

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI)
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET S.N.V.
DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIÈRE

N° d'ordre : Mg...../ 2013

MÉMOIRE

Présenté Par : Anana Hayet

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

Option : CHIMIE DES MATERIAUX

Intitulé

**ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION ANIONIQUE
SUR LE MODÈLE DES LIAISONS HYDROGÈNE DANS DES
COMPOSÉS HYBRIDES Á BASE DE DERIVÉS PYRIDINIQUES**

Soutenu le : 04 /07 /2013

Devant le jury:

H. MERAZIG	Prof	Univ. Constantine	Président
F. BERRAH	Prof	Univ. O. E. B	Rapporteur
A. BOUCHEMMA	Prof	Univ. O. E. B	Examineur
S. BOUACIDA	M. C. A	Univ. O. E. B	Examineur

Remerciement

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

Je tiens tout d'abord à remercier Melle F. Berrah, Professeur à l'Université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, pour m'avoir proposée ce sujet, et pour avoir dirigé ce travail.

Je suis très honorée que Monsieur K. MERRASS, Professeur à l'université de Constantine ait accepté la présidence de ce jury et je le remercie vivement.

J'exprime mes remerciements à Monsieur A. BOUCHEMMA Professeur à l'Université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime aussi mes remerciements à Monsieur S. Bouacida Maître de Conférence A à l'université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier vivement Melle R. Bouchene et Mme A. Sid pour leurs aides précieuses.

Mes vifs remerciements à monsieur Thierry ROSSNEL responsable du centre de diffractométrie X de Rennes 1 (CDIFX) pour son aide.

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

Dédicace

*À mes très chers parents,
Devant tous les sacrifices que vous avez consentis
pour moi, aucun mots ne sauront
exprimer la grandeur des sentiments que j'ai pour
vous.*

*À ma sœur Amina et mon frère Mouhamed El
Fateh.*

À toute ma famille.

À tous mes amis.

À toute la promo de magister de l'année 2010-2011.

Liste des figures

Partie bibliographique	
Chapitre I: Les pyridines	
Figure-1 : Modèle générale de la substitution électrophile des pyridines.	11
Figure-2 : Modèle générale de la substitution nucléophile des pyridines.	11
Chapitre II : Les liaisons hydrogène.	
Figure-1 : structure secondaire de la protéine comme résultat des LHs : a) la structure de kératine présentée par Astbury et al., b) une structure proposée par Huggins.	30
Figure-2 : Nomenclature basique des liaisons hydrogène.	31
Figure-3 : Taxonomie des interactions de proton partagé. Classification chimique des liaisons hydrogène.	34
Figure-4 : Forme de résonance des groupes amide et thioamide. La forme neutre est toujours dominante, mais l'importance de la forme zwitterionique est augmentée par acceptation comme par don des LHs (X=O or S).	40
Figure-5 : Chaînes (a) et anneaux (b) formés par les amides et les thioamides via la coopérativité de la liaison π (X=O or S).	40
Figure-6 : LHs anticoopératives. Les deux donneurs représentent deux dipôles, à peu près parallèles, qui se repoussent mutuellement.	41
Figure-7 : Anneau de cinq LHs (Saenger 1979). Dans l'arrangement, favori, "homodromique" (a), toutes les LHs se répandent dans la même direction. Dans l'arrangement, moins commun "antidromique" (b), le changement de l'orientation des LHs mène à une anticoopérativité locale.	41
Figure-8 : présentation des atomes et les LHs dans le composé IMDA 1.	45
figure-9 : les différents motifs de graphe quantitatif unitaire dans le composé IMDA 1.	46
figure-10 : les différents motifs de graphe quantitatif binaire dans le composé IMDA 1.	46
Figure-11 : le cycle $R(\vec{ab})$ observé dans le composé IMDA 1.	47
Partie expérimentale	
Chapitre I: Le composé DATCPPr Synthèse et étude structurale	
Figure-1 : Structure moléculaire du composé DATCPPr.	54
Figure-2 : Maille élémentaire de la structure cristalline du DATCPPr.	56
Figure-3 : Unité asymétrique du composé DATCPPr.	56

Figure-4 : Projection de la structure du DATCPPr suivant l'axe \vec{a} .	57
Figure-5 : projection de la structure du DATCPPr suivant l'axe \vec{c} .	57
Figure-6 : Projection de la structure du DATCPPr suivant l'axe \vec{b}	58
Figure-7 : Projection du réseau bidimensionnel, dans la structure de DATCPPr, illustrant l'empilement des dimères dans les couches cationiques.	58
Figure-8 : Environnements des deux entités anioniques (ClO_4 et ClO_4).	59
Figure-9 : Longueurs des liaisons C-O du groupe carboxylate dans l'acide 2-aminonicotinique et du groupe carboxylique des cations (A) et (B) dans le composé DATCPPr.	60
Figure-10 : Environnements des entités cationiques (A) et (B).	60
Figure-11 : Quelques exemples des différentes configurations des liaisons hydrogène observées dans le composé DATCPPr.	61
Figure-12 : Modèles de motifs du graphe unitaire.	63
Figure-13 : Quelques motifs de type D.	65
Figure-14 : Motifs $C_1^2(4)$ et $C_2^2(11)$.	65
Figure-15 : Quelques motifs de type R dans le DATCPPr.	66
Chapitre II : Étude comparative	
Figure-1 : Unités asymétriques des structures (I), (II), (III), (IV) et (V).	69
Figure-2 : Différentes configurations adoptées par les cations dans les structures (I), (II), (III), (IV) et (V).	71
figure-3 : Environnements des entités organiques dans les structures (I), (II), (III), (IV) et (V).	74
Figure-4 : Projection de la structure (I) suivant l'axe \vec{c} .	75
Figure-5 : Vue du réseau unidimensionnel de la structure (I).	75
Figure-6 : Projection de la structure (V) suivant l'axe \vec{c} .	76
Figure-7 : Projection de la structure (V) suivant l'axe \vec{a} illustrant son réseau 2D.	76
Figure-8 : Projection de la structure (II) suivant l'axe \vec{b} .	76
Figure-9 : Projection de la structure (III) suivant l'axe \vec{b} .	77
Figure-10 : Projection de la structure (IV) suivant l'axe \vec{b} .	77
Figure-11 : Vue partielle de la structure (II).	77
Figure-12 : Vue partielle de la structure (III).	78
Figure-13 : Projection de la structure (IV) suivant l'axe \vec{b} .	78

