainsi la cohésion entre les différentes entités du cristal étudié.

On a pu identifier par une analyse par diffraction des RX que le système cristallin des monocristaux du composé **(II)** : 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+.\text{NO}_3^-. \text{H}_2\text{O}$ est orthorhombique dont le groupe d'espace est $\text{P}\bar{1}$, avec les paramètres de maille : $a = 5.127 (4) \text{ \AA}$, $b = 7.636(6) \text{ \AA}$, $c = 12.157(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.872 (3)^\circ$, $\beta = 100.588 (3)^\circ$, $\gamma = 106.194 (3)^\circ$, ce composé est obtenu à partir de la réaction de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique avec l'acide nitrique, la maille élémentaire du composé **(II)** contient deux unités asymétriques liées par un centre d'inversion. Chacune de ces unités asymétriques contient un seul cation $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+$, un anion nitrate NO_3^- et une molécule d'eau, toutes ces entités occupent des positions générales. L'analyse de la surface d'Hirshfeld des contacts intermoléculaires de ce composé a montré une contribution de 55.1% des contacts $\text{O}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{O}$ à l'ensemble des interactions intermoléculaires assurant la cohésion entre les différentes entités du cristal étudié.

Une étude comparative est faite au cours de ce chapitre dans le but de vérifier l'effet du maintien de la même entité cationique et le changement de l'entité anionique sur le réseau de liaisons hydrogène et donc sur les graphes-set des deux composés (I) et (II), ainsi son influence sur les surfaces d'Hirshfeld.

Les liaisons hydrogène repérées dans la structure du composé (I) ont été classées en quatre catégories suivant le type d'accepteur et de donneur : N-H...O, O-H...O, C-H...O et C-H...N. D'un autre côté, on trouve neuf liaisons hydrogène constituées dans le composé (II), les mêmes types de liaisons du composé (I) sont présents mais avec l'absence des liaisons de type C-H...N.

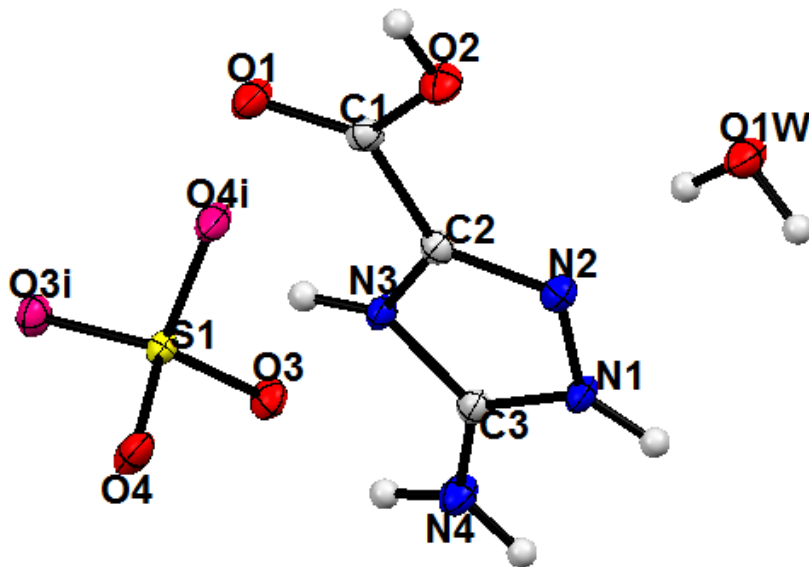
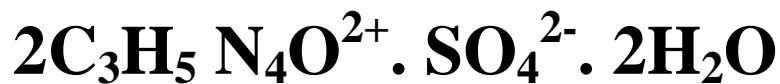
Les graphiques 2D issus de tous les contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour de chacun des trois entités cationiques des deux composés, et malgré la différence des voisins de chaque cation, ont permis à constater que les contributions prédominantes des contacts sont de type O...H/H...O qui représentent 36.3%, 38.6% et 49% pour les cations **A** et **B** du composé (I) et le cation du composé (II) respectivement, Dans l'ordre décroissant de leurs teneurs de participation à la surface d'Hirshfeld, on peut classer les contacts entourant chacun des trois cations : **A,B** du composé (I) et le cation du composé (II), comme suite O...H/H...O, H...H, N...H/H...N, C..O/O...C et C...H/H...C.

Références

- [1] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst. B74*, 2011, E67, 677-678.
- [2] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 525-526.
- [3] S.Akriche, & M. Rzaigui, (2017). *Acta Cryst*, o3460.
- [4] F. Berrah, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 1409-1410.
- [5] F. Berrah, S. Bouacida , A. Bouhraoua and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2012, E68, 1714–1715
- [6] D. E. Lynch, & G. D. Jones, (2014). *Acta Cryst. B60*, 748–754.
- [7] M. C. Etter, Decoding hydrogen-bond patterns, *Chem*,1990,Res.23, 120-126.
- [8] J. Bernstein and R. E. Davis, *Graphe set analysis of hydrogen-bond motifs :Implications of molecular and materials structure for new technologies. (Eds. J.A.K.Howard et al.). kluwer academic publishers,Netherlands, 1999.*

CHAPITRE 3

**Synthèse, étude cristallographique,
graphe des liaisons hydrogène et analyse
de la surface d'Hirshfeld du composé
hybride Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,
2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate**



I-INTRODUCTION

Dans le présent chapitre, nous allons discuter la synthèse, la caractérisation structurale par la diffraction des RX du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate $2\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2^+ \cdot \text{SO}_4^{-2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1], ce dernier cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{C}_{2/c}$ avec les paramètres de maille $a = 19.435 (9) \text{ \AA}$, $b = 5.846 (2) \text{ \AA}$, $c = 13.334 (6) \text{ \AA}$, $\beta = 109.981 (2)^\circ$.

Nous allons discuter le graphe des liaisons hydrogène présent dans la structure, une analyse de la surface d'Hirshfeld des contacts interatomiques sera menée.

A la fin de ce chapitre, une étude comparative des anions sulfates des trois structures étudiées dans les chapitres précédents sera faite.

II-PARTIE EXPERIMENTALE

A une quantité de l'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3carboxylique hydrate préalablement dissoute dans de l'eau distillée, on a rajouté goûte à goûte de l'acide sulfurique (stœchiométrie 2/1) en solution aqueuse. Le mélange a été chauffé en maintenant l'agitation pendant quelques minutes, l'évaporation lente à température ambiante conduit à la cristallisation d'aiguilles incolores du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate (Figure 1).

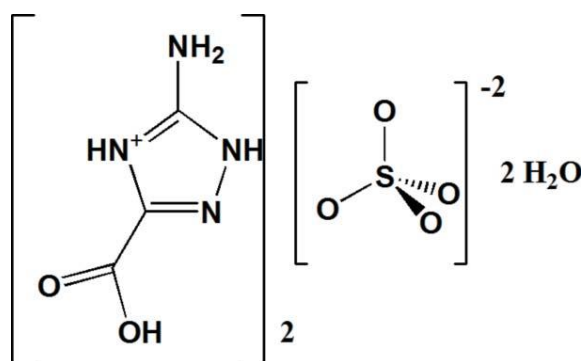
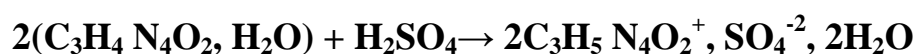


Figure 1-Composé Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

III-ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

III-1-Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de forme d'aiguille de dimension $(0.48 \times 0.08 \times 0.06) \text{ mm}^3$ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEXII, utilisant la radiation monochromatique K_α du molybdène avec $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Les mesures ont été effectuées dans un domaine angulaire allant de $\theta_{\min}=3.3^\circ$ à $\theta_{\max}=27.4^\circ$. Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 2 (ANNEXE III).

III-2-Résolution et affinement de la structure

La résolution de la structure cristalline et son affinement final ont conduit aux facteurs de réalisabilité pondéré $R_w=0,077$ et non pondéré $R=0,029$, aux coordonnées des atomes ainsi qu'aux déplacements atomiques indiqués dans le tableau-2 (ANNEXE III).

Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés dans les cartes de Fourier différence et affinés 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 (N ou O c.-à-d. des distances O-H et N-H égales à $0,82 \text{ \AA}$ et $0,86 \text{ \AA}$ respectivement, et des facteurs d'agitation thermique $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{N})$ et $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$.

III-3-Description de la structure

III-3-1-L'unité asymétrique

La structure moléculaire de ce composé est constituée d'un cation organique monoprotoné. 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2^+$), un anion minéral (SO_4^{2-}) et une molécule d'eau. La figure (2) représente l'Ortep de cette structure.

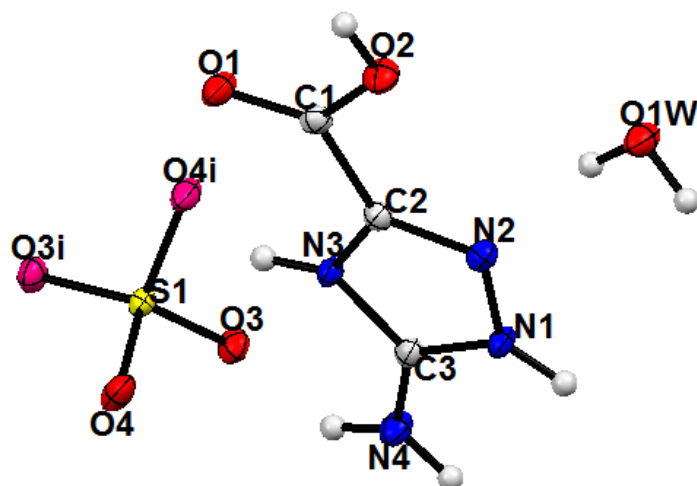


Figure 2-Ortep de la structure moléculaire du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium sulfate dihydrate).

III-3-2- La maille élémentaire

La maille élémentaire du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium sulfate dihydrate) contient huit unités asymétriques (Figure 3) dont l'empilement conduit à une structure tridimensionnelle riche en liaisons hydrogène.

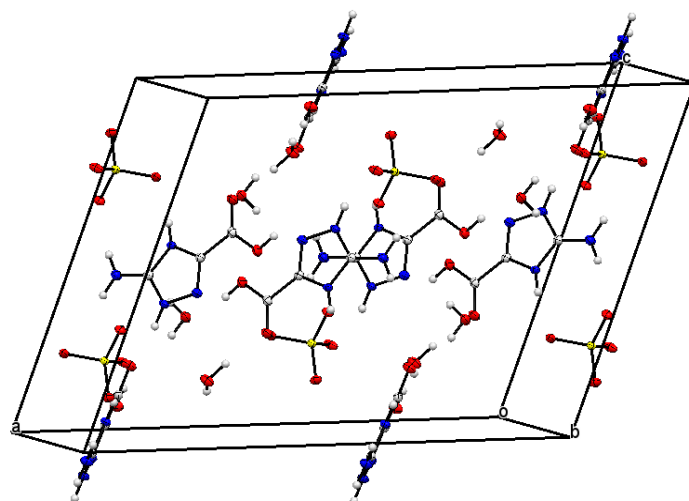


Figure 3-Maille élémentaire du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium sulfate dihydrate).

III-3-3- La protonation

L'utilisation de l'acide sulfurique fort laisse prévoir une libération d'un ou deux protons, ce qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique (l'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3carboxylique hydrate) sur les sites susceptible d'accepter un proton

à savoir l'atome d'azote N3 (Figure 4). Une recherche bibliographique a révélée l'existence de plusieurs composés présentant le même site de protonation en prend par exemple :

a) Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) dihydrogenphosphate nitrate 5-amino-1H-1,2,4-triazol-4-ium-3-carboxylate ($2C_3H_5N_4O_2^+ \cdot NO_3^- \cdot H_2PO_4^- \cdot C_3H_4N_4O_2$) [2],

b) 5-Amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium nitrate monohydrate ($C_3H_5N_4O_2^+ \cdot NO_3^- \cdot H_2O$) [3].

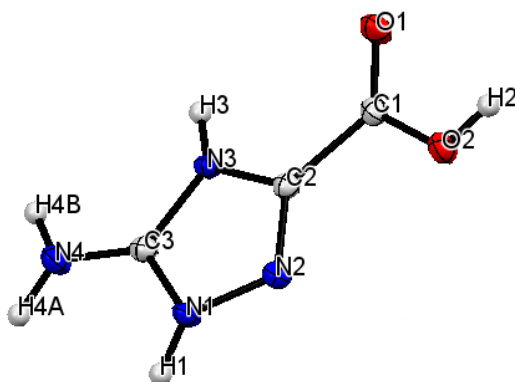
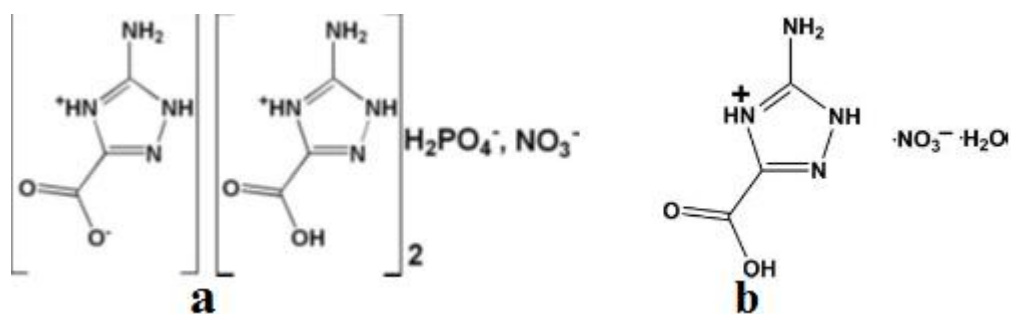


Figure 4-Site de protonation sur l'atome N3 de l'acide 5-amino-1,2,4-triazol-1H-3 carboxylique hydrate.

III-3-4-Description de l'empilement 3D

Plusieurs éléments de symétrie sont présents dans cette structure (Figure 5):

- Des centres d'inversion à $[000]$ et à $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0]$.
- Des plans de glissement perpendiculaire à (010) .
- Un axe hélicoïdal 2_1 dans la direction $[0 1 0]$ à $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{4}$.
- Des axes de rotations d'ordre 2 dans la direction $[0,1,0]$.

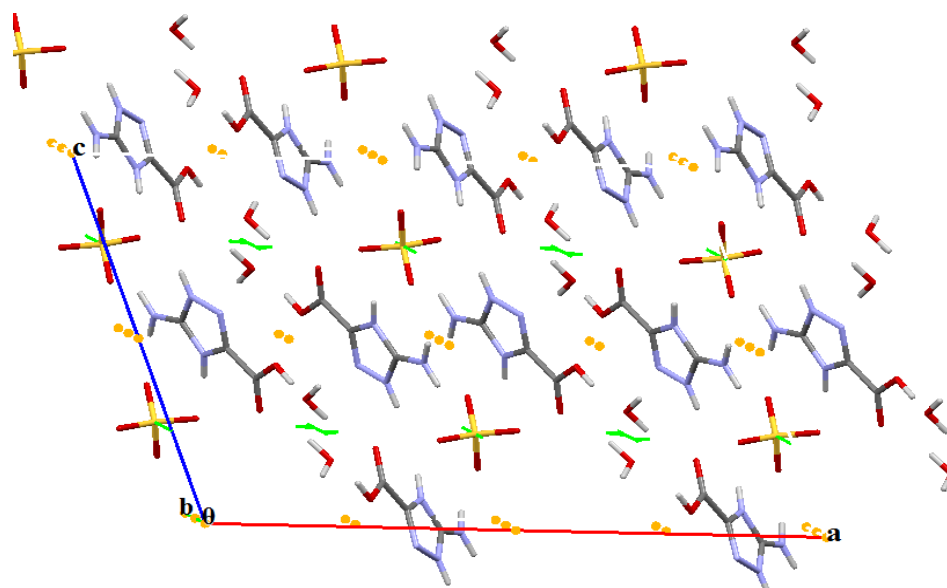


Figure 5-Projection de la structure du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4- triazol-4- ium) sulfate dihydrate suivant l'axe \vec{b} et ses éléments de symétrie.

La structure de ce composé se présente sous forme de deux couches mixtes c.-à-d des couches qui contiennent au même temps les cations, les anions et les molécules d'eau. L'empilement bidimensionnel de la première couche est perpendiculaire au réseau tridimensionnel de la deuxième couche, après une rotation de 180° la couche bidimensionnelle devient tridimensionnelle et la couche tridimensionnelle devient bidimensionnelle (Figure 6).

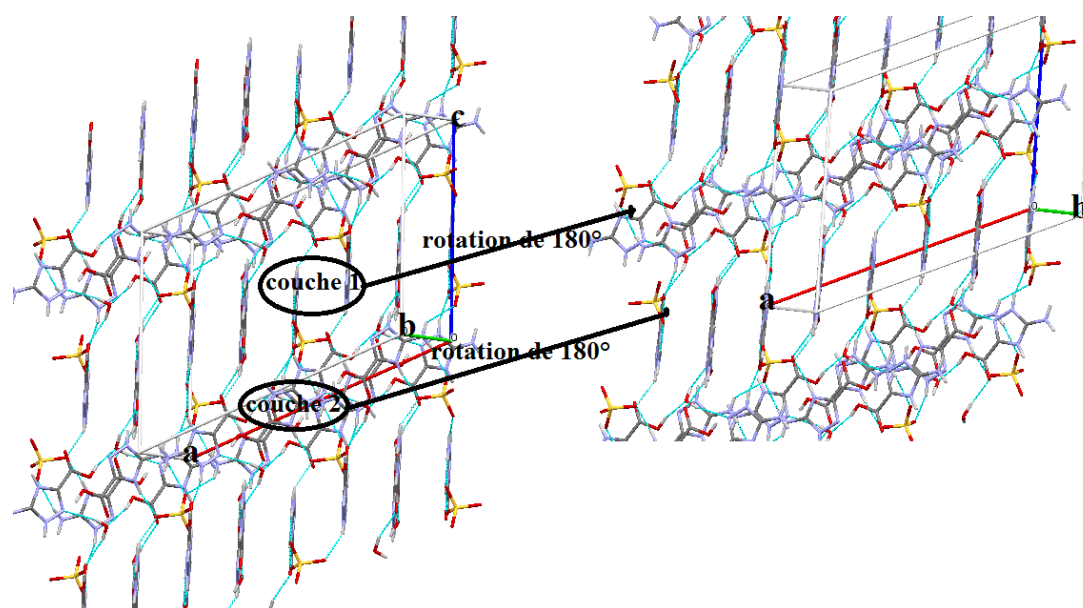


Figure 6-Vue en perspective du composé Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4- triazol-4- ium) sulfate dihydrate illustrant l'alternance entre les deux types de couches bidimensionnelles et tridimensionnelles suivant l'axe \vec{c} .

Les cations adjacents adoptent une configuration tête à tête de façon que deux groupements -COOH sont liés par l'intermédiaire de deux molécules d'eau (l'atome d'oxygène de la molécule d'eau est à la fois donneur et accepteur d'hydrogène) alors que deux groupement -NH₂ sont liés par deux anions sulfates. Cet arrangement mène à l'alternance de zones hydrophiles (cation-eau) riches en liaisons O-H...O et de zones hydrophobes (cation-anion) riches en liaisons N-H...O (Figure 7), cette alternance est observée dans la structure qui a le même cation mais avec un changement dans la partie anionique qui est l'anion nitrate noté (5-amino-3carboxy-1H-1,2,4trizol-4-ium) nitrate monohydrate (C₃H₅N₄O₂⁺.NO₃⁻.H₂O)[3].

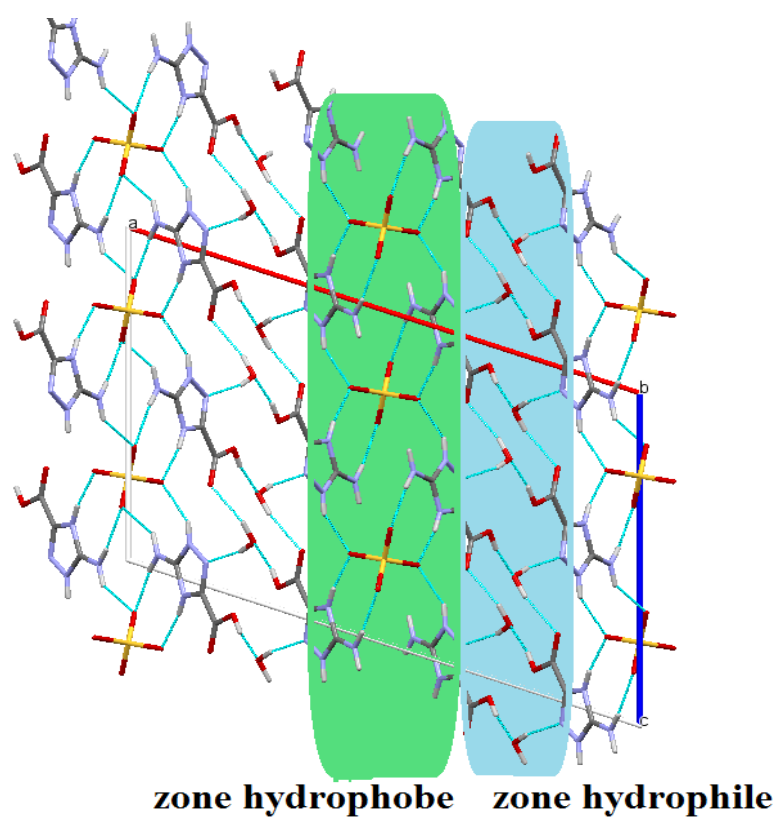


Figure 7- Projection de la structure suivant l'axe \vec{a} illustrant l'alternance entre les zones hydrophobes et les zones hydrophiles.

De ces différentes entités qu'on vient de décrire et des multiples interactions qu'elles établissent entre elles, résulte un assemblage tridimensionnel qu'on peut décrire en considérant des chaînes mixtes et infinies qui s'interfèrent pour former des tunnels parallèlement à l'axe \vec{c} , selon leurs orientations on peut distinguer deux sortes de chaînes: l'une dirigée parallèlement au plan (510) et l'autre parallèlement au plan (-510) (Figure 8).