Figure-14 : Les motifs de type C dans les graphes unitaires des composés (I), (III) et (V).	83
Figure-15 : Les motifs obtenus par la liaison N2H2...O5 dans les graphes unitaires des composés (III) et (IV).	83
Figure-16 : Le cycle $R_2^2(8)$ dans les structures (I) et (II).	84
Figure-17 : Le motif $C_2^2(12)$ dans le composé (I).	84
Figure-18 : Les motifs $C_2^2(11)$, $R_2^2(12)$ et $R_4^4(20)$.	85
Figure-19 : Le motif $C_2^2(8)$ de type anion- anion dans le composé (III).	86
Figure-20 : Le motif $C_2^2(6)$ de type anion-eau dans le composé (IV).	86

Liste des tableaux

Partie bibliographique	
Chapitre I: Les pyridines	
Tableau-1 : Paramètres de quelques structures contenant le noyau pyridinique.	17
Chapitre II : Les liaisons hydrogène.	
Tableau-1 : Electronégativités de Pauling des donneurs et accepteurs des LHs.	35
Tableau-2 : Les propriétés physico-chimiques des LHs faibles, modérées et fortes.	38
Tableau-3 : Graphe quantitatif du composé IMDA 1.	45
Partie expérimentale	
Chapitre I: Le composé DATCPPr Synthèse et étude structurale	
Tableau-1 : Distances et angles dans l'anion perchlorate dans quelques structures cristallines.	59
Tableau-2 : Les liaisons hydrogène de type O–H...O dans le composé DATCPPr.	62
Tableau-3 : Les liaisons hydrogène N–H...O dans le composé DATCPPr.	62
Tableau-4 : Les liaisons hydrogène C–H...O dans le composé DATCPPr.	63
Chapitre II : Étude comparative	
Tableau-1 : Quelques propriétés structurales des composés (I), (II), (III), (IV) et (V).	70
Tableau-2 : Les déviations maximales des atomes non hydrogène de l'anneau pyridinique par rapport à son plan moyen dans les cinq structures (I), (II), (III), (IV) et (V).	72
Tableau-3 : Angles entre le plan du noyau pyridinique et ceux des groupements -COO et -NH ₂ dans les structures (I), (II), (III), (IV) et (V).	72
Tableau-4 : Géométrie des différents anions.	74
Tableau-5 : Les liaisons hydrogène de type cation-cation dans les cinq structures étudiées.	79
Tableau-6 : Les liaisons hydrogène de type cation-anion dans les cinq structures étudiées.	80
Tableau-7 : Les liaisons hydrogène de type anion-anion dans la structure (III).	81
Tableau-8 : Les liaisons hydrogène de type cation-eau, anion-eau et eau-eau dans le composé (IV).	81
Tableau-9 : Les graphes unitaires des structures (I), (II), (III), (IV) et (V).	82
Tableau-10 : Exemples des graphes binaires des liaisons hydrogène dans les structures (II), (III), (IV) et (V).	85
Annexe	

Tableau-1 : Propriétés physiques de la pyridine.	91
Tableau-2 : Quelques dérivés de la pyridine.	91
Tableau-3 : Propriétés physiques de pyridine et de leurs dérivés d'alkyl -, et d'Alkynylpyridine.	93
Tableau-4 : Propriétés physiques des pyridines substituées.	94
Tableau-5 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.	95
Tableau-6 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.	95
Tableau-7 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes.	96
Tableau-8 : Distances interatomique (Å).	97
Tableau-9 : Angles de liaisons (°).	98
Tableau-10 : Angles de torsion(°).	99
Tableau-11 : Graphe des liaisons hydrogène dans le composé (II).	100
Tableau-12 : Longueurs des liaisons C-O du groupement carboxylique dans les cinq structures étudiées.	101
Tableau-13 : Les déviations des atomes non hydrogène de l'anneau pyridinique par rapport à son plan dans les cinq structures (I), (II), (III), (IV) et (V).	101
Tableau-14 : Graphe des liaisons hydrogène de la structure (I).	101
Tableau-15 : Graphe des liaisons hydrogène de la structure (III).	102
Tableau-16 : Graphe des liaisons hydrogène de la structure (V).	102
Tableau-17 : Graphe des liaisons hydrogène de la structure (IV).	103

Abréviations

LH : Liaison hydrogène.

ADN : Acide désoxyribonucléique.

LHs : Liaisons hydrogène.

D-H : Groupement donneur.

A : Groupement accepteur.

MHBs : Liaisons hydrogène métalliques.

E_{LH} : Energie de liaison hydrogène.

$\nu(D-H)$: Élongation de la liaison D-H.

IR : Spectroscopie infrarouge.

$\delta(D-H)$: Déplacement chimique.

RMN 1H : Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton.

RMN ^{13}C : Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13.

MNDO : Négligence modifiée de chevauchement différentiel.

IMDA : Acide iminodiacétique.

pK_a : Constante d'acidité.

DATCPPr : 2-amino-3-carboxypyridinium perchlorate.

R : Facteurs de fiabilité non pondéré.

R_w : Facteurs de fiabilité pondéré.

GOF, S : Facteur statistique de confiance.

Z : Nombre des unités par maille.

DRX : Diffraction des rayons X.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Partie bibliographique	
Chapitre I : les pyridines	
I- Introduction	6
I-1- Structures chimiques de la pyridine et ses dérivés	6
I-1-1- Chimie et propriétés physicochimiques de la pyridine	6
I-1-1-1- Chimie de la pyridine	6
I-1-1-2- Les propriétés physiques	8
I-1-2- Propriétés physicochimiques des dérivés de la pyridine	8
I-1-2-1- Quelques dérivés de la pyridine	8
I-1-2-2- Les propriétés physiques des dérivés de la pyridine	10
I-1-2-3- Les propriétés chimiques des dérivés de la pyridine	10
I-2- Réactivité des pyridines	10
I-2-1 Réactions aux atomes de l'anneau de la pyridine	11
I-2-1-1- Attaque électrophile sur l'atome de l'azote	11
I-2-2 Réactions des pyridines substituées	12
I-2-2-1- Les substituants azotés	12
I-2-2-2- Les substituants oxygénés	12
I-3- Utilisation des pyridines	13
I-3-1- Importance biologique	13
I-3-1-1- Activité antibactérienne	14
I-3-1-2- Activité pesticide	14
I-3-1-3- Activité anticancéreuse	14
I-3-1-4- Activité antituberculeuse	15
I-3-1-5- Activité herbicide	15
I-3-1-6- Activité antipaludique	15
I-3-1-7- Activité antivirale	16
I-4- Structures cristallines des dérivés pyridiniques	16
Références bibliographiques	20
Chapitre II : les liaisons hydrogène	
II- Introduction	26
II-1- Historique	27
II-2- Généralités	30
II-2-1- Nomenclature Basique des LHs	30
II-2-2- La nature de la liaison hydrogène	32
II-3- Classifications des LHs	33
II-3-1- La LH comme une interaction de proton partagé (Classification chimique)	33
II-3-1-1- LHs contenant des éléments du groupe principal (classe 1)	35
II-3-1-2- LHs contenant des centres métalliques (classe 2)	36
II-3-2- Classification des LHs par les propriétés physiques : LHs faibles, modérées et fortes	37
II-3-3- Une nouvelle classification de la liaison Hydrogène: la liaison hydrogène assistée par résonance (RAHB) (classe 3)	39
II-3-3-1- Coopérativité de la liaison σ	39

II-3-3-2- Coopérativité de la liaison π	39
II-3-3-3- L'effet anticoopérativité; LHs homodromiques et antidromiques	40
II-4- Développement des méthodes de caractérisation des LHs	41
II-5- La Théorie Des Graphes	44
II-5 -1- Construction d'un graphe quantitatif	44
II-5 -2 Graphe qualitatif	46
Références bibliographiques	48
Partie expérimentale	
Chapitre I : Le composé DATCPPr Synthèse et étude structurale	
I-Introduction	54
I-1-Etude du composé 2-amino-3-carboxypyridinium perchlorate :	54
I-1-1- Synthèse	54
I-1-2- Etude cristallographique	54
I-1-2-1- Enregistrement des intensités	55
I-1-2-2- Résolution et affinement de la structure	55
I-1-3- Description de la structure	55
I-1-4- Géométries et environnements des différentes entités	58
I-1-4-1- Les anions perchlorate	58
I-1-4-2- Les cations (A) et (B)	59
I-1-4-3- Les liaisons hydrogène	61
I-1-4-3-a- Les liaisons de type O-H...O	61
I-1-4-3-b- Les liaisons de type N-H...O	62
I-1-4-3-c- Les liaisons de type C-H...O	63
I-1-5- Graphe de modèle des liaisons hydrogène de la structure DATCPPr	63
I-1-5-1- Motifs de type D (chaîne finie)	64
I-1-5-2- Motifs de type C (chaîne infinie)	65
I-1-5-3- Motifs de type R (cycle)	66
Références bibliographiques	67
Chapitre II: Étude comparative	
II- Introduction	69
II-1- Unités asymétriques et mailles élémentaires	69
II-2- Géométries des entités organiques	70
II-3- Environnements des entités organiques (zwitterion et cations)	72
II-4- Géométries des entités anioniques	74
II-5- Les empilements dans les cinq structures	75
II-6- Réseau des liaisons hydrogène	78
II-6-1- Liaison de type cation-cation	78
II-6-2- Liaison de type cation-anion	79
II-6-3- Autres types de liaisons hydrogène	81
II-7- Les graphes des liaisons hydrogène	82
II-7-1- Graphe unitaire	82
II-7-2- Graphe binaire	83
Références bibliographiques	87
Conclusion	88
Annexe	90
Publication	104
Résumé	114

Introduction Générale :

Les sciences chimiques tiennent une place centrale dans notre vie et c'est par elles que passeront nombreuses solutions aux défis actuels, que ce soit dans les domaines de la santé, de l'alimentation, de l'énergie ou de l'environnement. Science de la création et de la transformation de la matière, la chimie offre un espace de choix à l'imagination. La synthèse de molécules originales et de matériaux nouveaux joue un rôle déterminant et moteur, avec bien souvent des retombées majeures dans les sciences du vivant ou en physique, disciplines avec lesquelles la chimie entretient des liens privilégiés. Les outils et méthodologies de synthèse en chimie n'ont cessé d'évoluer et, avec l'appui des méthodes théoriques, spectroscopiques et de diffractions les plus sophistiquées, ont permis des avancées spectaculaires.