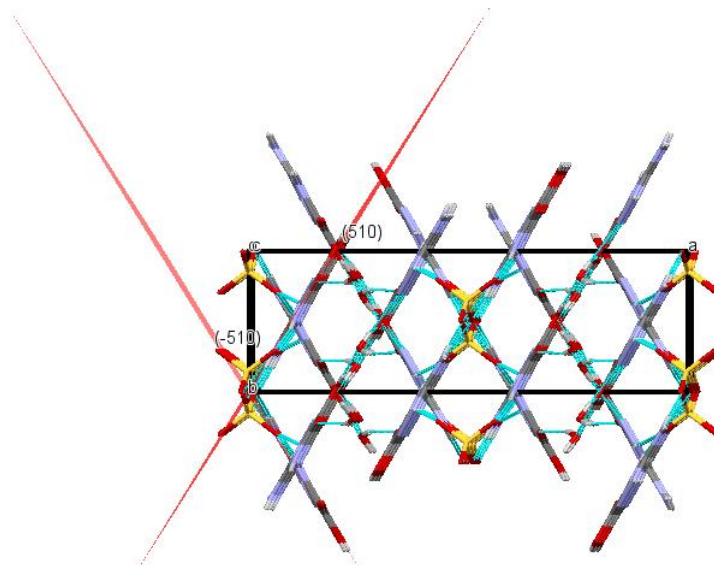


Figure 8-Projection de la structure du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate suivant l'axe \vec{c} .

Les entités cationiques, se développent le long de l'axe \vec{b} en formant des couches en zigzag (Figure 9), qui se situent à $a=1/8, 3/8, 5/8$ et $7/8$.

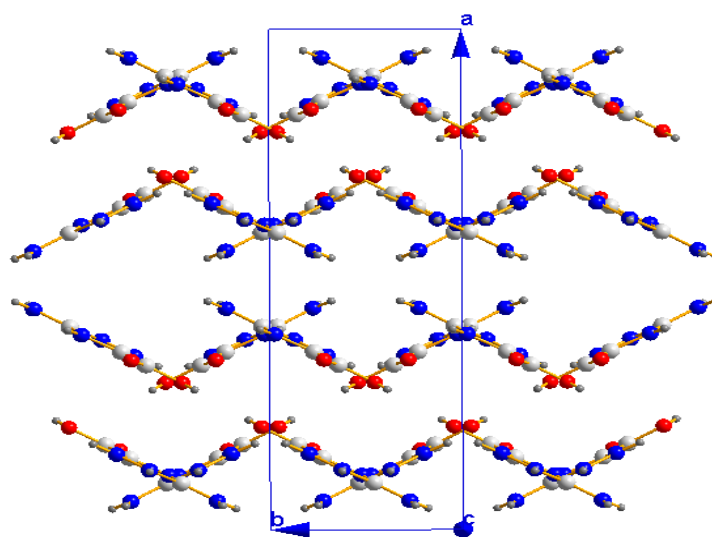


Figure 9-Projection de l'entité cationique du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate sur le plan (ab).

L'atome de soufre de l'entité anionique (Figure 10) est en position spéciale traversé par l'axe de rotation binaire, les deux atomes d'oxygène de la même entité O3 et O3i ($d_{O_3-O_{3i}}=2.444 \text{ \AA}$) se placent aussi en positions spéciales sur un plan de glissement perpendiculaire.

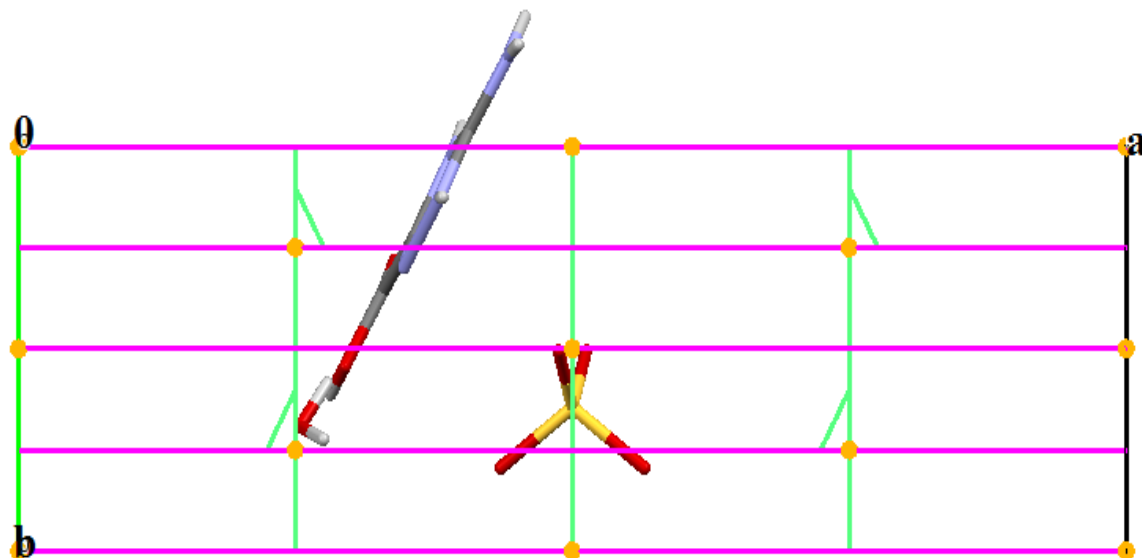


Figure 10- positions spéciales de l'atome de soufre et des atomes d'oxygène de l'anion sulfate du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

Un fil en zigzag des molécules d'eau se situent à $a=1/4$ et $3/4$ et se développent le long de l'axe \vec{b} . Dans la même direction, un autre fil des paires anioniques se situent à $a=0$ et $1/5$ sont lié par un centre d'inversion (Figure 11).

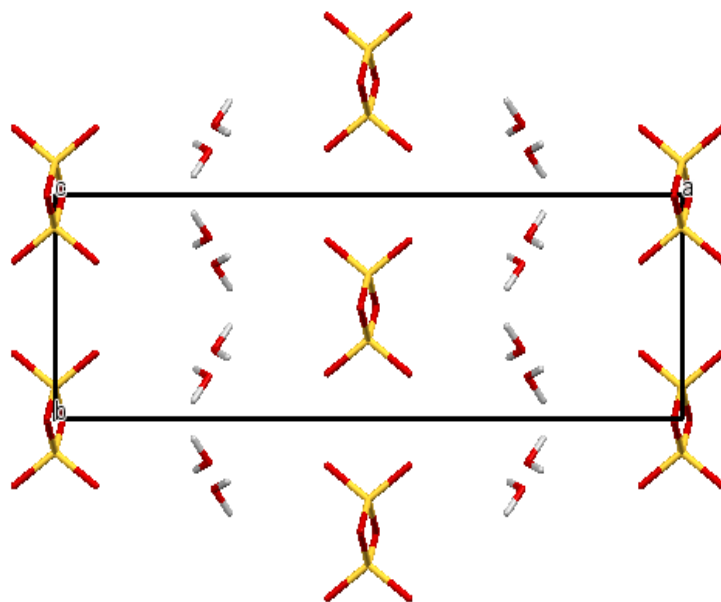


Figure 11-Projection des entités anioniques et les molécules d'eau sur le plan (ab).

III-4- Liaisons hydrogène dans le composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

La cohésion de cet édifice cristallin est maintenue grâce à un réseau tridimensionnel relativement riche et complexe de liaisons hydrogène plutôt fortes, avec cinq donneurs qui sont les atomes d'oxygène (O1W et O2) et d'azote (N1, N3, N4) et cinq accepteurs qui sont les atomes d'oxygène (O1, O1W, O4 et O3) et d'azote N2 (Tableau 1).

Tableau 1- Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances en Å et angles en °).

Type de liaison		D-H...A	D-H	H...A	D...A	D—H...A
O-H...N	a	O1W-H2W...N2	0.83 (2)	2.16 (2)	2.977 (2)	169 (2)
O-H...O	b	O1W-H1W...O1 ⁱ	0.89 (2)	1.93 (2)	2.794 (2)	163 (2)
	c	O2-H2...O1W ⁱⁱ	0.82	1.74	2.540 (2)	165
N-H...O	d	N1-H1...O4 ⁱⁱⁱ	0.86	1.94	2.710 (2)	149
	e	N3-H3...O4 ^{iv}	0.86	1.79	2.643 (2)	171
	f	N4-H4A...O3 ^v	0.86	2.17	2.845 (2)	136
	g	N4-H4B...O3 ^{vi}	0.86	2.08	2.925 (2)	168

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

III-5-Géométries et environnements des différentes entités du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

III-5-1-Géométrie et environnement de l'anion sulfate

III-5-1-A-Géométrie de l'anion sulfate

Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont dans les normes d'un anion sulfate. L'anion sulfate de cette structure montre une géométrie très régulière par rapport à celle observée dans des composés similaires [4], et cela est dû sans doute à la présence de l'atome de soufre sur l'axe binaire. L'atome de soufre et les atomes d'oxygène qui

l'entourent, formant un tétraèdre en accord avec l'hybridation SP^3 . Les distances S-O et les angles O-S-O varient respectivement entre 1,467 Å et 1,494 Å et 108,01° et 112,76° (Figure 12).

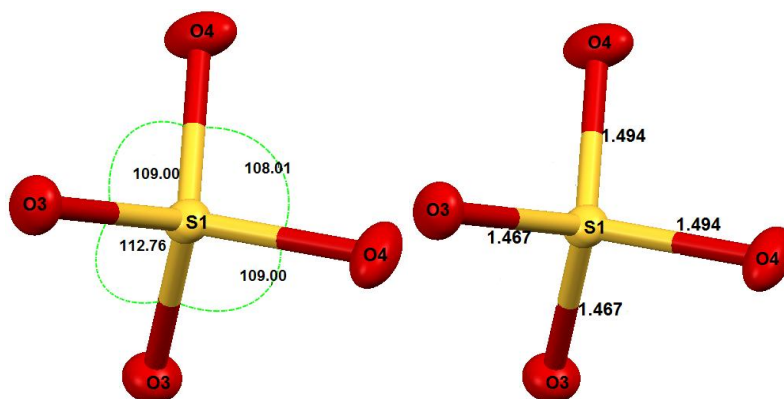


Figure 12-Distances (Å) et angles (°) dans l'entité anionique du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

III-5-1-B-Environnement de l'anion sulfate

L'anion sulfate est engagé avec six cations en formant huit interactions intermoléculaires toutes de type N-H...O, alors qu'il n'effectue aucune liaison avec les autres anions et les molécules d'eau (Figure 13).

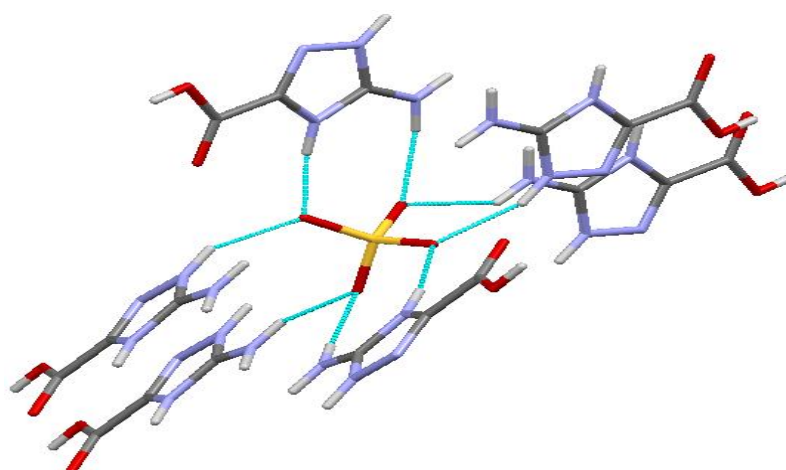


Figure 13-Environnement de l'entité anionique du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

III-5-2-Géométrie et environnement du cation 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium

III-5-2-a-Géométrie du cation

Dans le cycle triazole du cation 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium, on observe une liaison carbone-azote assez courte (1,3046 (18) Å) ce qui confirme son caractère de double liaison (C2=N2), deux longues distances 1,3648 (18) Å et 1,3774 (17) Å qui correspondent respectivement aux liaisons simples C2-N3 et N1-N2. Les longueurs des liaisons C3-N1 et C3-N3 sont respectivement 1,3420 (18) Å et 1,3480 (18) Å, ce qui suggère la délocalisation de la double liaison N1=N3 (Figure 14).

La géométrie plane de l'anneau triazole est en accord avec celle déjà rencontrée dans des composés homologues [5,3].

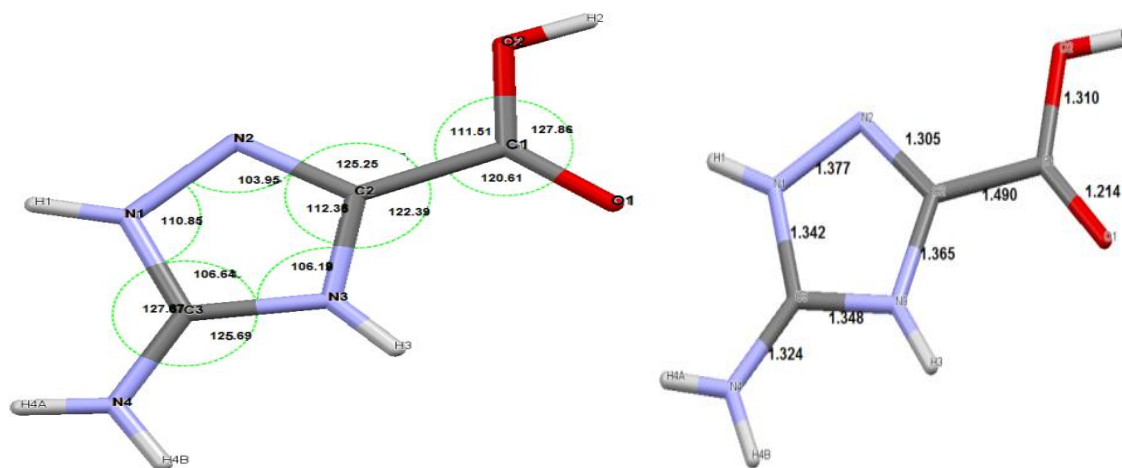


Figure 14- Distances (Å) et angles (°) dans l'entité cationique du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

III-5-2-b-Environnement du cation

Le cation organique 3-amino-1,2,4-1H-triazol-4-ium participe dans huit interactions intermoléculaires: cinq de type N-H...O et trois de type O-H...O. on remarque la présence d'une liaison hydrogène à trois centres, établie entre l'oxygène de l'eau (c'est l'atome donneur) et les atomes N2 et O2 de l'entité cationique (ce sont les atomes accepteurs) ; toutes

les liaisons restantes sont à deux centres. Ce cation possède six voisins : trois anions sulfate et trois molécules d'eau (Figure 15). La géométrie plane des groupements carboxyle et amino et moins encombrante que celle du groupement sulfate.

L'environnement du cation protoné dans le composé sulfaté Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate est aussi comparable à celui du composé 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium nitrate monohydrate [3].

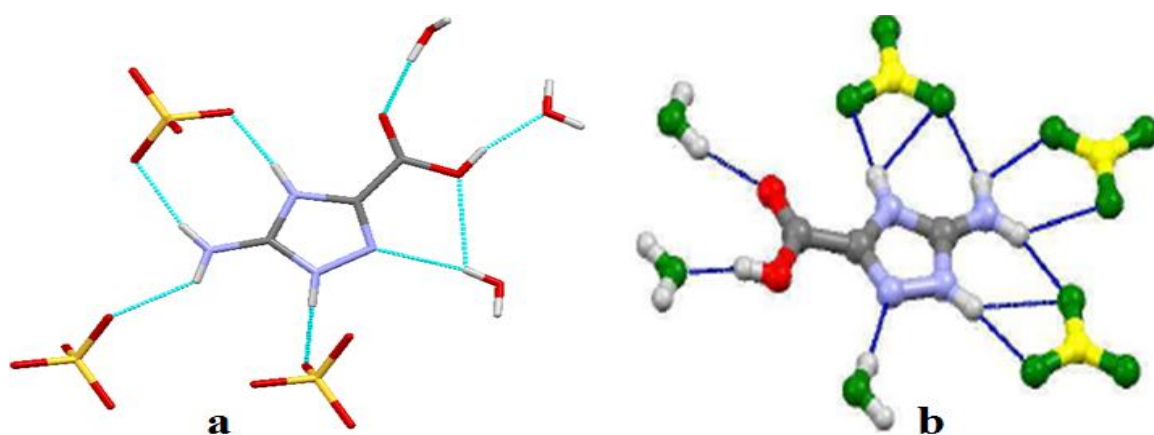


Figure 15-L'environnement de l'entité cationique du composé :**a**) Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate, **b**) 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium nitrate monohydrate.

III-5-3-Environnements de la molécule d'eau

La molécule d'eau est entourée de trois voisins cationiques via trois liaisons hydrogène (Figure 16). Elle est donneur dans deux parmi elles qui sont de type O-H...O et O-H...N, et accepteur dans la troisième de type O-H...O.

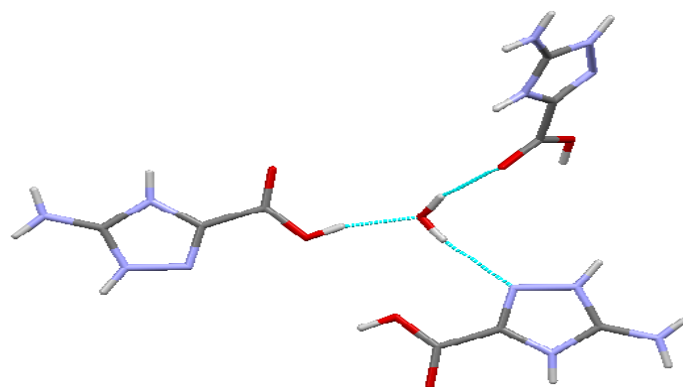


Figure 16-Environnement de la molécule d'eau du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

IV-GRAPHE DU MODELE DES LIAISONS HYDROGENE DU COMPOSE BIS (5-AMINO-3-CARBOXY-1H-1, 2,4-TRIAZOL-4-IUM) SULFATE DIHYDRATE

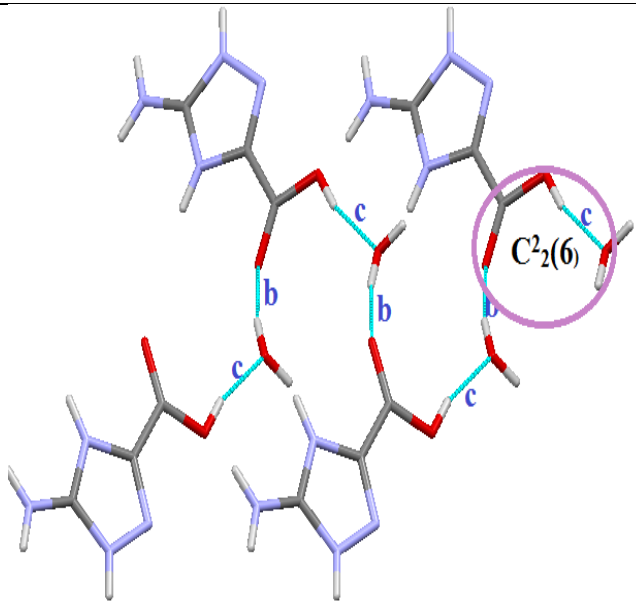
IV-1-Graphe unitaire

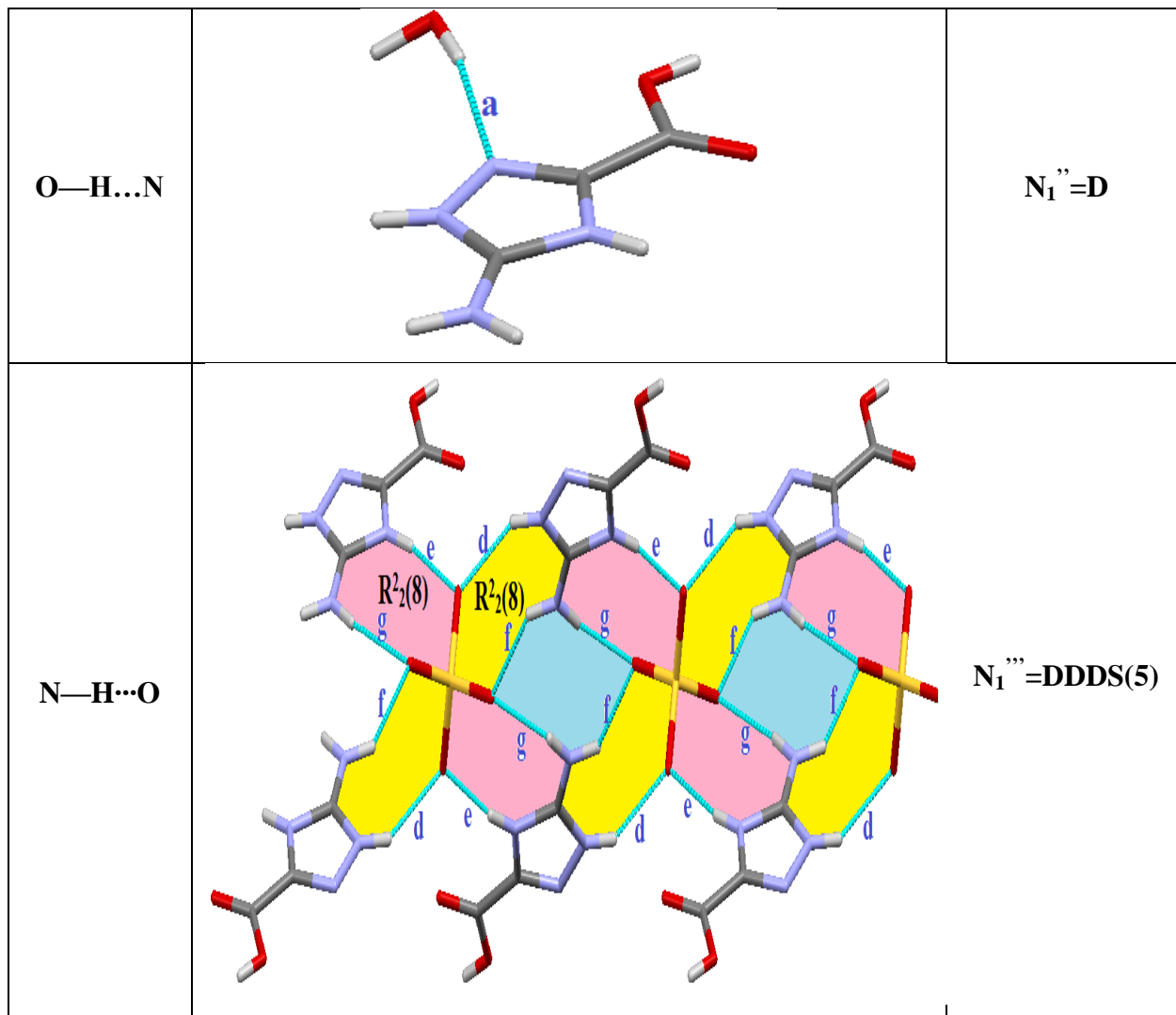
La structure cristalline du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H,1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate est assurée par sept liaisons hydrogène différentes et qui sont toutes des chaînes finies sauf une qui est infinies. Donc le graphe unitaire est sous la forme :

$$N_1 = DDDDDDC^2_2(5)$$

Le tableau (2) réunit les graphes unitaire constitués par chaque type de liaisons hydrogène:

Tableau 2-Schémas et graphes unitaires de chaque type de liaisons hydrogène dans le composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

Type de liaison	schéma	Graphe unitaire
O-H...O		$N_1' = DD$



IV-2-Graphe binaire

Le graphe binaire pour ce composé est résumé dans le tableau 8 (ANNEXE III), et d'après ce dernier, les graphes binaires basique et complexe de ce composé sont $D^2_2(5)$ et $R^4_4(16)$ respectivement.