La cristallographie au cours des soixante dernières années a permis à la chimie de construire ses concepts de base, la relation entre structure atomique, liaison chimique et propriétés. Cela est vrai dans le domaine de la chimie moléculaire, de la catalyse ou de la chimie biologique avec les concepts de type serrure-clé (substrat-molécule) pour identifier les sites réactifs comme dans celui de la chimie du solide où l'on sait bien qu'une modification structurale, même modeste, peut changer du tout au tout l'ensemble des propriétés d'un corps. Diffraction des rayons X, diffraction des neutrons et, depuis une vingtaine d'années, rayonnement synchrotron, microscopie électronique à haute résolution toutes ces techniques ont permis de suivre, souvent directement, les ordonnancements atomiques.

Les matériaux hybrides couvrent une large gamme de composés dont les applications potentielles peuvent être très diverses (catalyse, magnétisme, optique...) [1,2]. En effet, ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir combiner les propriétés provenant du composé organique et du composé inorganique, tout en laissant espérer une synergie entre ces deux propriétés. Les composés hybrides sont classés en deux catégories dont la première correspond à des systèmes hybrides dans lesquels les composantes organique et minérale interagissent par des liaisons faibles telles que les liaisons hydrogènes [3]. Ces dernières font l'objet de plusieurs études qui visent à élucider leur influence sur l'architecture du cristal et sur ses propriétés [4].

Les hétérocycles azotés tels que la pyridine et ses dérivés, dotés d'un grand nombre de potentiels donneur et accepteur d'hydrogène, sont des unités intéressantes dans la construction de nouveaux édifices cristallins stabilisés essentiellement par des liaisons hydrogènes.

Cette étude concerne un nouveau composé hybride, le 2-amino-3-carboxypyridinium perchlorate [5], dont la structure cristalline est gouvernée par des liaisons hydrogènes établies

entre les différentes entités organique et inorganique. Également, elle aborde, par comparaison entre cette structure et des structures homologues, l'effet de la substitution anionique sur l'architecture de ce type de composés. Cette structure originale a été déterminée en utilisant la diffraction des rayons X sur monocristal et la description de son réseau de liaisons hydrogènes établie grâce à la théorie des graphes [6-7].

Ce mémoire comprend deux parties :

- ✓ Une partie bibliographique consacrée à quelques généralités sur les composés pyridiniques, les liaisons hydrogènes et la théorie des graphes.
- ✓ Une partie expérimentale destinée d'une part à la synthèse et à l'étude structurale du composé 2-amino-nicotinium perchlorate, et d'autre part à une étude comparative entre la structure de l'acide 2-amino-nicotinique [8] et celles des composés hybrides obtenus par réaction de cet acide avec différents acides minéraux (perchlorique, sulfurique, phosphorique et nitrique).

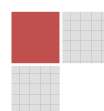
Références bibliographiques

- [1] C. L. Hill. Chem. Rev. **1998**, **98**, P: 1–2.
- [2] C. R. Kagan, D. B. Mitzi & C. D. Dimitrakopoulos. Science, **1999**, **286**, P: 945–947.
- [3] P. Gomez-Romero & C. Sanchez. “*Functional Hybrid Inorganic-Organic Materials*”, Eds, Wiley-VCH, **2004**.
- [4] G. R. Desiraju. “Crystal Design: Structure and Function. In Perspectives in Supramolecular Chemistry”. Eds, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, **2003**, Vol. **7**.
- [5] F. Berrah, S. Bouacida, H. Anana & T. Roisnel. Acta Cryst. **2012**, **E68**, P: o1601–o1602.
- [6] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, Graph set analysis of Hydrogen Bond patterns. Some mathematical concepts. Techn. Univ. Munchen, Fak, f, Math, **1999**, P: 1-31.
- [7] M.C. Etter, J.C. MacDonald & J. Bernstein. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. Acta Crystallogr, **1990**, **B46**, P: 256–262.
- [8] A. J. Dobson & R. E. Gerkin. 2-Aminonicotinic Acid. Acta Cryst. **1997**, **C53**, P: 1427-1429.

Partie

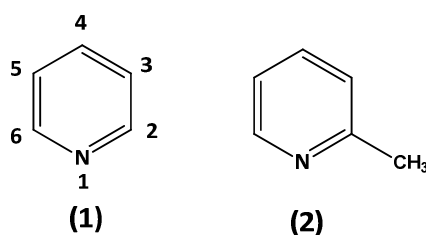
bibliographique

Chapitre I: les pyridines



I- Introduction :

La pyridine (1) a été synthétisée la première fois en 1876 à partir de l'acétylène et le cyanure d'hydrogène. Cependant, le α -picholine (2) était le premier composé de pyridine rapporté pour être isolé en forme pure, c'était le besoin du marché en ce dérivé qui a motivé le développement des processus synthétiques des pyridines pendant les années 40, de préférence à leur isolement dans des sources d'houille de goudron. Le principe de la plupart des synthèses commerciales de pyridine peut être trouvé dans les premiers travaux de Chichibabin. Il y a peu de processus commerciaux sélectifs pour la pyridine et ses dérivés, et presque tous les processus de fabrication produisent la pyridine avec une série de pyridines alkylées en admixtion [1].



I-1- Structures chimiques de la pyridine et ses dérivés :

I-1-1- Chimie et propriétés physicochimiques de la pyridine :

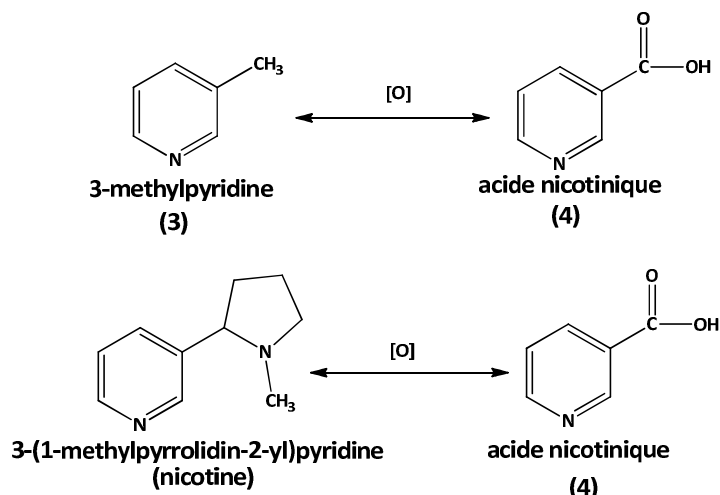
I-1-1-1- Chimie de la pyridine :

Les composés de la pyridine sont caractérisés par la présence d'un anneau hétérocyclique à six-chaînon, se composant de cinq atomes de carbone et d'un atome d'azote. Les valences de carbone non prises en formant l'anneau sont satisfaites par des atomes d'hydrogène. L'arrangement des atomes est semblable au benzène sauf qu'un des ensembles de carbone-hydrogène de l'anneau benzénique a été remplacé par un atome d'azote.

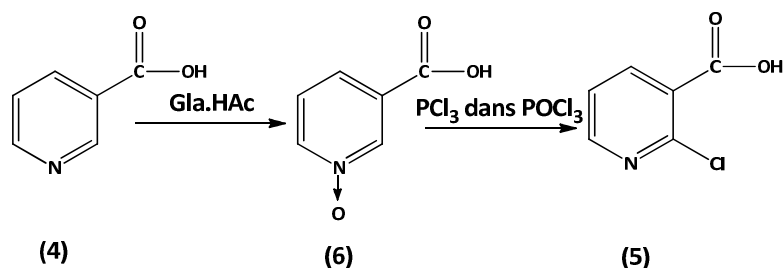
Les substituants sont indiqués par une numérotation de 1 à 6 (1), ou par des lettres grecques, α , β ou γ . Les symboles grecs se rapportent à la position du substituant relativement à l'atome d'azote de l'anneau. Toutefois, ces symboles grecs sont généralement utilisés pour les benzènes di-substitués et non pas pour les composés de la pyridine.

La chimie des pyridines est sensiblement différente de celle des benzoides, où les pyridines subissent quelques types de réactions que seules les benzoides forts subissent, et ne subissent pas quelques réactions faciles avec les benzoides, tels que l'alkylation de Friedel-Crafts et l'acylation. Par exemple, l'oxydation du β -picholine (3) (Weidel, 1879) avec le permanganate de potassium donne l'acide nicotinique (4) (aussi appelée niacine, et qui est une forme de la vitamine B) [1]. Ce dernier a été obtenu la première fois en 1867 en Allemagne par

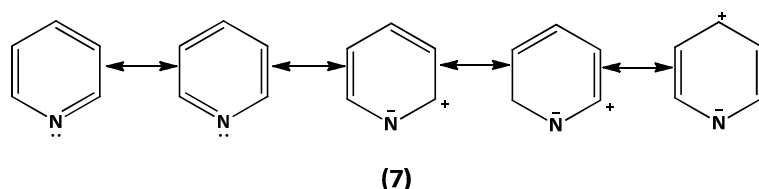
C-Hubber de l'oxydation de 3-méthylpyridine (3) avec du dichromate de potassium. Cet acide est préparé également par oxydation de pyridine substituée, par carboxylation de pyridine, par condensation d'aldéhyde et d'ammoniaque suivie d'oxydation et par synthèse complexe en utilisant le *p*-xylène, le sulfate d'ammonium et le sulfure d'ammonium [1].



L'acide 2-Chloronicotinique (5) a été préparé à partir de l'acide nicotine N-oxyde (6), lui-même préparé à partir de l'acide nicotinique par plusieurs investigateurs [1].



Selon la théorie de résonance, la structure de valence de la pyridine peut être représentée comme hybride de cinq structures canoniques (7).



L'atome électronégatif d'azote dans (7) devrait être inductivement polarisé par des liaisons σ ce qui laisse prévoir que l'anneau de pyridine est dans certaine ampleur similaire au nitrobenzène ; il est moins susceptible à l'attaque électrophile au carbone que le benzène, et quand la substitution électrophile a lieu, celle-ci aurait lieu plus aisément à C-3 et à C-5 qu'aux

autres atomes de carbone. D'autre part, on prévoit que la substitution nucléophile sur l'anneau pyridinique se fait aisément sur les atomes C-2 et à C-4, avec un ordre de réactivité $2 > 4 > 3$ [1].

I-1-1-2- Les propriétés physiques :

Beaucoup de propriétés physiques de la pyridine sont différentes de ceux du benzène. Par exemple, la pyridine a un point d'ébullition plus haut que le benzène (115.3 °C contre 80°C), et contrairement au benzène, elle est miscible dans l'eau dans toutes les proportions aux températures ambiantes. Le moment dipolaire de la pyridine assez élevé relativement à celui du benzène, est responsable en grande partie de son point d'ébullition et de sa solubilité élevés. Le benzène et la pyridine sont des composés aromatiques ayant des énergies de résonance semblables, et tous les deux sont miscibles dans la plupart des solvants organiques. La pyridine est une base organique faible ($pK_a = 5.22$) par rapport aux amines aliphatiques et tertiaires ; elle est donneur de paire d'électrons et accepteur de proton, tandis que le benzène a peu de tendance de donner des paires d'électron ou d'accepter des protons. Le tableau-1 (annexe) énumère quelques propriétés physiques de la pyridine [2].