Plusieurs types de modèles des liaisons hydrogène observés dans cette structure sont des cycles, on peut citer $R^4_4(14)$, $R^2_2(8)$ et $R^4_2(8)$, ils sont représentés dans la figure (17).

1. Le motif $R^4_4(14)$ est produit par la combinaison des liaisons $O1w-H2w\dots N2$, $O1w-H1w\dots O1^{ii}$ et $O2-H2\dots O1w^{ii}$, il possède le même nombre de donneurs et d'accepteurs (4/4), on remarque qu'il détient le plus grand degré (14) par rapport aux deux autres types.

2. Le motif $R^2_2(8)$ résulte de l'assemblage des liaisons $N1-H1\dots O4^{iv}$ et $N3-H3\dots O4^v$, il dispose aussi du même nombre de donneurs et d'accepteurs (2/2).

3. Le motif $R^4_2(8)$ est le résultat de l'alliance des liaisons $N4-H4A\dots O3^{vi}$ et $N4-H4B\dots O3^{vii}$, ce dernier possède quatre donneurs et deux accepteurs.

On remarque que les deux derniers motifs détiennent le même degré (8) ainsi que le même nombre d'accepteurs (2).

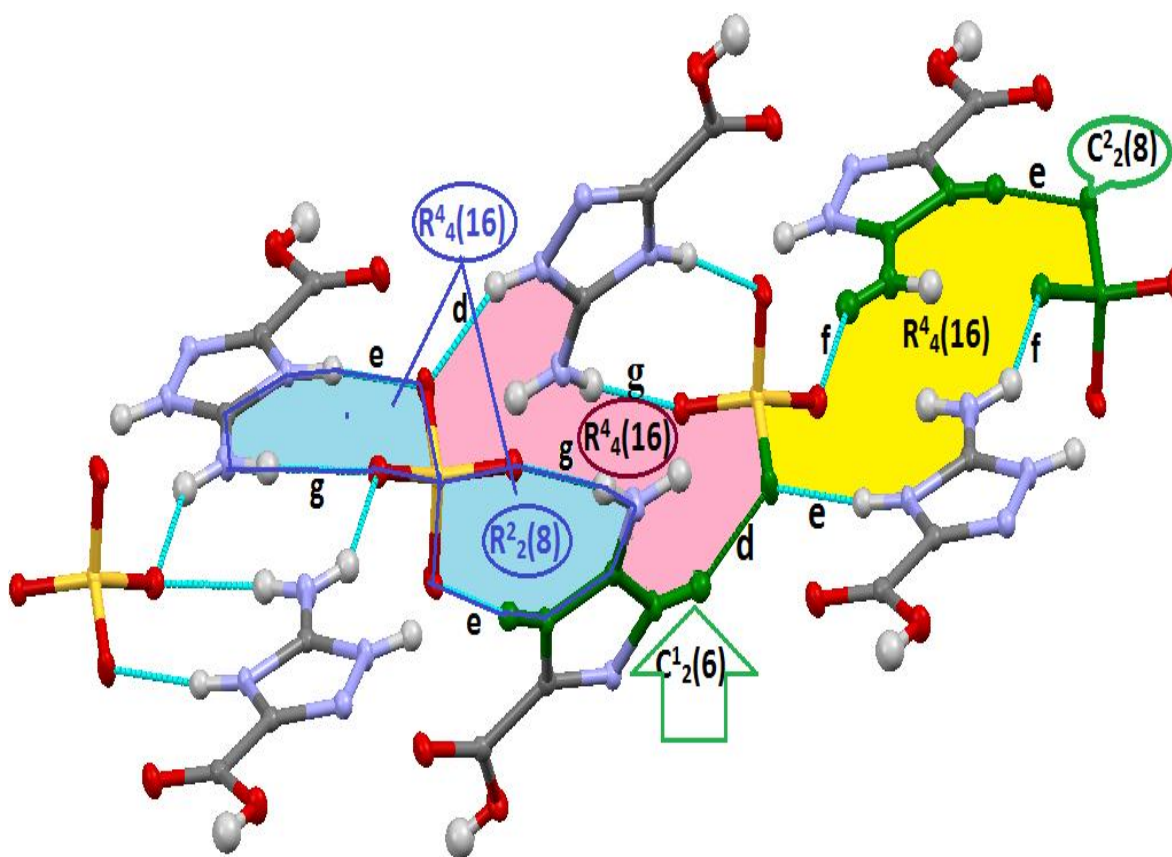


Figure 17- Quelques graphes binaires du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium sulfate dihydrate).

V-ANALYSE DE LA SURFACE D'HIRSHFELD

V-1-Les surfaces d'Hirshfeld de l'entité Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

La figure (18) fait étalage de l'environnement moléculaire entourant la surface d'Hirshfeld établie autour de l'entité Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate, où il existe des taches rouges qui sont issues de contacts rapprochés entre les atomes des entités constituant le cristal situées à l'intérieur de la surface et celles situées à son extérieur. En effet, la différence des intensités des taches rouges implique l'existence de contacts atomiques moins prononcés que d'autres. Les principales interactions ayant lieu entre les atomes dans ce cristal et les molécules voisines, sont de type O-H...O, N-H...O...etc.

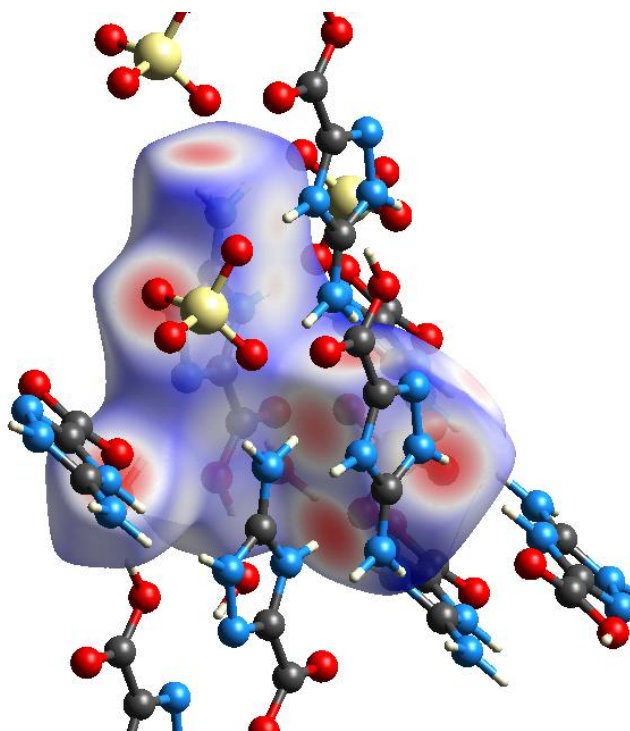
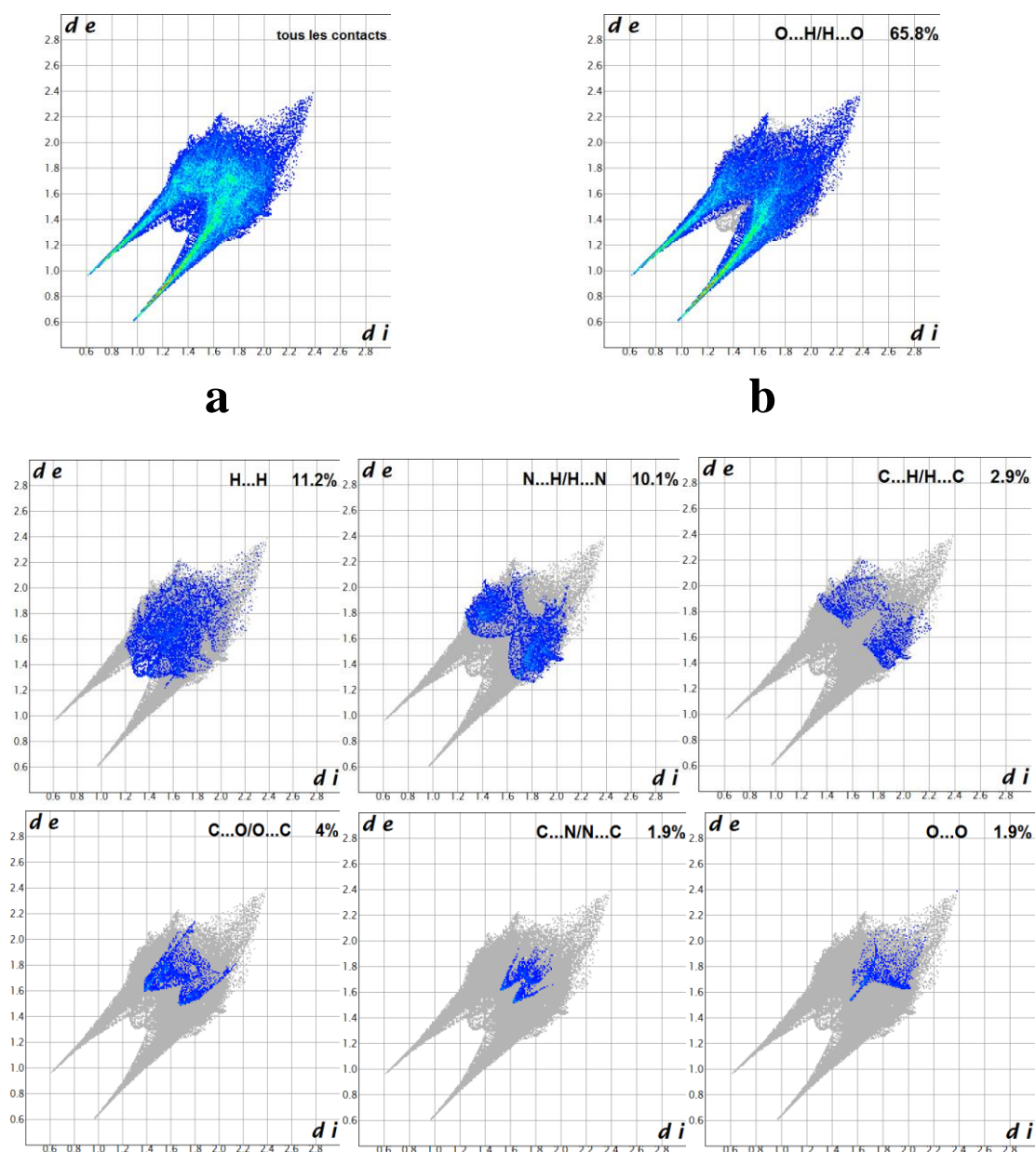


Figure 18-Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'entité Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate et les molécules entourant cette surface.

La figure (19) tient compte des contacts entre les atomes situés sous la surface et ceux situés à l'extérieur de la surface. La figure (19a) illustre le graphique 2D des couples (d_i, d_e) de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld ; la figure (16b) montre que la

structure de Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium)sulfate dihydrate est prédominée par des contacts de type O...H/H...O avec un pourcentage de 65.8%. Le reste des graphiques de la figure (19) représentent les contacts moins importants que les précédents à s'avoir H...H et N...H/H...N avec 11.2% et 10.1% respectivement; et les contacts minoritaires avec des pourcentages inférieure à 5%.



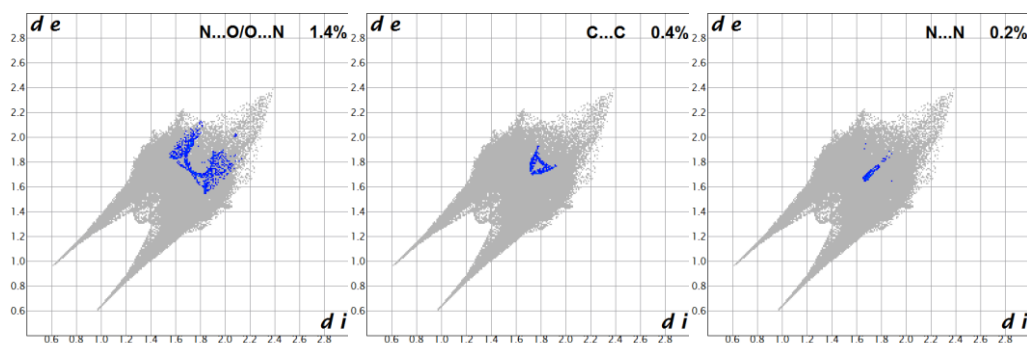


Figure 19- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld des différents contacts interatomiques entourant le cristal Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

V-1-1- Contacts de type O...H et H...O du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

Il est important de comparer les données observées à la valeur du rayon de van der Waals des atomes oxygène et hydrogène, on remarque les plus proches contacts O...H et H...O situés aux extrémités de la zone de point en forme de griffes symétriques de la figure (19b), cette dernière représente l'ensemble des deux graphiques des deux types de contacts O...H et H...O des figure (20a) et figure (20b) respectivement. La figure (20a) est le détail des points (d_i , d_e) qui découlent des contacts entre les atomes d'oxygène situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de celle-ci. L'étiquette (1) identifie des points issus de contacts rapprochés O...H significatifs.

La figure (20b) détail des points (d_i , d_e) provenant des contacts entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur de celle-ci. L'étiquette (2) identifie des points issus de contacts rapprochés H...O significatifs.

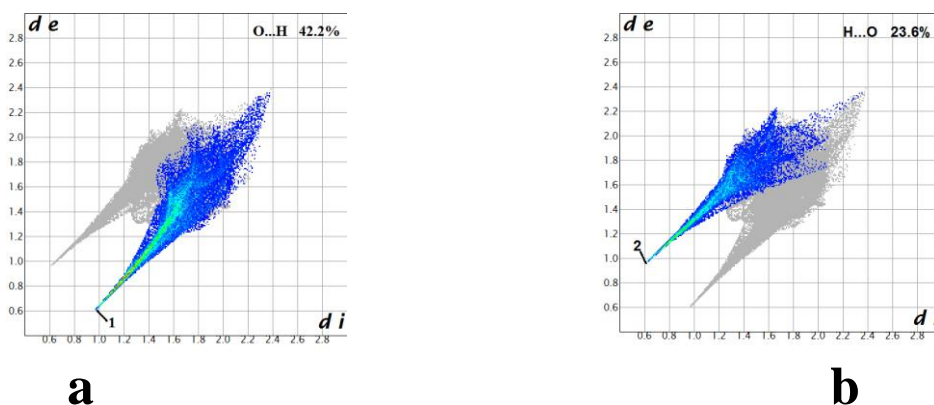


Figure 20- Empreintes digitales caractéristiques des contacts a) O...H et b) H...O dans le composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

Afin de mieux visualiser les contacts interatomiques et mettre en évidence les atomes qui y participent, des surfaces d'Hirshfeld ont été dessinées autour des anions, des cations et des molécules d'eau.

V-2- La surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

La figure (21) illustre le d_{norm} de la surface d'Hirshfeld de l'anion ainsi que tous les atomes appartenant à des molécules voisines bordant cette surface.

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld établie autour de l'anion sulfate montre des taches rouges qui sont attribuées à des interactions intermoléculaires indiquant les positions donneur et accepteur d'hydrogène des entités cationiques constituant l'environnement de l'anion. Ces interactions sont de types N-H...O dont les quatre atomes d'oxygène de l'anion contribuent à la surface en tant qu'accepteurs d'hydrogène, cette figure exhibe de grandes taches rouges qui révèlent de proches contacts de type anion-cation. La surface d'Hirshfeld fait apparaître les mêmes contacts rapprochés qui sont observés lorsque le traitement se fait avec le logiciel "Mercury" qui illustre les longueurs de liaisons telles que mesurées par diffraction des RX.

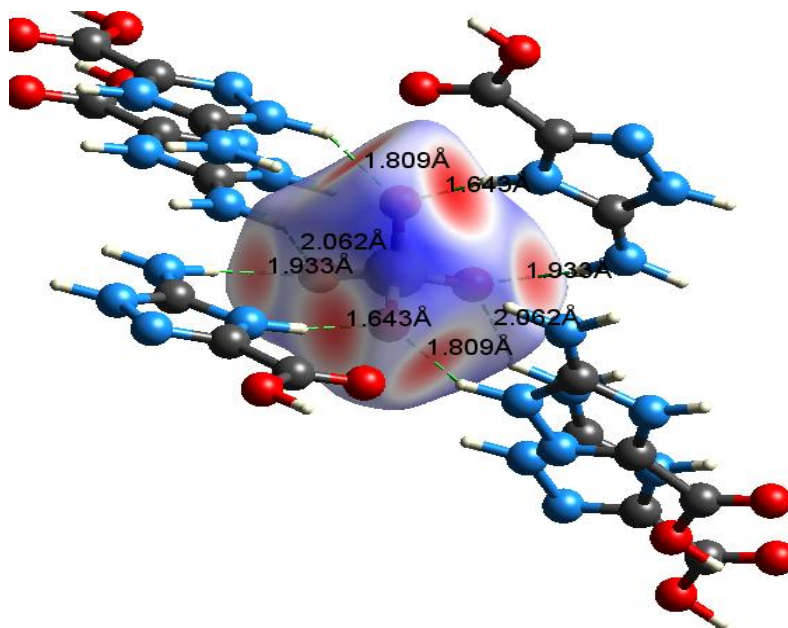
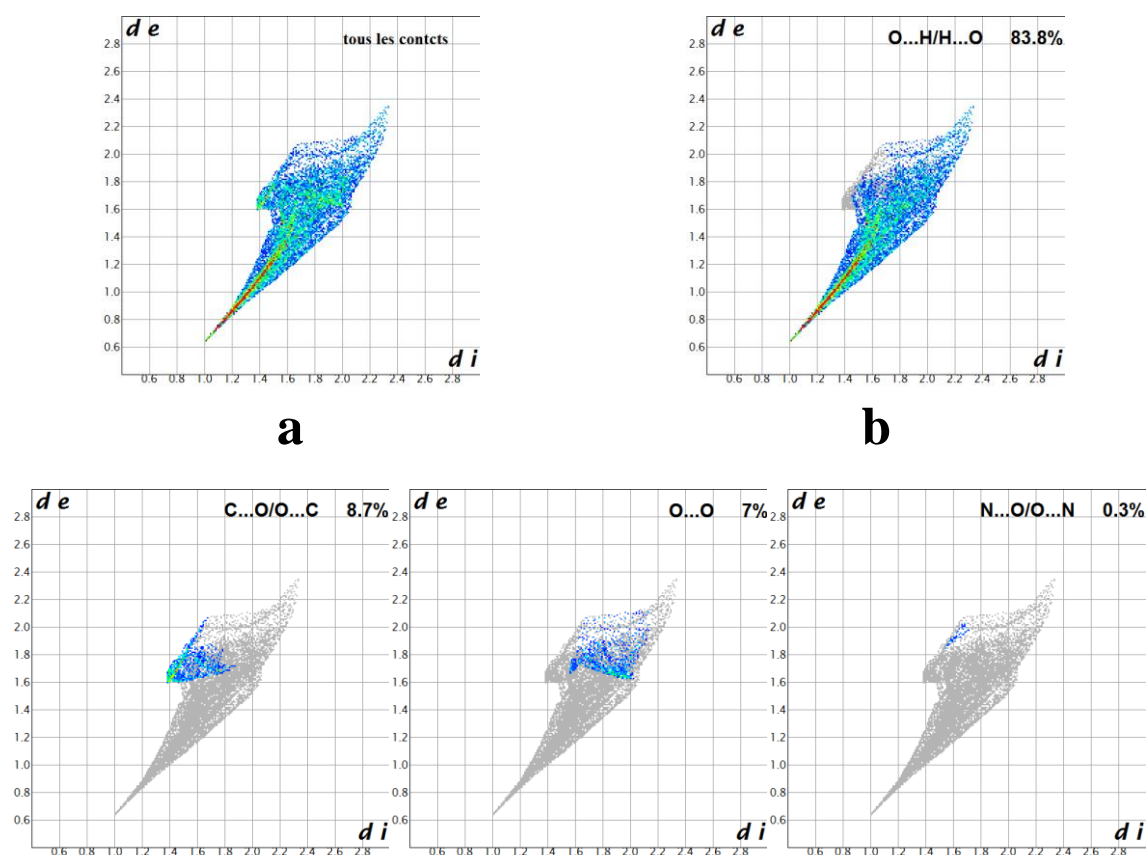


Figure 21-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de l'anion sulfate.

Le graphique 2D présenté à la figure (22) illustre les contacts entre les atomes de l'anion sulfate situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les différentes molécules situées à l'extérieur de cette dernière.