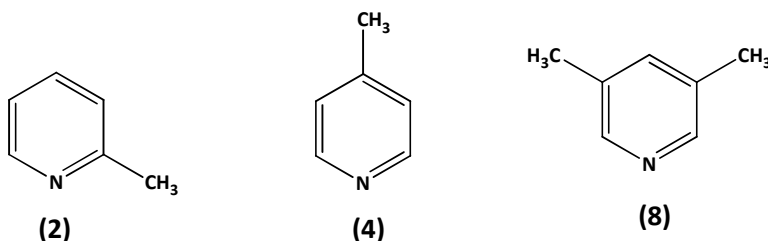
I-1-2- Propriétés physicochimiques des dérivés de la pyridine :

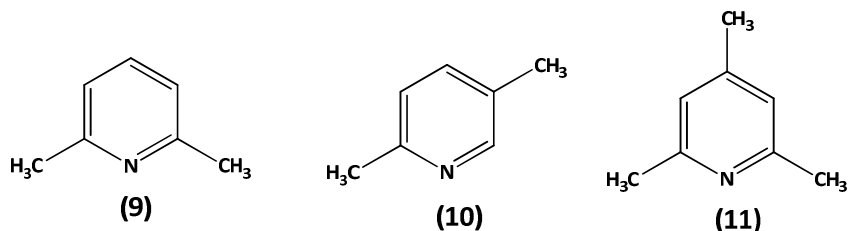
I-1-2-1- Quelques dérivés de la pyridine :

Plusieurs dérivés de la pyridine sont synthétisés après leur découverte aux années 70, quelques uns sont classés dans le tableau-2 (annexe)[2].

➤ Les alkyropyridines :

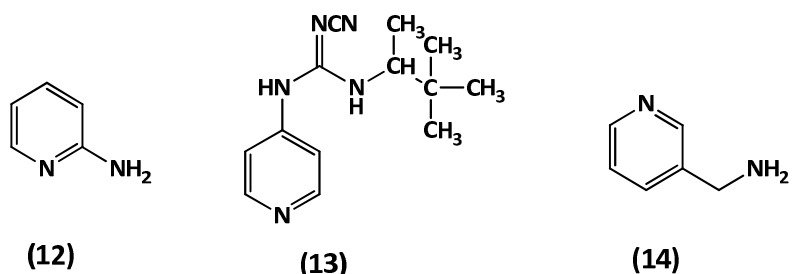
Ce sont le α -picholine (2), le β -picholine (3), le γ -picholine (4), le 2,6-lutidine (8), le 3,5-lutidine (9), le 5-éthyl-2-méthylpyridine (10), et le 2,4,6-collidine (11).





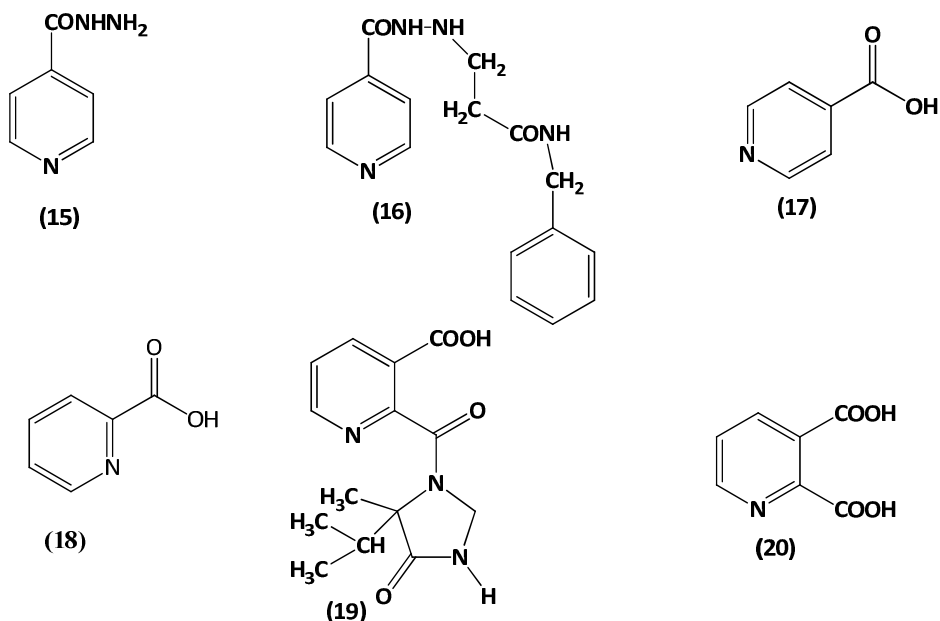
➤ **Les aminopyridines et les aminoalkylpyridines :**

Les aminopyridines et les aminoalkylpyridines sont des intermédiaires principaux pour la synthèse des produits de base de plusieurs fabrications comme on le verra dans la troisième partie de ce chapitre (utilisations des pyridines). Parmi ces composés, on cite : 2-Aminopyridine (12), pinacidil (13) et 3-picolylamine (14) [2].



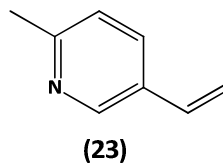
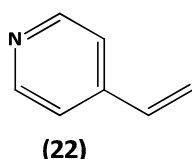
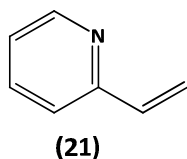
➤ **Les pyridines carbonitrures, les pyridines carboxamides, et les acides carboxyliques des pyridines :**

On trouve par exemple la niacine (4), l'isoniazide ou la vitamine B3 (15) [2], le nialamide (16), l'acide isonicotinique (4-carboxypyridine) (17), l'acide picholinique (2-carboxypyridine) (18), l'acide quinoléique (19) et l'imazapyrine (20).



➤ **Les vinylpyridines :**

Par exemple le 2-Vinylpyridine (21), le 4-Vinylpyridine (22) et le 2-Méthyl-5-vinylpyridine (23).