Le graphique exposé à la figure (22a) illustre l'empreinte 2D de tous les contacts contribuant à la surface. À chaque point de la surface d'Hirshfeld est associée un couple (d_i, d_e) ; l'extrémité de la pointe caractéristique des contacts O...H/H...O au sein de l'anion est localisée vers (1Å, 0.6Å). Ces dernières sont majoritaires avec un pourcentage de 83.8%.



V-3- La surface d'Hirshfeld du cation dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

L'analyse de la représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld permet d'identifier les contacts qui ont lieu entre le cation et les molécules voisines. L'étude de la figure (23) permet de mettre en évidence des contacts rapprochés ayant lieu entre les atomes. Les distances

mesurées entre les atomes situés à l'extérieur et ceux situés sous la surface d'Hirshfeld varient de 1.583 Å à 2.492 Å. La figure (23) exhibe de grandes taches rouges qui révèlent de proches contacts qui sont de type anion-cation.

La surface d'Hirshfeld du cation (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) fait apparaître les mêmes contacts rapprochés (de type cation-anion, cation-eau) observés lorsque le traitement se fait avec le logiciel "Mercury" qui illustre les longueurs de liaisons telles que mesurées par diffraction de RX.

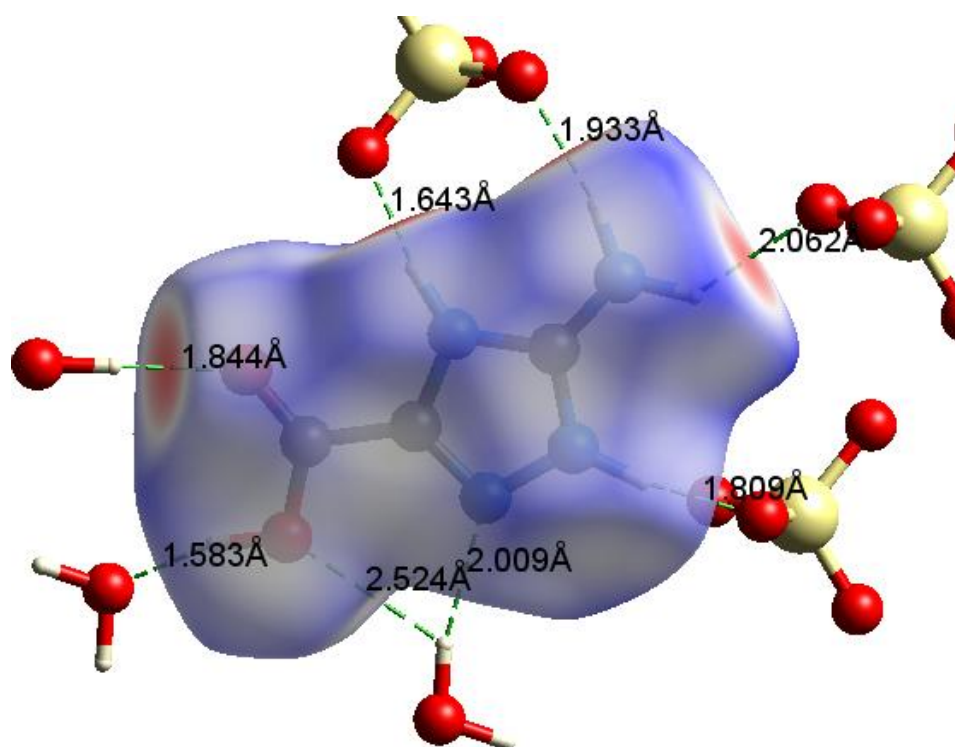


Figure 23-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) illustrant les distances des contacts interatomiques entre l'entité cationique et les molécules voisines.

Les graphiques 2D (Figure 24) rassemblent les empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_i , d_e) et représentant la participation des éventuels contacts à la structure cristalline. Ces figures montrent que la structure de l'anion est prédominée par des contacts de type O...H/H...O qui présentent la moitié du total des contacts formés (50.3%), suivis dans l'ordre décroissant par les contacts N...H/H...N (19%) et H...H (10.7%). La plupart des autres types de contacts reste minoritaires.

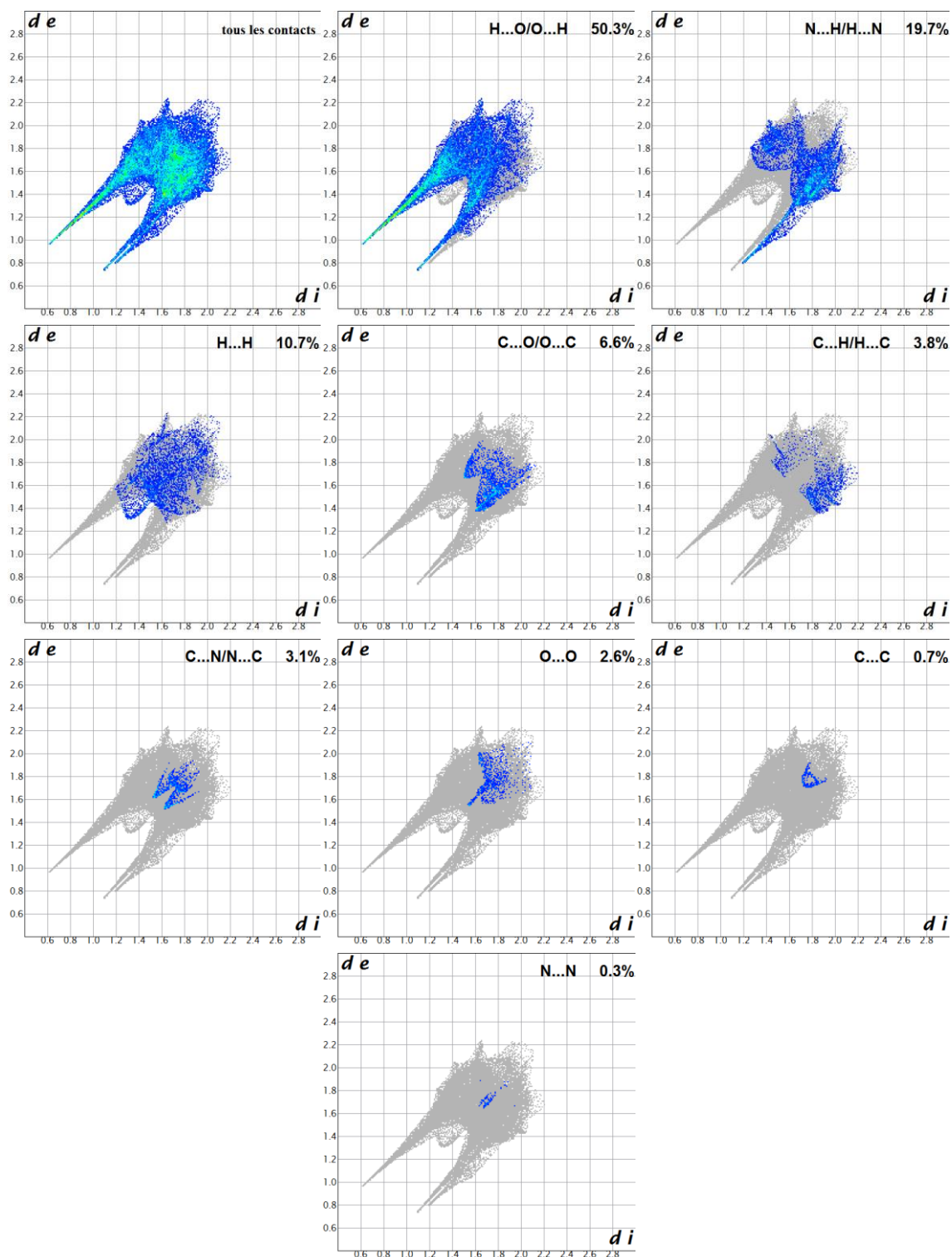


Figure 24-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cation dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

V-4-La surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau dans le cristal du composé Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium)sulfate dihydrate

Le mode de représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld (Figure 25) établit autour de la molécule d'eau a permis de mettre en évidence la nature des contacts et de les attribuer à des interactions intermoléculaires entourant la molécule. Il existe trois types d'interactions eau-cation attribués à des interactions O-H...O et O-H...N.

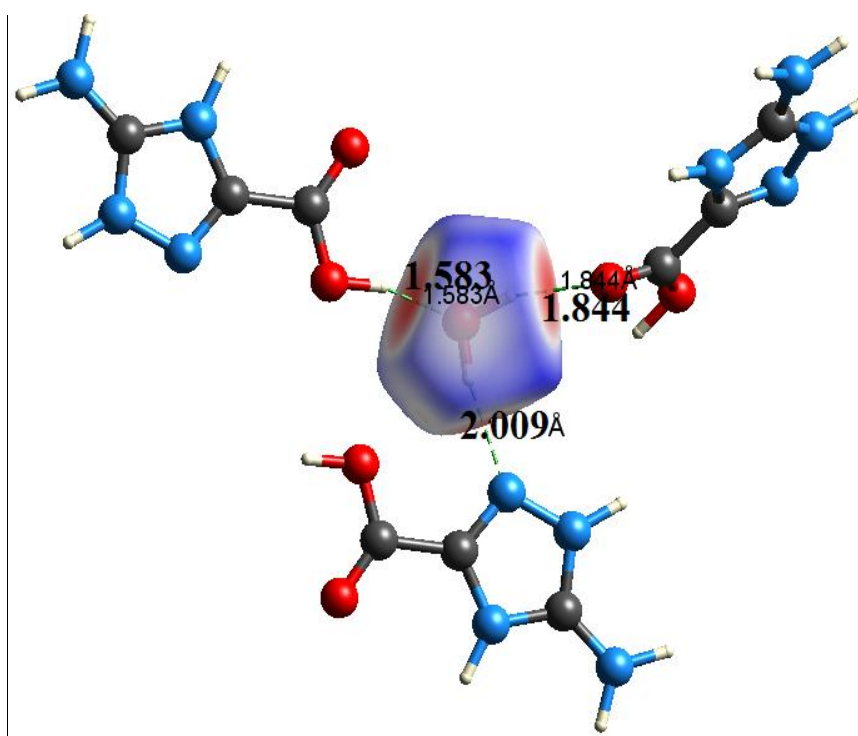


Figure 25-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de la molécule d'eau dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate et les distances des interactions interatomiques.

Le graphique 2D représenté à la figure (26) répertorie les paires (d_i , d_e) des contacts entre les atomes d'oxygène et hydrogène de la molécule d'eau logés sous la surface d'Hirshfeld et les atomes des molécules situés à l'extérieur de la surface.

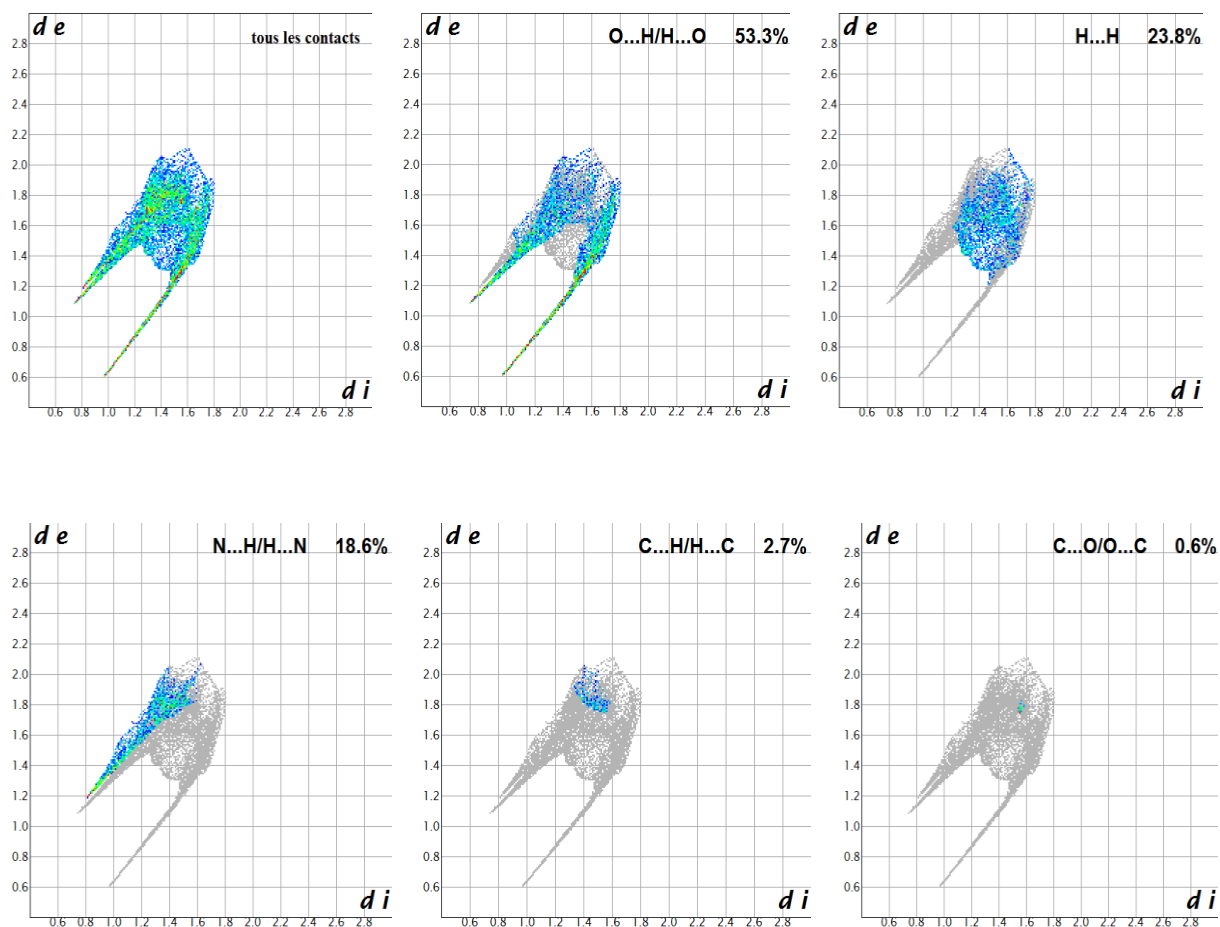


Figure 26- Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

La figure (27) représente un graphique sur lequel figure le pourcentage de chaque type de contacts interatomiques pour le composé et pour chaque entité formant ce dernier.

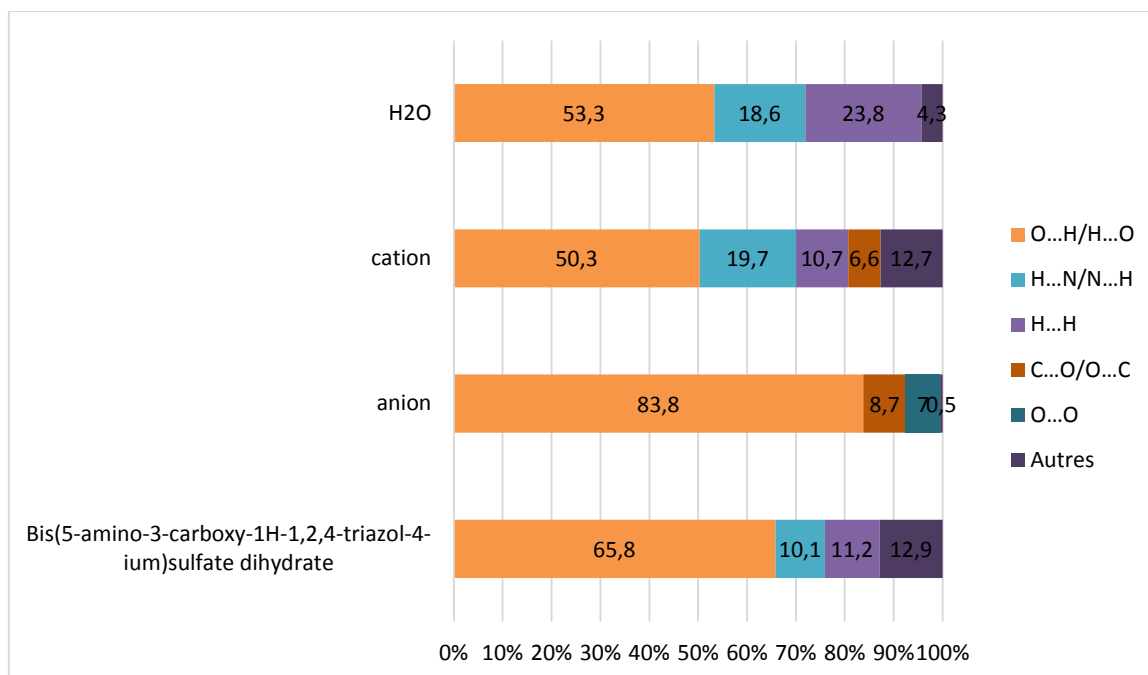


Figure 27-Pourcentage des interactions interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate, ainsi que les pourcentages des différentes interactions des entités anionique, cationique et molécule d'eau.

VI-ETUDE COMPARATIVE DES ANIONS SULFATE DANS LES TROIS COMPOSES ETUDIES PRECEDEMMENT

Dans cette partie les anions sulfates sont notés A1, A2, A3 pour les composés : Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate, et Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.

On remarque que l'anion (A3) a la géométrie la plus régulière parmi les trois, puisque l'atome de soufre et les deux atomes d'oxygène occupent des positions spéciales comme on l'avait décrit précédemment.

Les graphes unitaires constitués par les anions (A1) et (A2) sont identiques, ils peuvent s'écrire chacun comme suite $N1(A1)=DDDDDDDDDD$, $N1(A2)=DDDDDDDDDD$ respectivement, par contre le troisième est différent $N1(A3)=DDDDDDC(5)$.

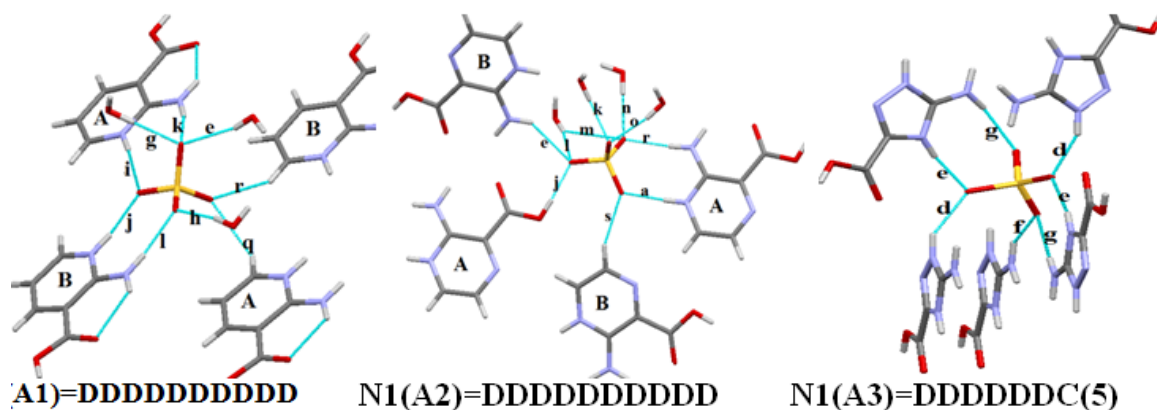


Figure 28- Représentations des graphes unitaires de chacun des trois anions sulfate des trois composés étudiés.

La figure (29) illustre la représentation d_{norm} issu de tous les contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour de chaque entité anionique des trois composés à base d'anion sulfate. L'anion A3 n'effectue que des contacts de type anion-cation, en revanche, les anions A1 et A2 participent tous les deux aux contacts de types anions-cation et anion-eau.

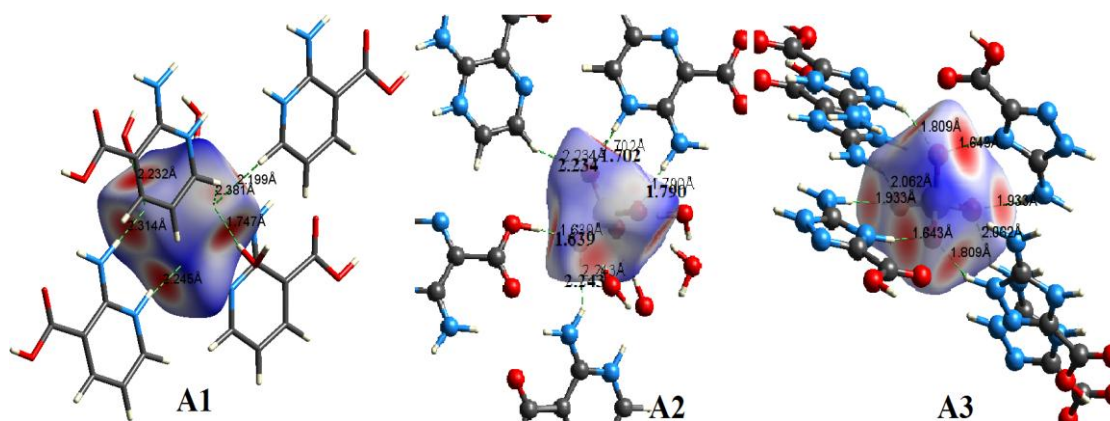


Figure 29- Représentations d_{norm} de la surface d'Hirshfeld de chacun des trois anions des trois composés à base de sulfate.

Les trois graphiques 2D détaillés à la figure (30) montrent que les contacts H...O/O...H sont prédominants avec 99.3%, 89.8% et 83.8% pour les anions A1, A2, A3 respectivement, cela est due principalement au rôle que joue chaque anion autant qu'accepteur d'hydrogène, les pondérations des contacts C...O/O...C sont de 0.7%, 6.6% et 8.7% des contributions totales des ensembles des contacts intermoléculaires entourant les entités anioniques A1, A2 et A3 respectivement, les deux types de contacts O...O et N...O/O...N sont spécifiques à l'anion A2 (0.2% et 7% respectivement), et à A3 (3.4% et 0.3% respectivement).

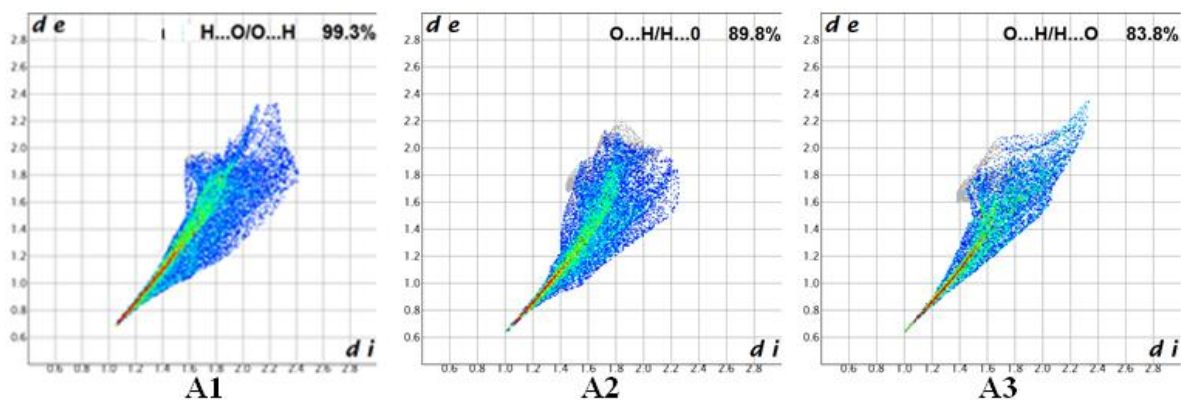


Figure 30-Graphiques 2D de chacun des trois anions des trois composés à base de sulfate.

VII-CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre la structure cristalline du Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate qui cristallise dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace $C_{2/c}$ et les paramètres de maille $a = 19.4350(9) \text{ \AA}$, $b = 5.8467(2) \text{ \AA}$, $c = 13.3343(6) \text{ \AA}$ et $\beta = 109.981(2)^\circ$. La structure moléculaire de ce composé est constituée d'un cation organique protoné ($C_3H_5 N_4O_2^+$), un anion minéral (SO_4^{2-}) et une molécule d'eau.

L'étude cristallographique effectuée sur monocristal a mis en évidence l'existence des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces interactions impliquent principalement plusieurs atomes, et assurent ainsi la cohésion de l'édifice cristallin.

On peut décrire cet édifice en considérant des chaînes mixtes et infinies qui s'interfèrent pour former des tunnels parallèlement à l'axe \vec{c} .

Une analyse de la surface d'Hishfeld construite autour du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate ou autour de ses anions, cations et molécule d'eau séparément, a été effectuée dans l'objet d'étudier l'ensemble des interactions intermoléculaires reliant les différentes molécules constitutives de ce composé. L'examen de l'empreinte digitale du composé ainsi obtenue a révélé qu'il est principalement dominé par des contacts de type O...H/H...O avec un pourcentage de 65.8% suivis des contacts H...H, N...H/H...N et C...O/O...C avec des pourcentages de 11.2%, 10.1% et 4% respectivement, les taux du reste des contacts observés varient entre 0.2% et 2.9%.

Références

- [1].A. Ouakkaf, F. Berrah, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 1171–1172.
- [2].F. Berrah, R. Bouchene, S. Bouacida and J. C. Daranc, *Acta Cryst*, 2012, E68, 1333-1334.
- [3].F. Berrah, R. Bouchene, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2012, E68, 1116-1117.
- [4].F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida and T. Roisnel, *Acta Cryst*, 2011, E67, 953- 954.
- [5]J. A. Fernandes, B. Liu, J. o. P. C. Tome´ and L. s. Cunha-Silva, *Acta Cryst*, 2011, 67, 2073-2074.

Conclusion générale

Le domaine de recherche sur les composés hybrides à matrices organiques et inorganiques, nous a permis de synthétiser et de caractériser par diffraction des RX sur monocristal de nouveaux composés qui cristallisent dans différents systèmes cristallins et présentent des arrangements moléculaires différents, très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène entre entités cationiques, anioniques et molécules d'eau. Ces réseaux de liaisons hydrogène sont caractérisés en utilisant la théorie des graphes.

Par réactions avec l'acide sulfurique et l'acide nitrique, la synthèse par voie humide a conduit à quatre nouveaux composés à base des acides aminés suivants: l'acide 2-amino-pyridine-3-carboxylique, l'acide 3-amino-pyrazine 2- carboxylique et l'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate.

Le premier composé à base de sulfate, le **Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate** ($2C_6H_7N_2O_2^+ \cdot SO_4^{2-} \cdot 3H_2O$), cristallise dans le système orthorhombique, et a été traité en tant que macule d'inversion avec deux configurations différentes, l'une constitue 45(6)% de la composition du cristal et l'autre 55(6)%. Ce composé détient dans son unité asymétrique deux cations organiques symétriquement indépendantes 2-amino-3-carboxypyridinium ($C_6H_7N_2O_2^+$), un anion sulfate (SO_4^{2-}) et trois molécules d'eau (H_2O); elles aussi symétriquement indépendantes. L'étude structurale a mis en évidence la présence de couches constituées par des dimères cationiques, entre lesquelles sont insérés les molécules d'eau et les anions sulfates regroupés par paires en formant des couches qui s'étendent parallèles au plan (001). La cohésion de ces entités est assurée grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires qui peuvent être décrites par des cycles de différentes tailles $R^3_4(10)$, $R^2_2(4)$, $S(5)$ et $R^2_2(8)$...etc. Les graphes basique et complexe qui en résultent, sont $D^1_2(3)$ et le $R^2_2(12)$ respectivement.

Le second composé examiné est également obtenu avec les anions sulfates, le **Bis(2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate** de formule ($2C_5H_6N_3O_2^+ \cdot SO_4^{2-} \cdot 2H_2O$); sa maille monoclinique adopte la symétrie $P2_1/a$ et son unité asymétrique est formée de deux cations organiques ($C_5H_6N_3O_2^+$), un anion sulfate et deux molécules d'eau. La détermination structurale a permis de mettre en évidence la présence de feuillets cationiques infinis de forme ondulée, et des chaînes mixtes anion-eau en zigzag; ces feuillets et ces chaînes sont perpendiculaires les uns aux

autres. Une description du réseau tridimensionnel que forme les liaisons hydrogène, faite grâce à la théorie des graphes, a permis de constater que les graphes binaires basique et complexe de ce composé sont respectivement $D^1_2(3)$ et $R^2_2(12)$.

Le cation 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium s'est aussi combiné avec l'anion nitrate pour former le composé **2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate** ($C_5H_6N_3O_2^+ \cdot NO_3^- \cdot H_2O$) qui cristallise quant à lui dans un réseau triclinique centrosymétrique et dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation ($C_5H_6N_3O_2^+$), d'un anion nitrate (NO_3^-) et d'une molécule d'eau. Les graphes binaires basique et complexe résultants des combinaisons des différentes liaisons hydrogène présentes dans cet édifice sont respectivement $D^1_2(3)$ et $D^4_4(18)$.

Une étude comparative des deux structures stabilisées avec le cation 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium, a établi que la substitution de l'anion sulfate par l'anion nitrate a modifié complètement le réseau de liaison hydrogène ; cela est vraisemblablement le résultat de la variation dans la taille et la géométrie de ces deux anions (tétraédrique pour le SO_4^{2-} et plane pour le NO_3^-). Les modèles des graphes des liaisons hydrogène observées dans ces deux structures, sont décrits par des chaînes finies, infinies de liaisons inter et intramoléculaires et surtout par des cycles de tailles différentes où les plus remarquables entre eux sont les cycles $R^2_2(12)$ et $R^2_2(8)$ dans le composé **Bis (2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate** et les cycles $R^4_4(14)$ et $R^4_4(8)$ dans le composé **2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate**.

Le troisième composé obtenu avec l'anion sulfate est le **Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate** ; ce dernier cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c. Sa structure moléculaire est constituée d'un cation organique ($C_3H_5N_4O_2^+$), un anion (SO_4^{2-}) et une molécule d'eau. Ces différentes entités forment des chaînes mixtes et infinies qui s'interfèrent ce qui conduit à la formation de tunnels parallèlement à l'axe \vec{c} . Les liaisons hydrogène intermoléculaires qui impliquent principalement plusieurs atomes, assurent la cohésion de l'édifice cristallin et s'agencent en plusieurs types de modèles tels que les cycles $R^4_4(14)$, $R^2_2(8)$ et $R^4_2(8)$.

Une analyse de la surface d'Hishfeld construite autour de chacun des composés étudiés et autour des différentes entités qu'ils renferment c.à.d. anions, cations et molécules d'eau, a été effectuée dans le but d'examiner avec plus de détails l'ensemble des interactions intermoléculaires qui les relient. L'examen des empreintes digitales des quatre composés décrits précédemment, a révélé qu'ils sont principalement dominés par des contacts de type O...H/H...O avec des pourcentages plus au moins élevés variant de 39.5% à 65.8%. Les contributions H...H, N...H/H...N, C...O/O...C et C...H/H...C viennent après dans un ordre décroissant.

La comparaison des anions sulfates dans les trois composés à base de cet anion, a mis en évidence que le SO_4^{2-} de la structure **Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate** possède la géométrie la plus régulière entre ses homologues ; dans ce cas l'atome de soufre et les deux atomes d'oxygène qui lui sont attachés occupent des positions spéciales. Les graphes unitaires constitués par les anions sulfates dans le composé précédent et les deux autres composés **Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate** et **Bis (2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate** peuvent s'écrire comme suit : N1(A3)=DDDDDD(C5) N1(A1)=DDDDDDDDDD , N1(A2)=DDDDDDDDDD et respectivement.

Une étude théorique des quatre composés présentés dans cette thèse, est envisagée afin de confirmer ces résultats expérimentaux.

Liste des figures

Partie A

Chapitre I : Généralités et techniques expérimentales

Figure 1-La liaison par pont hydrogène	2
Figure 2- Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN	3
Figure 3-Représentation schématique de la liaison hydrogène.....	4
Figure 4- Liaisons hydrogène intramoléculaires dans les carbohydate	5
Figure 5- Interaction de type dipôle-dipôle	5
Figure 6-Liaison hydrogène à trois centres.	9
Figure 7-Liaison hydrogène chélatée.....	10
Figure 8-Liaison hydrogène bifurquée.	10
Figure 9-Liaison hydrogène Tandem	10
Figure 10-Liaison d'hydrogène à quatre centres	11
Figure 11-Gradient de couleur employé pour couvrir les surfaces d'Hirshfeld d'un cristal	15
Figure 12-Diffractomètre à quatre cercles Kappa CCD.	17
Figure 13-Organigramme général de détermination structurale par le programme WinGX.....	21

Chapitre 2 : Bibliographie sur les acides aminés utilisés

Figure 1- Structures de quelques dérivés pyridinique	24
Figure 2- structure de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique	25
Figure 3- Projection de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique	26
Figure 4- La molécule de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique	30
Figure 5-Complexes de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique.....	32
Figure 6-Sels de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique avec quelques acides minéraux	33
Figure 7- Structures chimiques des triazoles.....	34
Figure 8 –Unité asymétrique de l'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hemihydrate.....	34

Partie B

Chapitre1 : Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et analyse de la surface d'Hirshfeld du composé hybride Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

Figure 1- Composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	38
Figure 2- Vue ORTEP de l'unité asymétrique du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.	40
Figure 3-Maille élémentaire du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.	41
Figure 4- a) Projection suivant l'axe c, b) Projection suivant l'axe a , de la structure du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.	42
Figure 6-Regroupement des anions par paires sur le plan (ab).....	43
Figure 7-Projection de la structure du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	54

Figure 8- Projection de des anions et des molécules d’eaux dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate suivant l’axe c.....	45
Figure 9- Projection de la structure du composé étudié suivant l’axe a	46
Figure 10- Géométrie de l’anion sulfate.....	47
Figure 11- Environnement de l’entité anionique	48
Figure 12- Les deux entités cationiques (A et B).....	48
Figure 13- L’environnement des entités cationiques (A et B).....	49
Figure 14- Les liaisons hydrogène intramoléculaires.....	49
Figure 15- Environnements des molécules a) H2O3W, b) H2O1W.....	50
Figure 16- Environnement de la molécule H2O2W	15
Figure 17 - Quelques motifs du graphe binaire du modèle de liaisons hydrogène dans le composé (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.	54
Figure 18- Surface d’Hirshfeld (dnorm) de l’entité Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate et des molécules voisines entourant cette surface.....	55
Figure 19- Empreintes 2D de la surface d’Hirshfeld des différents contacts interatomiques entourant le cristal Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	56
Figure 20- a) Surface d’Hirshfeld (dnorm) de l’anion sulfate du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, b) rotation de a avec un angle 180°.....	57
Figure 22- La surface d’Hirshfeld visualisée en mode (dnorm) de l’entité cationique (A) dans le cristal du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.....	57
Figure 23- Empreintes 2D de la surface d’Hirshfeld du cation (A) dans le cristal du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.	58
Figure 24- La surface d’Hirshfeld visualisé sur le mode (dnorm) de l’entité cationique (B) dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.....	60
Figure 25- Empreintes 2D de la surface d’Hirshfeld du cation (B) dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.	61
Figure 26- La surface d’Hirshfeld visualisée sur le mode (dnorm) de la molécule d’eau H2O1W du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.....	61
Figure 27- Empreintes 2D de la surface d’Hirshfeld de la molécule d’eau H2O1W dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	62
Figure 28- la surface d’Hirshfeld visualisée sur le mode (dnorm) de la molécule d’eau H2O2W dans le cristal du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.....	62
Figure 29- Empreintes 2D de la surface d’Hirshfeld de la molécule d’eau H2O2W du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.	62
Figure 30- La surface d’Hirshfeld visualisée sur le mode (dnorm) de la molécule d’eau H2O3W du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.....	63
Figure 31- Empreintes 2D de la surface d’Hirshfeld de la molécule d’eau H2O3W du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate	63

Figure 32-Pourcentage des interactions interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, ainsi que les pourcentages des différentes interactions des entités : anionique , cationiques et molécules d'eau.64

Chapitre 2 : Synthèses, études cristallographiques, graphes des liaisons hydrogène, analyse de la surface d'Hirshfeld et étude comparative des deux composés :Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dehydrate et 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

Figure 1- Composés synthétisés :a-composé (I) , b-composé (II)..	67
Figure 2- Unité asymétrique : a)du composé (I), b)du composé (II)..	68
Figure 3-Maille élémentaire a)du composé (I), b)du composé (II)..	69
Figure 4-Protonation du cation amino-3- carboxypyrazin-1-ium..	70
Figure 5-Projections de la structure du composé (I) a,b suivant les axes a et c successivement.	71
Figure 6-a)Projections de la structure du composé (I) suivant l'axe a, b)Vue du réseau bidimensionnel de la structure du composé (II)..	72
Figure 7- Projection de la structure illustrant l'alternance entre les zones hydrophobes et les zones hydrophiles dans le composé (II)..	73
Figure 8- Projections des :a) Feuillet de cations du composé (I) suivant a. b)dimères cationiques du composé (II) projeté suivant c	74
Figure 9-Projection partielle de la structure montrant des chaînes mixtes anion-eau du composé (I)F.	74
Figure 10-Projection partielle de la structure montrant les couples anion-eau du composé (II) suivant l'axe b	75
Figure 11-Projection partielle de la structure montrant les couples anion-eau du composé (II) suivant l'axe c	75
Figure 12-Distances et angles dans l'entité anionique du composé (I)..	76
Figure 13-Distances et angles dans l'entité anionique du composé (II)..	78
Figure 14-Environnement de l'entité anionique (SO ₄ ²⁻) dans les composés (I)..	79
Figure 15-Environnement de l'entité anionique (NO ₃ ⁻) dans le composé (II)..	79
Figure 16 -Géométries des entités cationique (A) et (B) dans le composé (I) et de celui du composé (II).....	81
Figure 17-Environnement de l'entité cationique (A) du composé (I)..	83
Figure 18-Environnement de l'entité cationique (B) du composé (I).....	83
Figure 19-Environnement du cation du composé (II).....	84
Figure 20-Environnement de la molécule d'eau O1WH2 du composé (I).....	85
Figure 21-Environnement de la molécule d'eau O2WH2 du composé (I).....	85
Figure 22-Environnement de la molécule d'eau du composé (II).....	86
Figure 23-Représentations des graphes unitaires des cations des deux composés (I) et (II).	90
Figure 24 -Quelques graphes binaires de la structure du composé (I).....	91
Figure 25-Quelques graphes binaires de la structure du composé (II).....	92
Figure 26- Surface d'Hirshfeld (dnorm) de l'entité Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate et les molécules voisines entourant cette surface.....	93
Figure 27-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld des différents contacts interatomiques entourant l'entité Bis (2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.	94
Figure 28-Surface d'Hirshfeld (dnorm) de l'anion de l'entité Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate.....	95

Figure 29-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate .	96
Figure 30-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (dnorm) de l'entité cationique (A) dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate	97
Figure 31-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cation (A) dans le composé Bis (2 -Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate..	98
Figure 32-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode dnorm de l'entité cationique (B) dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate..	99
Figure 33-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cation (B) dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate..	101
Figure 34-La surface d'Hirshfeld visualisé sur le mode (dnorm) de la molécule d'eau O1WH2 dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate avec les distances des contacts intermoléculaires	101
Figure 35-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau O1WH2 dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate..	103
Figure 37-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau O2WH2 dans le cristal du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate	103
Figure 38-Pourcentage des interactions interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé Bis (2 -Amino-3- carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate, ainsi que les pourcentages des différentes interactions des entités anioniques ; cationiques et molécules d'eau.....	104
Figure 39- Surface d'Hirshfeld (dnorm) de l'entité 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate et les molécules voisines entourant cette surface.....	105
Figure 40-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate	106
Figure 41-La surface d'Hirshfeld visualisé sur le mode (dnorm) de l'anion nitrate dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate avec les distances des contacts intermoléculaires.....	107
Figure 42-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'anion nitrate dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate..	108
Figure 43-La surface d'Hirshfeld visualisé sur le mode (dnorm) du cation dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate avec les distances des contacts intermoléculaires	108
Figure 44-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'entité cationique dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate	109
Figure 45-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (dnorm) de la molécule d'eau dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate avec les distances des contacts intermoléculaires.....	110
Figure 46-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau dans le cristal du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate	111
Figure 47-Pourcentage des interactions interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate, ainsi que les pourcentages des différentes interactions des entités, anionique, cationique et la molécule d'eau.....	111

Chapitre 3: Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et analyse de la surface d'Hirshfeld du composé hybride Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

Figure 1-Composé Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	115
Figure 2-Ortep de la structure moléculaire du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium sulfate dihydrate).....	117
Figure 3-Maille élémentaire du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium sulfate dihydrate	117
Figure 4-Site de protonation sur l'atome N3 de l'acide 5-amino-1,2,4-triazol-1H-3 carboxylique hydrate.....	118
Figure 5-Projection de la structure du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H	119
Figure 6-Vue en perspective du composé Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4- triazol-4- ium) sulfate dihydrate illustrant l'alternance entre les deux types de couches bidimensionnelles et tridimensionnelles suivant l'axe c.	119
Figure 7- Projection de la structure suivant l'axe <i>a</i> illustrant l'alternance entre les zones hydrophobes et les zones hydrophiles.	120
Figure 8-Projection de la structure du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate suivant l'axe c.....	121
Figure 9-Projection de l'entité cationique du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4- triazol-4- ium) sulfate dihydrate sur le plan (ab).....	121
.....	121
Figure 10- positions spéciales de l'atome de soufre et des atomes d'oxygène de l'anion sulfate du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4- triazol-4- ium) sulfate dihydrate.	122
Figure 11-Projection des entités anioniques et les molécules d'eau sur le plan (ab).....	122
Figure 12-Distances (Å) et angles (°) dans l'entité anionique du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.	124
Figure 13-Environnement de l'entité anionique du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	124
Figure 14- Distances (Å) et angles (°) dans l'entité cationique du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	125
Figure 15-L'environnement de l'entité cationique du composé :a) Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate, b) 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium nitrate monohydrate.....	126
Figure 16-Environnement de la molécule d'eau du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H, 1 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	126
Figure 17- Quelques graphes binaires du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.....	129
Figure 18-Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate et les molécules entourant cette surface.....	130
Figure 19-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld des différents contacts interatomiques entourant le cristal Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	132
Figure 20-empreintes digitales caractéristiques des contacts a) O...H et b) H...O dans le composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.	132
Figure 21-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (d_{norm}) de l'anion sulfate.....	133

Figure 22-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'anion sulfate dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	134
Figure 23-La surface d'Hirshfeld visualisée sur le mode (dnorm) illustrant les distances des contacts interatomiques entre l'entité cationique et les molécules voisines.....	135
Figure 24-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du cation dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate.....	136
Figure 25-La surface d'Hirshfeld visualisé sur le mode (dnorm) de la molécule d'eau dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate et les distances des interactions interatomiques. ...	137
Figure 26-Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de la molécule d'eau dans le cristal du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate	138
Figure 27-Pourcentage des interactions interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate, ainsi que les pourcentages des différentes interactions des entités anionique, cationique et molécule d'eau.....	139
Figure 28-Représentations des graphes unitaires de chacun des trois anions sulfate des trois composés étudiés. ..	140
Figure 29-Représentations d_{norm} de la surface d'Hirshfeld de chacun des trois anions des trois composés à base de sulfate.....	140
Figure 30-Graphiques 2D de chacun des trois anions des trois composés à base de sulfate	141

Liste des Tableaux

Partie A

Chapitre 1

Tableau 1-Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles.....	8
--	---

Chapitre 2

Tableau 1-Paramètres de mailles et groupes d'espaces des composés de l'acide 2-amino-3-nicotinique avec quelques acides minéraux	27
Tableau 2- Groupe d'espace et paramètres de maille des composés hybrides à base de l'acide amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate	35

Partie B

Chapitre 1

Tableau 1-Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances en Å et angles en °).....	51
Tableau -2 : schémas et les graphes unitaire des liaisons hydrogène de même type dans le composé Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.	57

Chapitre 2

Tableau 1-Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances en Å et angles en °) du composé (I)..	79
Tableau 2-Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances et angles) du composé (II).....	79
Tableau 3-Schémas et graphes unitaire de liaison hydrogène de même type dans les composés (I) et (II).....	79

Chapitre 3

Tableau 1- Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances en Å et angles en°)	124
--	-----