I-1-2-2- Les propriétés physiques des dérivés de la pyridine :

Les tableaux 3 et 4 (annexe) présentent quelques propriétés physiques de quelques dérivés de la pyridine [2].

I-1-2-3- Les propriétés chimiques des dérivés de la pyridine :

La réactivité chimique des pyridines est fonction de plusieurs facteurs qui sont l'aromaticité de l'anneau pyridinique, la présence d'un atome d'azote, le caractère π déficient de l'anneau, le grand moment dipolaire permanent, la polarisabilité facile des électrons π , l'activation des groupes fonctionnels attachés à l'anneau, et la présence des centres déficients en électrons (atome de carbone en positions α et γ).

I-2- Réactivité des pyridines :

Les réactions de substitution des pyridines continuent à attirer une attention considérable grâce au rôle important que jouent ces composés dans la préparation des composés biologiquement actifs et des nouveaux matériaux. En général, les dérivés de la pyridine sont thermiquement et photo-chimiquement stables, mais ils peuvent être attaqués par des électrophiles sur l'azote de l'anneau pyridinique et sur certains atomes de carbone. Les nucléophiles forts peuvent également réagir, généralement aux atomes de carbone α ou β de cet anneau. Des modèles générales de la réactivité pour l'attaque électrophile et nucléophile sont décrits dans les Figures 1 et 2 [3].

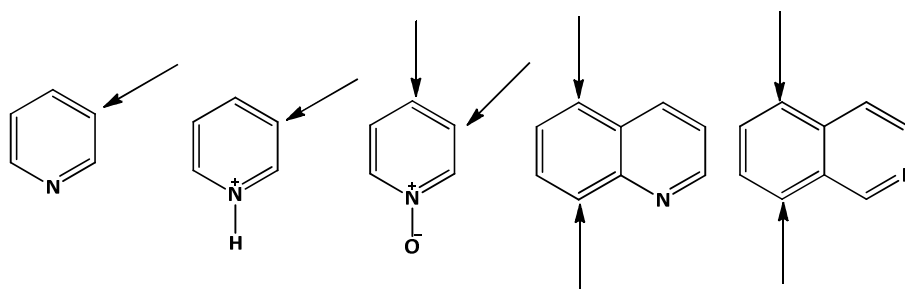


Figure 1 : Modèle générale de la substitution électrophile des pyridines [3].

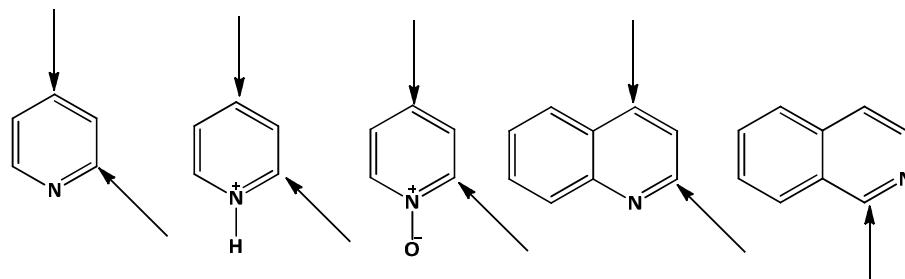


Figure 2 : Modèle générale de la substitution nucléophile des pyridines [3].

Les pyridines subissent des réactions de substitution radicalaires préférentiellement à la position 2. Les rendements et la régiosélectivité sont généralement plus élevés si la réaction est effectuée dans un milieu acide. La présence d'un substituant électro-donneur fort (OH ou NR₂) sur l'anneau de la pyridine peut changer le modèle de réactivité de la substitution électrophile et radicalaire.

La chimie ou la réactivité des pyridines peut être divisée en deux catégories : réactions aux centres atomiques de l'anneau de la pyridine, et réactions aux substituants attachés aux centres atomiques de cet anneau [2].

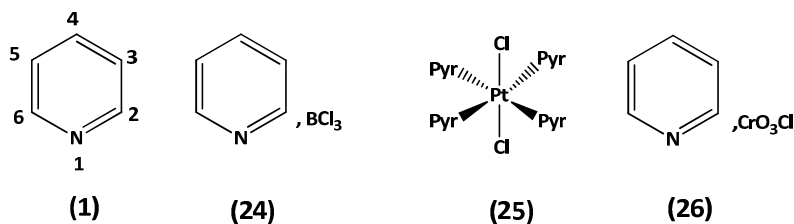
I-2-1 Réactions aux atomes de l'anneau de la pyridine :

Les centres atomiques de l'anneau de la pyridine peuvent subir une attaque par des électrophiles, soit d'une façon facile sur l'atome d'azote ou moins facile aux atomes de carbone. L'attaque nucléophile est également possible aux carbones ou aux hydrogènes de l'anneau [2].

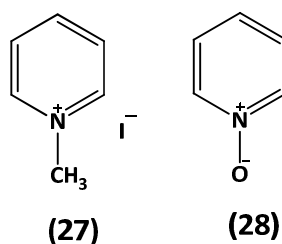
I-2-1-1- Attaque électrophile sur l'atome de l'azote :

La seule paire d'électron libre sur la pyridine (1) réagit avec des électrophiles dans des conditions modérées, avec des acides protoniques pour donner des sels simples, avec des acides de Lewis pour former des composés de coordination comme le composé (24), et avec des métaux de transition pour former des complexes comme le composé (25). Le complexe de

l'ion pyridinium chlorochromate (26) est un oxydant approprié à la conversion des alcools par des composés carbonyliques [2].