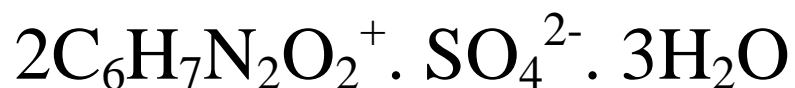
ANNEXE I

Acide 2-aminopyridine-3-carboxylique



et

**Bis (2-amino-3-carboxypyridinium)
sulfate trihydrate**



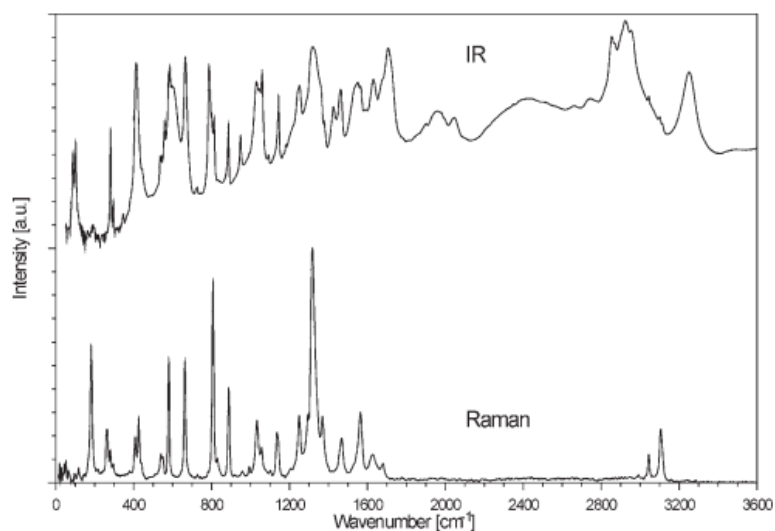


Figure 1-Spectres IR et spectre Raman l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique

Tableau 1-Données cristallographiques et conditions d'enregistrement de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_6H_6N_2O_2$
Forme et couleur	Aiguille incolore
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/C$
Masse molaire (g/mol)	Mr= 138.13
Paramètres de maille	a=7.4022(15) Å b=12.1414(24) Å c=6.7800(14) Å $\beta = 108.73(3)^\circ$
Volume de la maille	$V = 577.07 \text{ \AA}^3$
La multiplicité	Z= 4
Dimension du cristal	(0.20x0.21x0.40) mm ³
Densité calculée	$D_x = 1.590 \text{ mg m}^{-3}$.
F (0 0 0)	288.0
Conditions d'enregistrement	
Facteur d'absorption	$\mu = 0.24 \text{ mm}^{-1}$

Température	100(2)K
Diffractomètre	Bruker APEXII
Réflexions mesurées	23588
Réflexions indépendantes	4229
Réflexions pour $I > 4\sigma(I)$	1212
λ (MoK α)	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	$\theta_{\min} = 2.52^\circ, \theta_{\max} = 30.08^\circ$
h,k,l	-9 ≤ h ≤ 9 -17 ≤ k ≤ 0 -9 ≤ l ≤ 0

Tableau 2-Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

Données cristallographiques	
Formule chimique	$2C_6H_7N_2O_2^+ \cdot SO_4^{2-} \cdot 3H_2O$
Forme et couleur	Aiguille incolore
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
Masse molaire (g/mol)	Mr= 428.39
Paramètres de maille	a= 6.5372 (5) \AA b = 12.3141 (10) \AA c= 23.0274 (19) \AA
Volume de la maille	V = 1853.7 (3) \AA^3
La multiplicité	Z= 4
Dimension du cristal	(0.58 x 0.13 x 0.04) mm ³
Densité calculée	Dx= 1.535 mg m ⁻³ .
F (0 0 0)	896
Conditions d'enregistrement	

Facteur d'absorption	$\mu = 0.24 \text{ mm}^{-1}$
Température	150 K
Diffractomètre	Bruker APEXII
Réflexions mesurées	23588
Réflexions indépendantes	4229
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	3669
λ (MoK α)	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	$\theta_{\min} = 3.1^\circ, \theta_{\max} = 27.5^\circ$
h,k,l	h= -8→5 k= -15→15 l= -29→29

Condition d'affinement	
Affinement en	F^2
Nombre de Paramètres affinés	274
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.031
$R_w(F^2)$	0.079
S(GOF)	1.06
Schéma de pondération	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0369P)^2 + 0.4264P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\max}$ et $\Delta\rho_{\min}$	0.27 e \AA^{-3} et -0.28 e \AA^{-3}
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.001
facteur de Flack	0.45 (6)

Tableau 3-Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes (A^2) bis
(2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

atome	x	y	z	$U_{\text{ISO}}^*/U_{\text{EQ}}$
C1A	0.7166 (3)	0.27959 (15)	0.00318 (8)	0.0216 (4)
C1B	0.6471 (3)	0.70977 (15)	0.03679 (8)	0.0200 (4)
C2A	0.7181 (3)	0.23143 (14)	0.06245 (7)	0.0207 (4)
C2B	0.6478 (3)	0.75822 (15)	-0.02254 (7)	0.0190 (4)
C3A	0.7116 (3)	0.29935 (14)	0.11251 (7)	0.0201 (3)
C3B	0.6631 (3)	0.68958 (14)	-0.07242 (7)	0.0190 (4)
C4A	0.7238 (3)	0.14018 (15)	0.17195 (8)	0.0263 (4)
H4A	0.726	0.1102	0.21	0.032*
C4B	0.6481 (3)	0.84839 (16)	-0.13233 (8)	0.0262 (4)
H4B	0.6479	0.8782	-0.1704	0.031*
C5A	0.7264 (3)	0.07309 (16)	0.12519 (8)	0.0312 (5)
H5A	0.728	-0.0036	0.1297	0.037*
C5B	0.6322 (3)	0.91558 (16)	-0.08559 (8)	0.0282 (4)
H5B	0.6211	0.992	-0.0904	0.034*
C6A	0.7268 (3)	0.12083 (16)	0.07029 (9)	0.0279 (4)
H6A	0.7333	0.0752	0.0371	0.034*
C6B	0.6326 (3)	0.86880 (16)	-0.03039 (8)	0.0247 (4)
H6B	0.6222	0.9145	0.0027	0.03*
N1A	0.7020 (3)	0.40640 (12)	0.11129 (7)	0.0278 (3)
H11A	0.7	0.4434	0.144	0.033*
H12A	0.6976	0.4407	0.0778	0.033*
N1B	0.6788 (3)	0.58296 (12)	-0.07142 (7)	0.0270 (4)
H11B	0.6894	0.5465	-0.1041	0.032*
H12B	0.6785	0.5482	-0.038	0.032*
N2A	0.7181 (2)	0.24906 (12)	0.16507 (6)	0.0215 (3)
H2A	0.7187	0.2899	0.1964	0.026*
N2B	0.6642 (2)	0.73990 (13)	-0.12524 (6)	0.0225 (3)
H2B	0.6761	0.6992	-0.1565	0.027*
O1	0.7971 (2)	0.35697 (10)	0.26811 (5)	0.0259 (3)
O1A	0.7192 (2)	0.20503 (10)	-0.03781 (5)	0.0294 (3)
H1A	0.714	0.2352	-0.0705	0.044*
O1B	0.6533 (2)	0.78383 (10)	0.07796 (5)	0.0277 (3)
H1B	0.6398	0.7538	0.1105	0.042*
O2	0.7597 (2)	0.52317 (11)	0.32163 (5)	0.0311 (3)
O1W	0.6295 (3)	0.71875 (14)	0.18121 (6)	0.0467 (5)
H1W	0.652 (5)	0.765 (3)	0.2061 (14)	0.07*
H2W	0.653 (5)	0.664 (3)	0.1933 (14)	0.07*
O2A	0.7137 (2)	0.37665 (11)	-0.00595 (5)	0.0296 (3)
O2B	0.6414 (2)	0.61242 (10)	0.04572 (5)	0.0266 (3)
O3	0.9930 (2)	0.51502 (12)	0.24034 (6)	0.0301 (3)
O2W	0.3026 (2)	0.36878 (11)	0.24034 (6)	0.0270 (3)
H3W	0.201 (4)	0.405 (2)	0.2347 (11)	0.04*
H4W	0.405 (4)	0.417 (2)	0.2307 (11)	0.04*
O4	0.6310 (2)	0.50965 (11)	0.22342 (5)	0.0259 (3)
O3W	0.2063 (3)	0.23235 (12)	0.14171 (6)	0.0325 (3)
H5W	0.239 (4)	0.271 (2)	0.1664 (11)	0.049*
H6W	0.227 (4)	0.170 (2)	0.1557 (11)	0.049*
S1	0.79804 (7)	0.47766 (4)	0.263808 (18)	0.01992 (10)

Tableau 4- Facteurs d'agitation thermique anisotropes bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1A	0.0196 (8)	0.0196 (8)	0.0197 (8)	-0.0003 (8)	-0.0009 (7)	-0.0008 (7)
C1B	0.0188 (9)	0.0236 (10)	0.00 09 (7)	0.0009 (7)	-0.0004 (7)	-0.0013 (7)
C2A	0.0205 (9)	0.0210 (9)	0.0207 (8)	-0.0023 (7)	-0.0018 (7)	-0.0009 (7)
C2B	0.0192 (9)	0.0212 (9)	0.0165 (8)	-0.0012 (7)	-0.0016 (7)	-0.0003 (7)
C3A	0.0203 (8)	0.0203 (8)	0.0196 (8)	-0.0009 (8)	-0.0001 (8)	0.0007 (7)
C3B	0.0205 (9)	0.0199 (9)	0.0167 (8)	0.0008 (7)	-0.0006 (7)	0.0007 (7)
C4A	0.0318 (10)	0.0239 (9)	0.0232 (9)	0.0002 (8)	-0.0036 (8)	0.0062 (8)
C4B	0.0300 (11)	0.0261 (10)	0.0225 (9)	0.0020 (8)	-0.0008 (8)	0.0081 (8)
C5A	0.0451 (12)	0.0192 (9)	0.0293 (10)	-0.0003 (9)	-0.0034 (9)	0.0025 (8)
C5B	0.0336 (11)	0.0214 (10)	0.0294 (10)	0.0018 (8)	-0.0012 (8)	0.0047 (8)
C6A	0.0354 (11)	0.0218 (9)	0.0266 (10)	0.0000 (8)	-0.0017 (9)	-0.0036 (8)
C6B	0.0278 (10)	0.0221 (9)	0.0241 (9)	0.0003 (8)	-0.0007 (8)	-0.0021 (8)
N1A	0.0465 (9)	0.0181 (8)	0.0188 (7)	0.0007 (8)	-0.0003 (8)	-0.0004 (6)
N1B	0.0436 (10)	0.0204 (8)	0.0171 (7)	0.0013 (8)	-0.0001 (7)	-0.0006 (6)
N2A	0.0256 (8)	0.0214 (7)	0.0175 (7)	0.0004 (7)	-0.0014 (6)	0.0000 (6)
N2B	0.0270 (8)	0.0243 (8)	0.0162 (7)	0.0004 (6)	0.0004 (6)	-0.0011 (6)
O1	0.0404 (7)	0.0191 (6)	0.0181 (6)	-0.0016 (6)	-0.0021 (6)	0.0004 (5)
O1A	0.0454 (8)	0.0252 (7)	0.0176 (6)	0.0011 (7)	-0.0006 (6)	-0.0015 (5)
O1B	0.0414 (8)	0.0250 (7)	0.0166 (6)	0.0008 (6)	-0.0005 (6)	-0.0018 (5)
O2	0.0508 (9)	0.0240 (7)	0.0184 (6)	0.0046 (6)	0.0021 (6)	-0.0021 (6)
O1W	0.0970 (15)	0.0245 (8)	0.0185 (7)	0.0102 (9)	-0.0078 (8)	-0.0008 (6)
O2A	0.0453 (8)	0.0226 (7)	0.0208 (6)	0.0020 (6)	0.0017 (6)	0.0026 (5)
O2B	0.0363 (8)	0.0224 (7)	0.0212 (7)	0.0017 (6)	0.0004 (6)	0.0031 (6)
O3	0.0274 (7)	0.0295 (8)	0.0332 (8)	-0.0038 (6)	0.0025 (6)	0.0054 (7)
O2W	0.0264 (7)	0.0248 (7)	0.0297 (7)	-0.0016 (6)	0.0013 (7)	-0.0017 (6)
O4	0.0284 (7)	0.0260 (7)	0.0234 (7)	-0.0015 (6)	-0.0034 (5)	0.0041 (6)
O3W	0.0538 (9)	0.0244 (8)	0.0193 (7)	-0.0026 (7)	-0.0042 (7)	-0.0014 (6)
S1	0.0259 (2)	0.0184 (2)	0.01552 (19)	-0.00133 (19)	-0.00044 (18)	0.00021 (17)

Tableau 5- Distances inter atomique (Å) bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

liaison	Distance	liaison	Distance
C1A—O2A	1.214 (2)	C5B—C6B	1.395 (3)
C1A—O1A	1.317 (2)	C5B—H5B	0.95
C1A—C2A	1.488 (2)	C6A—H6A	0.95
C1B—O2B	1.217 (2)	C6B—H6B	0.95
C1B—O1B	1.316 (2)	N1A—H11A	0.88
C1B—C2B	1.491 (2)	N1A—H12A	0.88
C2A—C6A	1.375 (3)	N1B—H11B	0.88
C2A—C3A	1.425 (2)	N1B—H12B	0.88
C2B—C6B	1.377 (3)	N2A—H2A	0.88
C2B—C3B	1.430 (2)	N2B—H2B	0.88
C3A—N1A	1.320 (2)	O1—S1	1.4895 (13)
C3A—N2A	1.360 (2)	O1A—H1A	0.84
C3B—N1B	1.317 (2)	O1B—H1B	0.84
C3B—N2B	1.365 (2)	O2—S1	1.4662 (13)
C4A—N2A	1.351 (2)	O1W—H1W	0.82 (3)
C4A—C5A	1.357 (3)	O1W—H2W	0.75 (3)
C4A—H4A	0.95	O3—S1	1.4591 (14)
C4B—N2B	1.350 (2)	O2W—H3W	0.80 (3)
C4B—C5B	1.362 (3)	O2W—H4W	0.89 (3)
C4B—H4B	0.95	O4—S1	1.4877 (13)
C5A—C6A	1.394 (3)	O3W—H5W	0.77 (3)
C5A—H5A	0.95	O3W—H6W	0.85 (3)

Tableau 6- Angles de liaisons ($^{\circ}$) bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

Atome1-Atome2- atome3	Angle	Atome1-Atome2- Atome3	Angle
O2A—C1A—O1A	124.23 (16)	C2A—C6A—C5A	122.46 (18)
O2A—C1A—C2A	123.47 (16)	C2A—C6A—H6A	118.8
O1A—C1A—C2A	112.30 (15)	C5A—C6A—H6A	118.8
O2B—C1B—O1B	124.18 (16)	C2B—C6B—C5B	121.86 (18)
O2B—C1B—C2B	123.32 (16)	C2B—C6B—H6B	119.1
O1B—C1B—C2B	112.51 (15)	C5B—C6B—H6B	119.1
C6A—C2A—C3A	118.44 (16)	C3A—N1A—H11A	120
C6A—C2A—C1A	121.03 (16)	C3A—N1A—H12A	120
C3A—C2A—C1A	120.52 (15)	H11A—N1A—H12A	120
C6B—C2B—C3B	118.95 (16)	C3B—N1B—H11B	120
C6B—C2B—C1B	121.05 (16)	C3B—N1B—H12B	120
C3B—C2B—C1B	120.00 (15)	H11B—N1B—H12B	120
N1A—C3A—N2A	118.38 (15)	C4A—N2A—C3A	123.86 (15)
N1A—C3A—C2A	124.77 (15)	C4A—N2A—H2A	118.1
N2A—C3A—C2A	116.85 (15)	N2A—C3A—C2A	118.1
N1B—C3B—N2B	117.89 (16)	C4B—N2B—C3B	123.82 (16)
N1B—C3B—C2B	125.49 (15)	C4B—N2B—H2B	118.1
N2B—C3B—C2B	116.61 (15)	C3B—N2B—H2B	118.1
N2A—C4A—C5A	120.77 (17)	C1A—O1A—H1A	109.5
N2A—C4A—H4A	119.6	C1B—O1B—H1B	109.5
C5A—C4A—H4A	119.6	H1W—O1W—H2W	109 (3)
N2B—C4B—C5B	120.77 (17)	H3W—O2W—H4W	105 (2)
N2B—C4B—H4B	119.6	H5W—O3W—H6W	104 (3)
C5B—C4B—H4B	119.6	O3—S1—O2	111.42 (9)
C4A—C5A—C6A	117.56 (18)	O3—S1—O4	109.05 (8)
C4A—C5A—H5A	121.2	O2—S1—O4	109.93 (8)
C6A—C5A—H5A	121.2	O3—S1—O1	110.06 (9)
C4B—C5B—C6B	117.98 (18)	O2—S1—O1	108.68 (7)
C4B—C5B—H5B	121	O4—S1—O1	107.62 (8)
C6B—C5B—H5B	121		

Tableau 7- Angles de torsion dans les cations(**A**) et (**B**) bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate

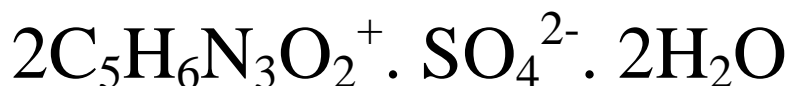
Atome1-atome2-atome3- atome4	Angle de torsion	Atome1-atome2- atome3-atome4	Angle de torsion
O2A—C1A—C2A—C6A	-178.3 (2)	C1B—C2B—C3B—N2B	-179.57 (16)
O1A—C1A—C2A—C6A	1.6 (3)	N2A—C4A—C5A—C6A	1.1 (3)
O2A—C1A—C2A—C3A	1.3 (3)	N2B—C4B—C5B—C6B	-0.1 (3)
O1A—C1A—C2A—C3A	-178.75 (18)	C3A—C2A—C6A—C5A	1.0 (3)
O2B—C1B—C2B—C6B	173.11 (18)	C1A—C2A—C6A—C5A	-179.38 (18)
O1B—C1B—C2B—C6B	-6.9 (2)	C4A—C5A—C6A—C2A	-2.1 (3)
O2B—C1B—C2B—C3B	-6.5 (3)	C3B—C2B—C6B—C5B	-0.1 (3)
O1B—C1B—C2B—C3B	173.45 (16)	C1B—C2B—C6B—C5B	-179.72 (17)
C6A—C2A—C3A—N1A	-179.65 (19)	C4B—C5B—C6B—C2B	-0.2 (3)
C1A—C2A—C3A—N1A	0.7 (3)	C5A—C4A—N2A—C3A	1.0 (3)
C6A—C2A—C3A—N2A	1.1 (3)	N1A—C3A—N2A—C4A	178.57 (18)
C1A—C2A—C3A—N2A	-178.53 (16)	C2A—C3A—N2A—C4A	-2.1 (3)
C6B—C2B—C3B—N1B	179.90 (18)	C5B—C4B—N2B—C3B	0.9 (3)
C1B—C2B—C3B—N1B	-0.5 (3)	N1B—C3B—N2B—C4B	179.60 (18)
C6B—C2B—C3B—N2B	0.8 (3)	C2B—C3B—N2B—C4B	-1.2 (3)

ANNEXE II

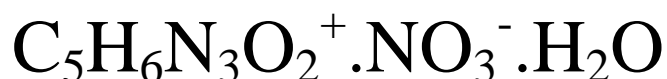
**Acide 3-aminopyrazine-2-
carboxylique**



**Bis (2-Amino-3-carboxypyrazin-1-
ium) sulfate dihydrate**



**2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium
nitrate monohydrate**



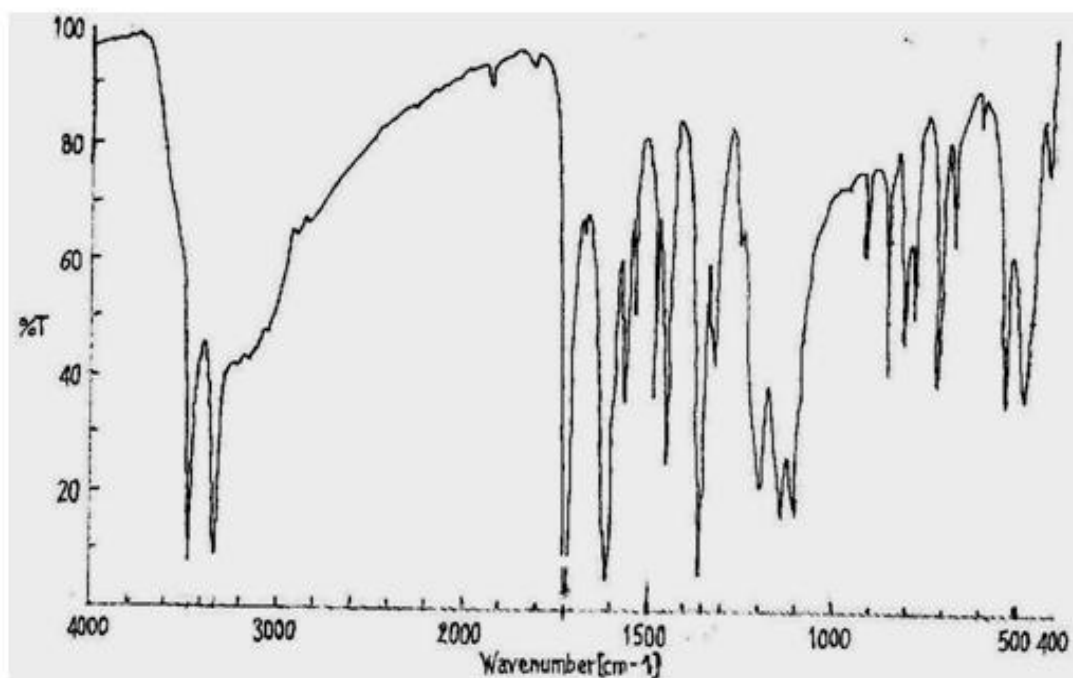


Figure 1- spectre infrarouge de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique

Tableau 1- Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique

Données cristallographiques
Formule chimique : $C_5H_5N_3O_2$
Masse molaire : $M_r = 139.11$ g/mol
Système cristallin : Monoclinique
Groupe d'espace : P21/c
Paramètre de maille :
$a = 3.7560 (10)$ Å, $b = 14.1910 (10)$ Å, $c = 10.9110 (10)$ Å,
$\beta = 99.180 (10)^\circ$,
$v = 574.10 (10)$ Å ³ ,
$Z = 4$,
$F(000) = 288$
La taille du cristal : $0.35 \times 0.31 \times 0.16$ mm ³

Conditions De l'enregistrement	
Mo K _α radiation : λ= 0.71073 Å	
μ=0.27 mm ⁻¹	
Température 296 K	
Diffractomètre a tube RX	
Ω scans h = 0 → 4, k = 0 → 18, l = -14 → 14	
θ = 2-27.5°	
Nombre de réflexions diffractés : 1582	
Nombre de réflexions totales : 1381	
Nombre de réflexions observés : 936	
Conditions de l'affinement	
Affinement en F ²	
R = 0.013, R _w = 0.045, S = 1.80	
Nombre de paramètres affinés : 104	
Δ ρ max =0.27 e.Å ^{o3} , Δ ρ min = -0.16 e.Å ^{o3}	

Tableau 2-Données cristallographiques et conditions d'enregistrement d'affinement du composé Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

Données cristallographiques	
Formule chimique	2C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ · SO ₄ ⁻² · 2H ₂ O
Forme et couleur	prisme jaune
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /a
Masse molaire	Mr= 412.36 g/mol
Paramètres de maille (Å)	a = 7.7214 (4) b =20.7043(14) c = 10.6398 (7) β = 109.299(2)°
Volume de la maille	V = 1605.36 (17) Å ³
La multiplicité	Z= 4
Densité calculée	Dx= 1.706 mg m ⁻³

Facteur d'absorption	$\mu = 0.27 \text{ mm}^{-1}$
F (0 0 0)	856
La taille du cristal	$0.55 \times 0.36 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Conditions d'enregistrement	
Température	150 K
Diffractomètre	Bruker APEXII
Réflexions mesurées	13466
Réflexions indépendantes	3675
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	3146
λ (Mo K α)	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
θ	$2.83\text{-}27.5^\circ$
h,k,l	$h = -8 \rightarrow 9, k = -26 \rightarrow 26, l = -13\text{-}13$
Affinement de la structure	
Affinement en	F^2
Nombre de Paramètres	246
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.035
$R_w(F^2)$	0.0964
S(GOF)	1.031
Schéma de pondération	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0491P)^2 + 0.7394P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$	0.47 e \AA^{-3} et -0.48 e \AA^{-3}

Tableau 3-Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement du composé 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+ \cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$
Forme et couleur	prisme jaune

Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Masse molaire	Mr = 220.15g/mol
Paramètres de maille (Å)	a = 5.1277 (4) Å ° b = 7.6368 (6) Å ° c = 12.1571 (10) Å ° $\alpha = 97.872 (3)_-$ $\beta = 100.588 (3)_-$ $\gamma = 106.194 (3)_-$
Volume de la maille	V = 440.37 (6) Å ³
La multiplicité	Z= 2
Densité calculée	Dx= 1.66 mg m ⁻³
Facteur d'absorption	$\mu = 0.15 \text{ mm}^{-1}$
F (0 0 0)	228
La taille du cristal	0.58×0.49 ×0.42mm ³
Conditions d'enregistrement	
Température	150 K
Diffractomètre	Bruker APEXII
Réflexions mesurées	5333
Réflexions indépendantes	1967
Réflexions pour I>2σ(1)	1693
λ (Mo K α)	$\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
θ	2.8–27.5°
h,k,l	h = -8 → 9, k = -9 → 9, l = -15 → 15.
Affinement de la structure	
Affinement en	F ²
Nombre de Paramètres	143
R[F ² >2 σ(F ²)]	0.036

Rw (F ²)	0.097
S(GOF)	1.03
Schéma de pondération	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0451P)^2 + 0.1681P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\max}$ et $\Delta\rho_{\min}$	$0.36e \text{ \AA}^{-3}$ et $-0.25e \text{ \AA}^{-3}$

Tableau 4- coordonnées atomiques et paramètres de déplacements atomiques du composé Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

ATOME	x	y	z	U iso / U eq
O5A	0.17659(16)	0.04617(6)	0.03501(11)	0.0221(3)
H5A	0.1515	0.0732	-0.0273	0.033
O6A	0.03846(18)	0.11842(6)	0.12557(11)	0.0258(3)
N1A	0.0567(2)	0.10587(7)	0.37979(13)	0.0231(3)
H1A1	0.0399	0.1167	0.4549	0.028
H1A2	0.0122	0.1303	0.3087	0.028
N2A	0.21592(19)	0.01604(6)	0.48490(13)	0.0195
H2A	0.1989	0.0288	0.5588	0.023
N3A	0.27826(19)	-0.02410(6)	0.25952(13)	0.0194(3)
C1A	0.1266(2)	0.06905(7)	0.13275(15)	0.0185(3)
C2A	0.1875(2)	0.02980(7)	0.25829(15)	0.0177(3)
C3A	0.1485(2)	0.05305(7)	0.37379(15)	0.0183(3)
C4A	0.3079(2)	-0.03946(8)	0.48622(16)	0.0207(3)
H4A	0.3518	-0.0644	0.5654	0.025
C5A	0.3374(2)	-0.05941(8)	0.37264(16)	0.0214(3)
H5C	0.4006	-0.0988	0.3731	0.026
O5B	-0.03794	0.32977(6)	1.37046(12)	0.0273(3)
H5B	-0.0768	0.3055	1.4185	0.041
O6B	-0.03786 (17)	0.23824 (5)	1.25812 (11)	0.0241 (3)
N1B	0.0619 (2)	0.24559 (7)	1.03668 (14)	0.0238 (3)
H1B1	0.0821	0.2313	0.9649	0.029
H1B2	0.0315	0.2184	1.0895	0.029
N2B	0.12393 (19)	0.34886 (7)	0.98346 (13)	0.0205 (3)
H2B	0.1422	0.3332	0.912	0.025
N3B	0.07073 (19)	0.39911 (6)	1.20349 (13)	0.0206 (3)
C1B	-0.0126 (2)	0.29617 (8)	1.27448 (15)	0.0196 (3)
C2B	0.0482 (2)	0.33663 (7)	1.17934 (14)	0.0178 (3)
C3B	0.0773 (2)	0.30786 (8)	1.06522 (15)	0.0187 (3)
C4B	0.1438 (2)	0.41269 (8)	1.00633 (16)	0.0227 (3)
H4B	0.1752	0.4403	0.9458	0.027
C5B	0.1180 (2)	0.43737 (8)	1.11810 (16)	0.0233 (3)
H5D	0.1338	0.4824	1.1357	0.028
S1	0.15317 (5)	0.131125 (18)	0.73117 (4)	0.01813 (11)
O1	0.2146 (2)	0.06509 (6)	0.71883 (12)	0.0337 (3)
O2	0.09536 (18)	0.13565 (6)	0.85065 (12)	0.0262 (3)
O3	0.30149 (17)	0.17773 (7)	0.74478 (12)	0.0306 (3)
O4	-0.00482 (16)	0.14708 (6)	0.61180 (11)	0.0236 (3)
O1W	0.23309 (17)	0.30737 (6)	0.78406 (12)	0.0262 (3)
H1W	0.2465	0.2676	0.7697	0.039
H2W	0.3352	0.3253	0.7903	0.039
O2W	-0.15818 (19)	0.26453 (6)	1.52193 (12)	0.0296 (3)
H3W	-0.1068	0.2285	1.5511	0.044
H4W	-0.165	0.2863	1.5886	0.044

Tableau 5- Facteurs d'agitation thermique anisotropes du composé Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O5A	0.0332 (7)	0.0213 (6)	0.0140 (5)	0.0044 (5)	0.0109 (5)	0.0030 (4)
O6A	0.0400 (7)	0.0206 (6)	0.0184 (6)	0.0076 (5)	0.0115 (5)	0.0036 (4)
N1A	0.0340 (8)	0.0227 (7)	0.0140 (6)	0.0063 (6)	0.0100 (6)	0.0012 (5)
N2A	0.0269 (7)	0.0193(6)	0.0128 (6)	-0.0002 (5)	0.0072 (5)	0.0001 (5)
N3A	0.0253 (7)	0.0168 (6)	0.0158 (6)	-0.0013 (5)	0.0063 (5)	-0.0003 (5)
C1A	0.0232 (8)	0.0172 (7)	0.0153 (7)	-0.0026 (6)	0.0065 (6)	-0.0007 (6)
C2A	0.0225 (8)	0.0159 (7)	0.0154 (7)	-0.0020 (6)	0.0072 (6)	-0.0008 (6)
C3A	0.0229 (8)	0.0175 (7)	0.0144 (7)	-0.0027 (6)	0.0062 0.0048	-0.0007 (6)
C4A	0.0259 (8)	0.0177 (7)	0.0168 (7)	-0.0016 (6)	(6) 0.0056 (6)	0.0035 (6)
C5A	0.0279 (9)	0.0163 (7)	0.0186 (7)	0.0011 (6)	0.0194 (5)	0.0000 (6)
O5B	0.0480 (8)	0.0198 (6)	0.0201 (6)	-0.0009 (5)	0.0104 (5)	-0.0004 (5)
O6B	0.0355 (7)	0.0185 (6)	0.0193 (6)	-0.0015 (5)	0.0105 (6)	0.0003 (4)
N1B	0.0372 (8)	0.0188 (7)	0.0167 (6)	-0.0035 (6)	0.0069 (5)	-0.0037 (5)
N2B	0.0267 (7)	0.0221 (7)	0.0128 (6)	-0.0027 (5)	0.0056 (5)	-0.0024 (5)
N3B	0.0267 (7)	0.0172 (6)	0.0167 (6)	0.0005 (5)	0.0039 (6)	-0.0008 (5)
C1B	0.0231 (8)	0.0198 (8)	0.0141 (7)	0.0019 (6)	0.0033 (6)	0.0008 (6)
C2B	0.0216 (8)	0.0173 (7)	0.0127 (7)	0.0005 (6)	-0.0029 (6)	0.0001 (5)
C3B	0.0203 (8)	0.0194 (7)	0.0142 (7)	0.0010 (6)	0.0068 (6)	-0.0014 (6)
C4B	0.0276 (9)	0.0201 (8)	0.0195 (7)	-0.0035 (6)	0.0077 (7)	0.0020 (6)
C5B	0.0324 (9)	0.0177 (7)	0.0193 (7)	-0.0019 (6)	0.00883 (15)	0.0004 (6)
S1 O1	0.0259 (2)	0.01758 (19)	0.01276 (18)	0.00290 (14)	0.0163 (6)	0.00224 (13)
O2	0.0605 (9)	0.0245 (6)	0.0186 (6)	0.0188 (6)	0.0192 (5)	0.0047 (5)
O3	0.0429 (7)	0.0230 (6)	0.0193 (6)	0.0051 (5)	0.0080 (5)	0.0035 (5)
O4	0.0291 (7)	0.0384 (7)	0.0238 (6)	-0.0067 (5)	0.0049 (5)	0.0029 (5)
O1W	0.0266 (6)	0.0246 (6)	0.0179 (6)	0.0031 (5)	0.0136 (5)	0.0017 (4)
O2W	0.0294 (6)	0.0273 (6)	0.0252 (6)	-0.0009 (5)	0.0174 (6)	-0.0005 (5)
	0.0460 (8)	0.0244 (6)	0.0229 (6)	0.0086 (5)		0.0061 (5)

Tableau 6-distances interatomiques (Å) du composé Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

LIAISON	DISTANCE	LIAISON	DISTANCE
O5A—C1A	1.3116 (19) 0.84	N1B—H1B1 N1B—	0.88
O5A—H5A	1.216 (2) 1.316	H1B2 N2B—C4B	0.88
O6A—C1A	(2) 0.88	N2B—C3B N2B—H2B	1.343 (2)
N1A—C3A	0.88	N3B—C2B N3B—C5B	1.347 (2)
N1A—H1A1	1.349 (2) 1.360	C1B—C2B C2B—C3B	0.88
N1A—H1A2	(2) 0.88	C4B—C5B C4B—H4B	1.319 (2)
N2A—C4A	1.315 (2) 1.352	C5B—H5D S1—O1	1.344 (2)
N2A—C3A	(2) 1.500 (2)	S1—O3	1.503 (2)
N2A—H2A	1.442 (2) 1.365	S1—O4	1.435 (2)
N3A—C2A	(2) 0.95	S1—O2 O1W—H1W	1.368 (2)
N3A—C5A	0.95	O1W—H2W O2W—	0.95
C1A—C2A	1.3028 (19) 0.84	H3W O2W—H4W	0.95
C2A—C3A	1.218 (2) 1.321		1.4670 (12) 1.4677 (13)
C4A—C5A	(2)		1.4786 (12) 1.4831 (12)
C4A—H4A			0.8491
C5A—H5C			0.8542
O5B—C1B			0.8543
O5B—H5B			0.8582
O6B—C1B			
N1B—C3B			

Tableau 7 : Angles de liaisons (°) du composé Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

Atome1-Atome2-atome3	ANGLE (°)	Atome1-Atome2-atome3	
C1A—O5A—H5A	109.5	C4B—N2B—C3B	122.81 (14)
C3A—N1A—H1A1	120	C4B—N2B—H2B	118.6
C3A—N1A—H1A2	120	C3B—N2B—H2B	118.6
H1A1—N1A—H1A2	120	C2B—N3B—C5B	119.63 (14)
C4A—N2A—C3A	122.57 (14)	O6B—C1B—O5B	125.38 (15)
C4A—N2A—H2A	118.7	O6B—C1B—C2B	121.55 (14)
C3A—N2A—H2A	118.7	O5B—C1B—C2B	113.05 (14)
C2A—N3A—C5A	119.32 (14)	N3B—C2B—C3B	121.62 (14)
O6A—C1A—O5A	123.99 (14)	N3B—C2B—C1B	117.76 (14)
O6A—C1A—C2A	121.03 (14)	C3B—C2B—C1B	120.62 (14)
O5A—C1A—C2A	114.98 (13)	N1B—C3B—N2B	119.31 (15)
N3A—C2A—C3A	122.39 (14)	N1B—C3B—C2B	124.91 (15)
N3A—C2A—C1A	118.54 (14)	N2B—C3B—C2B	115.78 (14)
C3A—C2A—C1A	119.06 (14)	N2B—C4B—C5B	118.98 (15)
N1A—C3A—N2A	118.94 (14)	N2B—C4B—H4B	120.5
N1A—C3A—C2A	125.91 (14)	C5B—C4B—H4B	120.5
N2A—C3A—C2A	115.15 (14)	N3B—C5B—C4B	121.17 (15)
N2A—C4A—C5A	119.33 (14)	N3B—C5B—H5D	119.4
N2A—C4A—H4A	120.3	C4B—C5B—H5D	119.4
C5A—C4A—H4A	120.3	O1—S1—O3	110.91 (9)
N3A—C5A—C4A	121.21 (15)	O1—S1—O4	109.31 (7)
N3A—C5A—H5C	119.4	O3—S1—O4	109.46 (7)
C4A—C5A—H5C	119.4	O1—S1—O2	109.47 (7)
C1B—O5B—H5B	109.5	O3—S1—O2	108.66 (7)
C3B—N1B—H1B1	120	O4—S1—O2	109.00 (7)
C3B—N1B—H1B2	120	H1W—O1W—H2W	105.7
H1B1—N1B—H1B2	120	H3W—O2W—H4W	108

Tableau 8-Angles de torsion (°) du composé Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

Atome1-atome2-atome3-atome4	Angles de torsion	Atome1-atome2-atome3-atome4	Angles de torsion
C5A—N3A—C2A—C3A	0.1 (2)	C5B—N3B—C2B—C3B	1.6 (2)
C5A—N3A—C2A—C1A	178.70 (14)	C5B—N3B—C2B—C1B	-177.43 (14)
O6A—C1A—C2A—N3A	178.18 (15)	O6B—C1B—C2B—N3B	179.35 (15)
O5A—C1A—C2A—N3A	-2.2 (2)	O5B—C1B—C2B—N3B	0.9 (2)
O6A—C1A—C2A—C3A	-3.2 (2)	O6B—C1B—C2B—C3B	0.3 (2)
O5A—C1A—C2A—C3A	176.41 (14)	O5B—C1B—C2B—C3B	-178.12 (14)
C4A—N2A—C3A—N1A	178.56 (15)	C4B—N2B—C3B—N1B	-179.42 (15)
C4A—N2A—C3A—C2A	-1.9 (2)	C4B—N2B—C3B—C2B	0.5 (2)
N3A—C2A—C3A—N1A	-179.04(16)	N3B—C2B—C3B—N1B	178.17 (15)
C1A—C2A—C3A—N1A	2.4 (2)	C1B—C2B—C3B—N1B	-2.9 (2)
N3A—C2A—C3A—N2A	1.5 (2)	N3B—C2B—C3B—N2B	-1.7 (2)
C1A—C2A—C3A—N2A	-177.09 (13)	C1B—C2B—C3B—N2B	177.27 (14)
C3A—N2A—C4A—C5A	0.8 (2)	C3B—N2B—C4B—C5B	0.8 (2)
C2A—N3A—C5A—C4A	-1.4 (2)	C2B—N3B—C5B—C4B	-0.2 (3)
N2A—C4A—C5A—N3A	0.9 (2)	N2B—C4B—C5B—N3B	-1.0 (3)

Tableau 9- coordonnées atomiques et paramètres de déplacements atomiques du composé 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

ATOME	x	y	z	U iso / U eq
C1	0.3536 (3)	0.81463 (18)	0.56444 (11)	0.0213 (3)
C2	0.5373 (3)	0.93343 (17)	0.67594 (11)	0.0196 (3)
C3	0.5053 (3)	1.11068 (18)	0.71720 (11)	0.0206 (3) 0.0243 (3) 0.029*
C4	0.8826 (3)	1.14836 (19)	0.87398 (11)	0.0239 (3) 0.029*
H4A	1.0058	1.2218	0.9434	0.0226 (3) 0.0270 (3) 0.032*
C5	0.9034 (3)	0.97938 (19)	0.83049 (11)	0.032*
H5	1.0420	0.9354	0.8702	0.0228 (3) 0.027*
N1	0.4633 (3)	1.60420 (16)	0.88650 (10)	0.0219 (3) 0.0303 (3) 0.045*
N2	0.3198 (3)	1.18108 (16)	0.66687 (11)	0.0288 (3) 0.0326 (3) 0.0279 (3) 0.0337 (3) 0.0490 (4)
H2A	0.3137	1.2905	0.6980	0.074*
H2B	0.2019	1.1188	0.6021	0.074*
N3	0.6850 (2)	1.20958 (15)	0.81712 (10)	0.074*
H3	0.6719	1.3181	0.8460	
N4	0.7294 (2)	0.87393 (15)	0.73168 (9)	
O1	0.3992 (2)	0.65591 (14)	0.54062 (9)	
H1	0.3004	0.5977	0.4759	
O2	0.1873 (2)	0.86840 (14)	0.50431 (9)	
O3	0.4414 (2)	1.75010 (14)	0.93506 (9)	
O4	0.6850 (2)	1.56230 (14)	0.91237 (9)	
O5	0.2640 (2)	1.49165 (15)	0.80957 (9)	
O1W	0.8473 (3) 0.979	0.53972 (18)	0.65527 (11)	
H1W	(6) 0.793 (6)	0.543 (4)	0.704 (3) 0.671	
H2W		0.637 (4)	(2)	

Tableau 10- Facteurs d'agitation thermique anisotropes du composé 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C1	0.0231 (6)	0.0211 (6)	0.0170 (6)	0.0071 (5)	0.0009 (5)	0.0001 (5)
C2	0.0215 (6)	0.0196 (6)	0.0156 (6)	0.0051 (5)	0.0021 (5)	0.0017 (5)
C3	0.0209 (6)	0.0205 (6)	0.0174 (6)	.0035 (5)	0.0043 (5)	-0.0001 (5)
C4	0.0246 (7)	0.0254 (7)	0.0157 (6)	0.0011 (5)	0.0002 (5)	0.0009 (5)
C5	0.0236 (7)	0.0255 (7)	0.0178 (6)	0.0050 (5)	-0.0014 (5)	0.0029 (5)
N1	0.0265 (6)	0.0208 (5)	0.0185 (6)	0.0066 (5)	0.0036 (5)	0.0014 (4)
N2	0.0284 (6)	0.0234 (6)	0.0255 (6)	0.0119 (5)	-0.0023 (5)	-0.0038 (5)
N3	0.0253 (6)	0.0195 (5)	0.0189 (6)	0.0049 (5)	0.0017 (5)	-0.0029 (4)
N4	0.0242 (6)	0.0212 (5)	0.0173 (6)	0.0055 (5)	0.0011 (4)	0.0023 (4)
O1	0.0380 (6)	0.0252 (5)	0.0214 (5)	0.0159 (4)	-0.0088 (4)	-0.0075 (4)
O2	0.0300 (5)	0.0276 (5)	0.0243 (5)	0.0135 (4)	-0.0071 (4)	-0.0016 (4)
O3	0.0406 (6)	0.0231 (5)	0.0337 (6)	0.0116 (5)	0.0108 (5)	-0.0023 (4)
O4	0.0256 (5)	0.0275 (5)	0.0250 (5)	0.0093 (4)	-0.0031 (4)	-0.0030 (4)
O1W	0.0619 (9)	0.0472 (7)	0.0308 (6)	0.0396 (7)	-0.0220 (6)	-0.0188 (5)
O5	0.0284 (6)	0.0316 (6)	0.0316 (6)	0.0109 (4)	-0.0085 (4)	-0.0070 (4)

Tableau 11- distances inter atomiques (Å) du composé 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

liaison	distance	liaison	distance
C1—O2	1.2162 (17)	C5—H5	0.9500
C1—O1	1.3017 (16)	N1—O3	1.2314 (14)
C1—C2	1.5050 (18)	N1—O4	1.2621 (15)
C2—N4	1.3132 (17)	N1—O5	1.2635 (15)

C2—C3	1.4420 (17)	N2—H2A	0.8800
C3—N2	1.3150 (18)	N2—H2B	0.8800
C3—N3	1.3580 (17)	N3—H3	0.8800
C4—N3	1.3488 (18)	O1—H1	0.8400
C4—C5	1.3663 (19)	O1W—H1W	0.81 (3)
C4—H4A	0.9500	O1W—H2W	0.88 (3)
C5—N4	1.3520(17)		

Tableau 12 : Angles de liaisons (°) du composé 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

Atome1-Atome2-atome3	ANGLE (°)	Atome1-Atome2-atome3	ANGLE (°)
O2—C1—O1	125.51 (12)	C4—C5—H5	119.6
O2—C1—C2	121.65 (11)	O3—N1—O4	121.00 (12)
O1—C1—C2	112.82 (12)	O3—N1—O5	120.97 (12)
N4—C2—C3	121.68 (12)	O4—N1—O5	118.02 (11)
N4—C2—C1	118.46 (11)	C3—N2—H2A	120.0
C3—C2—C1	119.83 (12)	C3—N2—H2B	120.0
N2—C3—N3	118.84 (12)	C4—N3—C3	122.72 (11)
N2—C3—C2	125.70 (12)	C4—N3—H3	118.6
N3—C3—C2	115.46 (12)	C3—N3—H3	118.6
N3—C3—C5	119.16 (12)	C2—N4—C5	120.09 (11)
N3—C4—C5	120.4	C1—O1—H1	109.5
N3—C4—H4A	120.4	H1W—O1W—H2W	110 (3)
C5—C4—H4A	120.89 (13)		
N4—C5—C4	119.6		
N4—C5—H5			

Tableau 13- Angles de torsion (°) du composé 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

Atome1-atome2-atome3-atome4	Angles de torsion (°)	Atome1-atome2-atome3-atome4	Angles de torsion (°)
O2—C1—C2—N4	-174.02 (13)	N3—C4—C5—N4	0.1 (2)
O1—C1—C2—N4	4.43 (18)	C5—C4—N3—C3	-0.5 (2)
O2—C1—C2—C3	4.1 (2)	N2—C3—N3—C4	-179.55 (13)
O1—C1—C2—C3	-177.47 (12)	C2—C3—N3—C4	0.68 (19)
N4—C2—C3—N2	179.80 (13)	C3—C2—N4—C5	0.1 (2)
C1—C2—C3—N2	1.8 (2)	C1—C2—N4—C5	178.13 (12)
N4—C2—C3—N3	-0.45 (19) -178.48	C4—C5—N4—C2	0.1 (2)
C1—C2—C3—N3	(11)		

Tableau 14- Comparaison entre les angles (°) des entités organiques des deux structures *Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate (I)* et *2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate (II)*.

Angles (°)	(I)		(II)
	A	B	
N1-C3-C2	125,91(3)	125,91(3)	126,1(3)
N2-C3-C2	115,6(3)	115,0(3)	115,46(12)
N1-C3-N2	119,4(3)	118,9(3)	118,84(12)
C4-N2-C3	122,7(3)	122,6(3)	122,72(11)
N3-C2-C3	121,9(3)	122,5(3)	121,68(12)
C4-N2-H2	118	119	118,6(11)
N3-C2-C1	118,54(3)	118,54(3)	118,46(11)
C3-N2-H2	117,7	118,4	118,6
C3-C2-C1	120,03(2)	119,0(2)	119,83(12)
C1-O1-H1	110	106	109,5
N3-C5-C4	121,21(2)	121,21(2)	120,89(13)
N3-C5-H5	116	118	119,6
C4-C5-H5	123	122	119,6
C3-N1-H11	118	123	120
C2-N3-C5	119,5(3)	119,4(3)	120,09(11)
C3-N1-H12	120	120	120
O2-C1-O1	125,6(3)	123,7(3)	125,51(12)
H11-N1-H12	120	120	121,65(11)
O2-C1-C2	121,5(3)	121,1(3)	120
O1-C1-C2	112,9(3)	115,2(3)	112,82(12)
N2-C4-C5	113(2)	118(3)	119,16(12)
N2-C4-H4	120,3	120,3	120,4
C5-C4-H4	128	123	120,4

Tableau 15- Comparaison entre les distances (Å) des entités organiques des deux structures *Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate (I)* et *2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate (II)*.

Distance (Å)	(I)		(II)
	A	B	
C1-C2	1,510(4)	1,500(4)	1,5050(18)
C2-C3	1,437(4)	1,443(4)	1,4420(17)
C5-C4	1,367(2)	1,365(4)	1,3663(19)
N1-C3	1,320(2)	1,315(4)	1,3150(18)
C3-N2	1,349(2)	1,359(4)	1,3580(17)
N2-C4	1,344(2)	1,349(4)	1,3488(18)
C5-N3	1,345(4)	1,352(4)	1,3520(17)
C2-N3	1,317(4)	1,319(4)	1,3132(17)
O1-C1	1,305(4)	1,3116(4)	1,2162(17)
O2-C1	1,216(4)	1,216(4)	1,3017(16)
O1-H1	0,97	0,83	0,84
N1-H11	0,82	0,82	0,88
N1-H12	0,87	0,91	0,88
N2-H2	0,87	0,85	0,88
C5-H5	0,94	0,99	0,95
C4-H4	0,97	0,93	0,95

Tableau 16-Déviations maximale des atomes de l'anneau pyrazinique par rapport à son plan, et angles entre les différents groupements dans les deux structures (I) et (II).

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)	Cation A	0.007(2) (atomes C3A et C4A)	3.79(0)	5.75(1)	7.60(0)
	Cation B	-0.011(2) (atome C3B)	3.87(0)	9.37(0)	11.00(0)
(II)		-0.003(1) (atomes N2 et C3)	5.20(10)	1.44(134)	6.20(140)

Tableau 17 - graphe binaire Bis (2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dihydrate

Tableau 18 : graphe binaire du composé mino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
a	$D^1_1(2)$								
b	$D^2_2(4)$	$D^1_1(2)$							
c	$R^4_4(8)$	$D^2_2(5)$	$D^1_1(2)$						
d	$R^4_4(14)$	$D^2_2(4)$	$R^2_1(5)$	$D^1_1(2)$					
e	$D^2_2(9)$	$D^1_1(3)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(7)$	$D^1_1(2)$				
f						$S^1_1(6)$			
g	$D^3_3(13)$		$D^3_3(11)$	$D^3_3(11)$	$D^3_3(11)$		$R^2_2(12)$		
h	$D^2_2(9)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$R^2_2(8)$		$D^3_3(13)$	$D^1_1(2)$	
i	$D^2_2(10)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$D^4_4(18)$		$D^3_3(15)$	$D^2_4(10)$	$D^1_1(2)$

ANNEXE III

**Acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-
3-carboxylique hemihydrate**



et

**Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2, 4-
triazol-4-ium) sulfate dehydrate**

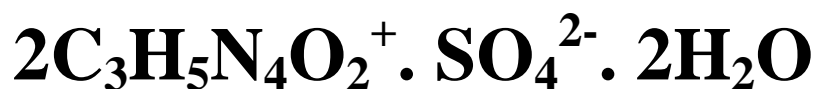


Tableau 1-Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'enregistrement du composé l'acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hemihydrate

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₃ H ₄ N ₄ O ₂ · 0.5H ₂ O
Forme et couleur	aiguilles incolores
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Masse molaire	Mr= 137.11 g/mol
Paramètres de maille	$a = 6.5440 (11) \text{ \AA}$ $b = 6.9490 (8) \text{ \AA}$ $c = 12.0723 (17) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.976 (7)^\circ$ $\beta = 105.012 (9)^\circ$ $\gamma = 99.703 (8)^\circ$
Volume de la maille	$V = 518.96 (13) \text{ \AA}^3$
La multiplicité	Z= 4
Densité calculée	$D_x = 1.755 \text{ Mg m}^{-3}$
Conditions d'enregistrement	
Facteur d'absorption μ	0.15 mm^{-1}
Température	150 K
Diffractomètre	Bruker APEXII
Réflexions mesurées	11018
Réflexions indépendantes	1620
Réflexions pour $I > 4\sigma$	1470
λ (MoK α)	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
θ	$3.0^\circ - 26.5^\circ$
h,k,l	$h = -7 \rightarrow 7$ $k = -8 \rightarrow 8$ $l = -14 \rightarrow 14$

Conditions d'affinement	
Affinement en	F^2
Nombre de Paramètres affinés	121
$R[F^2 > 2 \sigma(F^2)]$	0.066
$R_w(F^2)$	0.202
S (GOF)	1.24
Schéma de pondération	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.053P)^2 + 2.637P]$
$\Delta\rho$ max	0.42 e \AA^{-3}
(Δ/σ) max	0.001 e \AA^{-3}

Tableau 2-Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'enregistrement du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate

Données cristallographiques	
Formule chimique	$2 C_3H_5 N_4 O_2^+ .SO_4^{2-} . 2 H_2O$
Forme et couleur	aiguilles incolores
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C_{2/c}$
Masse molaire	$M_r = 390,31$ g/mol
Paramètres de maille	$a = 19.4350 (9) \text{\AA}$, $b = 5.8467 (2) \text{\AA}$, $c = 13.3343 (6) \text{\AA}$ $\beta = 109.981 (2)^\circ$
Volume de la maille	$V = 1423.98 (10) \text{\AA}^3$
La multiplicité	$Z = 4$
Densité calculée	$D_x = 1.821$ mg m^{-3}
Conditions d'enregistrement	
Facteur d'absorption μ	0.31 mm $^{-1}$
Température	150 K

Diffractomètre	Bruker APEXII
Réflexions mesurées	11018
Réflexions indépendantes	1620
Réflexions pour $I > 4\sigma$	1470
λ (MoK α)	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
θ	$3.3^\circ - 27.4^\circ$
h,k,l	$h = -24 \rightarrow 25, k = -7 \rightarrow 7, l = -17 \rightarrow 15$

Conditions d'affinement	
Affinement en	F^2
Nombre de Paramètres affinés	121
$R[F^2 > 2 \sigma(F^2)]$	0.029
$R_w(F^2)$	0.077
S (GOF)	1.08
Schéma de pondération	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0343P)^2 + 1.9446P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho$ max	0.37 e \AA^{-3}
(Δ/σ) max	0.009

Tableau 3-Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (A^2)

Atome	x	y	z	Uiso*/Ueq
C1	0.32927 (7)	0.3566 (2)	0.60560 (11)	0.0136 (3)
C2	0.35578 (7)	0.2304 (2)	0.52873 (11)	0.0123 (3)
C3	0.40656 (7)	-0.0381 (2)	0.46589 (11)	0.0129 (3)
N1	0.38002 (6)	0.1265 (2)	0.39270 (9)	0.0138 (3)
H1	0.3827	0.125	0.3296	0.017*
N2	0.34797 (6)	0.2981 (2)	0.43222 (9)	0.0138 (3)
N3	0.39065 (6)	0.0245 (2)	0.55278 (9)	0.0123 (2)
H3	0.4005	-0.0502	0.6116	0.015*
N4	0.44239 (7)	-0.2252 (2)	0.45703 (10)	0.0169 (3)
H4A	0.451	-0.2519	0.399	0.02*
H4B	0.4571	-0.3201	0.5093	0.02*
O1	0.33947 (6)	0.28073 (19)	0.69430 (8)	0.0188 (2)
O2	0.29439 (6)	0.54386 (18)	0.56322 (8)	0.0186 (2)
H2	0.2817	0.612	0.6077	0.028*
O3	0.48758 (5)	0.50548 (17)	0.65377 (8)	0.0158 (2)
O4	0.56503 (6)	0.79464 (19)	0.76558 (8)	0.0190 (2)
S1	0.5	0.64445 (8)	0.75	0.0110 (13)
O1W	0.25419 (6)	0.69140 (19)	0.32536 (9)	0.0194 (2)
H1W	0.2751 (11)	0.724 (4)	0.2772 (17)	0.029*
H2W	0.2786 (11)	0.586 (4)	0.3624 (17)	0.029*

Tableau 4- Paramètres d'agitation thermique anisotropes (A^2)

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0.0118 (6)	0.0150 (7)	0.0148 (7)	-0.0021 (5)	0.0054 (5)	-0.0017 (5)
C2	0.0117 (6)	0.0128 (6)	0.0122 (7)	-0.0015 (5)	0.0037 (5)	-0.0008 (5)
C3	0.0119 (6)	0.0151 (7)	0.0117 (6)	-0.0026 (5)	0.0040 (5)	-0.0008 (5)
N1	0.0177 (6)	0.0155 (6)	0.0097 (6)	0.0011 (5)	0.0066 (5)	-0.0003 (4)
N2	0.0150 (6)	0.0143 (6)	0.0126 (6)	-0.0001 (4)	0.0053 (5)	-0.0008 (4)
N3	0.0145 (5)	0.0138 (6)	0.0093 (5)	0.0010 (4)	0.0052 (4)	0.0015 (4)
N4	0.0220 (6)	0.0162 (6)	0.0145 (6)	0.0034 (5)	0.0087 (5)	-0.0002 (5)
O1	0.0230 (5)	0.0213 (5)	0.0155 (5)	0.0024 (4)	0.0108 (4)	0.0015 (4)
O2	0.0227 (5)	0.0175 (5)	0.0170 (5)	0.0062 (4)	0.0086 (4)	-0.0006 (4)
O3	0.0182 (5)	0.0164 (5)	0.0125 (5)	-0.0004 (4)	0.0051 (4)	-0.0035 (4)
O4	0.0221 (5)	0.0243 (6)	0.0133 (5)	-0.0105 (4)	0.0094 (4)	-0.0049 (4)
S1	0.0129 (2)	0.0119 (2)	0.0090 (2)	0	0.00474 (17)	0
O1W	0.0228 (6)	0.0202 (5)	0.0187 (6)	0.0065 (4)	0.0117 (5)	0.0044 (4)

Tableau 5-Distances interatomiques (Å°)

Liaison	Distance	Liaison	Distance
C1—O1	1.2144 (18)	N3—H3	0.86
C1—O2	1.3098 (17)	N4—H4A	0.86
C1—C2	1.4905 (19)	N4—H4B	0.86
C2—N2	1.3046 (18)	O2—H2	0.82
C2—N3	1.3648 (18)	O3—S1	1.4674 (10)
C3—N4	1.3236 (19)	O4—S1	1.4941 (10)
C3—N1	1.3420 (18)	S1—O3i	1.4674 (10)
C3—N3	1.3480 (18)	S1—O4i	1.4941 (10)
N1—N2	1.3774 (17)	O1W—H1W	0.89 (2)
N1—H1	0.86	O1W—H2W	0.83 (2)

Tableau 6-Angles de liaisons (°)

Atome1-Atome2-atome3	Angle (°)	Atome1-Atome2-atome3	Angle (°)
O1—C1—O2	127.86 (13)	C3—N3—H3	126.9
O1—C1—C2	120.61 (13)	C2—N3—H3	126.9
O2—C1—C2	111.50 (12)	C3—N4—H4A	120
N2—C2—N3	112.37 (12)	C3—N4—H4B	120
N2—C2—C1	125.24 (13)	H4A-N4-H4B	120
N3—C2—C1	122.38 (12)	C1—O2—H2	109.5
N4—C3—N1	127.67 (13)	O3—S1—O3i	112.76 (9)
N4—C3—N3	125.69 (13)	O3—S1—O4	109.00 (6)
N1—C3—N3	106.63 (12)	O3i—S1—O4	108.98 (6)
C3—N1—N2	110.85 (11)	O3—S1—O4i	108.98 (6)
C3—N1—H1	124.6	O3i—S1—O4i	109.00 (6)
N2—N1—H1	124.6	O4—S1—O4i	108.01 (9)
C2—N2—N1	103.94 (11)	H1W-O1W-H2W	106.3 (19)
C3—N3—C2	106.20 (11)		

Tableau 7- Angles de torsion (°)

Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion (°)	Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion (°)
O1—C1—C2—N2	-179.54 (13)	C1—C2—N2—N1	-179.34 (12)
O2—C1—C2—N2	2.06 (19)	C3—N1—N2—C2	-0.42 (14)
O1—C1—C2—N3	1.6 (2)	N4—C3—N3—C2	177.99 (13)
O2—C1—C2—N3	-176.82 (12)	N1—C3—N3—C2	-1.19 (14)
N4—C3—N1—N2	-178.13 (13)	N2—C2—N3—C3	1.0 (16)
N3—C3—N1—N2	1.03 (15)	C1—C2—N3—C3	-179.99 (12)
N3—C2—N2—N1	-0.37 (15)		

Tableau 8- Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2, 4-triazol-4-ium) sulfate dehydrate
 $2C_3H_5N_4O_2^+ \cdot SO_4^{2-} \cdot 2H_2O$

	a	b	c	d	e	f	g
a	D ¹ ₁ (2)						
b	C ² ₂ (7)	D ¹ ₁ (2)					
c	R ⁴ ₄ (14)	C ² ₂ (6)	D ¹ ₁ (2)				
d	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (9)	D ¹ ₁ (5)			
e	D ² ₂ (6)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (8)	C ¹ ₂ (6)	D ² ₂ (5)		
				R ⁴ ₄ (16)			
f	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (10)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (5)	
					R ⁴ ₄ (16)		
g	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (10)	R ⁴ ₄ (16)	R ⁴ ₄ (16)	R ² ₄ (8)	C ² ₂ (5)
				C ² ₂ (8)	R ² ₂ (8)	C ² ₂ (6)	

Résumé

L'objectif principal de cette thèse repose sur la synthèse de nouveaux composés hybrides. La voie de synthèse par méthode aqueuse a permis de caractériser des composés originaux à base de matrices organiques (acides aminés), et matrices inorganiques (acide sulfurique et acide nitrique).

La pyridine, la pyrazine, le triazole et leurs dérivés comme beaucoup d'hétérocycles azotés dotés d'un grand nombre de potentiels donneur et accepteur d'hydrogène, sont des unités intéressantes dans la construction de nouveaux édifices cristallins. C'est dans cet objectif que nous avons étudié les quatre composés (synthèses, caractérisations par diffraction des rayons X sur monocristal et descriptions des structures cristallines ...):

- Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.
- Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dehydrate.
- 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate.
- Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dehydrate.

Une description des réseaux de liaisons hydrogène symétriquement indépendante des chaque composé a été réalisée à l'aide de la méthode des graphes. Une analyse de la surface d'Hirshfeld autour des entités synthétisées ou autour de chaque entité séparément a été élaborée afin d'étudier l'ensemble des interactions intermoléculaires entre les entités constitutives de chacun de ces composés et les molécules voisines.

La comparaison entre les trois structures originales obtenues à partir de la même entité inorganique (sulfate), et l'inverse (combinaison du cation 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium avec les anions nitrate et sulfate séparément), en utilisant entre autres la théorie des graphes, et l'analyse de la surface d'Hirshfeld, a établi que la substitution cationique peut influencer considérablement sur les modèles de liaisons hydrogène formés dans ce type de composés, ainsi sur les contacts interatomiques.

Les mots clés : Composés hybrides, Synthèse et cristallisation, Détermination structurale, DRX sur monocristal, Liaisons hydrogène, Théorie des graphes, Surface d'Hirshfeld.

ملخص

في هذا العمل حضرنا اربعة مركبات هجينة جديدة (عضوية- غير عضوية) باستعمال محاليل كيميائية مكونة في الأساس من احماض معدنية (حمض الكبريت و حمض النتريك) وثلاثة احماض امينية مختلفة تم تحديد البنية البلورية لهذه المركباتو باستعمال حيود الاشعة السينية.

البريدين, البيرازين, 1,2,4 ثلاثي الازول و مشتقاتها و التي تتضمن حلقات ازوتية غير متجانسة و كذلك العديد من الذرات المانحة او الجاذبة للهيدروجين, تعتبر وحدات مهمة في تركيب بنيات بلورية جديدة, و لهذا الغرض قمنا بدراسة المركبات الهجينة الاربعة (تحضير, تصوير بحيود الاشعة السينية على بلورة احادية, وصف بنيته البلورية ودراسة الروابط باستعمال مساحات هيرشفالذ).

ثلاثي الهيدرات- ثنائي (2 امينو - 3-كاربوكسيبيريد نيوم) الكبريت.

ثنائي الهيدرات (2 امينو - 3-كاربوكسيبيراز-1 نيوم) الكبريت

ثنائي الهيدرات (امينو - 3-كاربوكسيبيراز-1 نيوم) النترات.

ثنائي الهيدرات - ثنائي (-5-امينو-3-كاربوكسي-1-124, ثلاثي الازول-4-أيوم)- الكبريت

إن نوع الروابط الهيدروجينية و تأثير الشبكات التي تشكلها هذه الأخيرة على هندسة المركب قد تم إثباتها باستخدام طريقة التحليل البياني لنموذج الروابط الهيدروجينية المبتكرة من طرف برنشتاين ايتار و معاونيهما و كيفية ربط البنيات البلورية ذات نفس الأنيون مع استبدال الكتيون او عكس ذلك.

الكلمات المفتاحية : المركبات الهجينة , ثلاثي الازول , الروابط الهيدروجينية , حيود الأشعة X و الطرق السينية, مساحات هيرشفالذ.

Abstract

The main objective of this thesis is the synthesis of hybrid compounds; these later are stabilized in a great part by hydrogen bonds. Hence, h-bonds are subject of several studies which aim to elucidate their properties and their influence upon crystal packing.

Pyridine, pyrazine, triazol and their derivatives like several N-heterocycles, involving a great number of potentials hydrogen donor and acceptor, are interesting units in the construction of news crystal structures. It is in this purpose that we have studied four new compounds (their synthesis and characterization by single crystal XRD) :

- Bis (2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate.
- Bis (2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium) sulfate dehydrate.
- 2-amino-3-carboxypyrazin-1-ium nitrate monohydrate.
- Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dehydrate.

The comparison between these originals structures achieved by graph set analysis of hydrogen bonds patterns and Hirshfeld analysis, have revealed how cation or anion substitution can influence considerably the models of hydrogen bonds and intermolecular interactions formed in this class of compounds,.

Key words: Hybrid compounds, Hydrogen bonds, single crystal XRD, Graph set theory, Hirshfeld analysis.