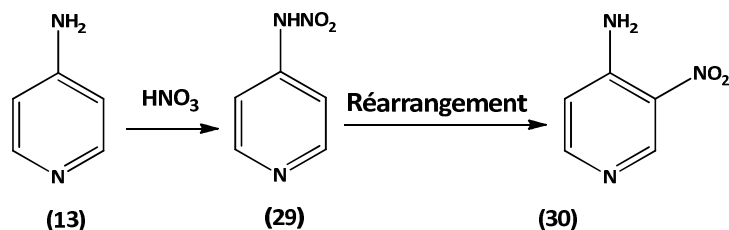
Les composés halogénés, les halogénures d'alkyles et les alcènes activés donnent les sels quaternaires de pyridinium, comme le composé (27). Leur oxydation avec des peracides donne les pyridines N-oxydes, tels que la pyridine N-oxyde (28), elle-même utile pour d'autres transformations synthétiques [4].



I-2-2 Réactions des pyridines substituées :

I-2-2-1- Les substituants azotés :

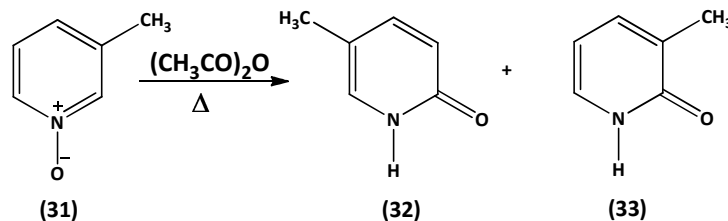
On donne comme exemple le 4-aminopyridine (13) et le 2-aminopyridine (12) qui réagissent avec l'acide nitrique froid pour donner les nitramines correspondantes. Par chauffage, ces nitramines se réarrangent intramoléculairement en nitroaminopyridines ayant principalement le groupe nitro à côté du groupe amino [2]. Pour le 4-Aminopyridine (13) les produits intermédiaires sont le 4-nitraminopyridine (29) et le 4-amino-3-nitropyridine (30).



I-2-2-2- Les substituants oxygénés :

La fonction N-oxyde a prouvé son utilité pour l'activation de l'anneau de la pyridine. Cependant, des N-oxydes de pyridine n'ont pas été appliqués largement dans l'industrie, parce qu'ils impliquent des réactions donnant des produits invariables au moins quelques sous-produits isomériques, ce qui augmente le coût de purification de l'isomère désiré.

Fréquemment, l'attaque qui se fait d'abord au substituant oxygénés, est suivie par un réarrangement dans l'anneau. Par exemple, le 3-picholine N-oxyde (31) réagit avec de l'anhydride acétique pour donner un mélange de deux produits de pyridone, avec des quantités égaux, qui sont le 5-méthyl-2-pyridone (32) et le 3-méthyl-2-pyridone (33) [2].



I-3- Utilisation des pyridines :

Depuis le vingtième siècle, les dérivés de la pyridine ont été commercialement importants, cette importance est devenue plus évidente pendant et après la deuxième guerre mondiale. Plusieurs dérivés pyridiniques d'intérêt commercial trouvent de l'application dans des secteurs du marché où la bioactivité est importante, comme dans les médicaments et dans les produits agricoles tels que les herbicides, les insecticides, les fongicides et les régulateurs de croissance des plantes. Aussi, les pyridines ont de réelles applications significatives en dehors du royaume des ingrédients bioactifs, par exemple, des polymères faits à partir des monomères contenant la pyridine sont généralement vendus sur la base de leurs propriétés physiques et leurs applications uniques, plutôt que pour n'importe quelle bioactivité. Les pyridines peuvent être classifiées comme produits chimiques de spécialité en raison de leur volume de ventes relativement restreint. Elles sont vendues dans le marché en tant qu'intermédiaires chimiques employés pour fabriquer les produits de consommation finals.

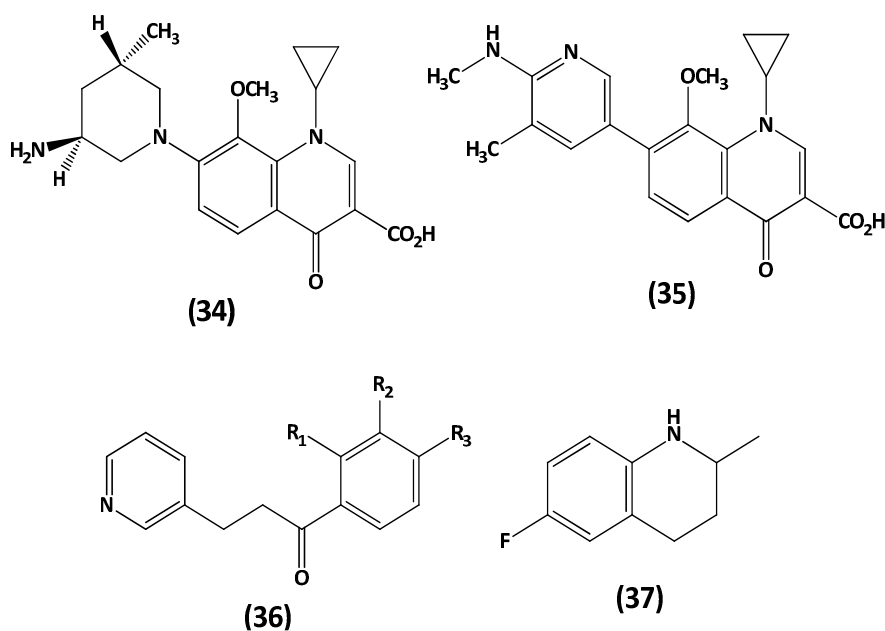
Les composés commerciaux importants d'alkylpyridines sont les composés (2), (3), (4), (8), (9), (10) et (11). En général, les alkylpyridines servent de précurseurs de beaucoup d'autres pyridines substituées utilisées dans le commerce [2].

I-3-1- Importance biologique :

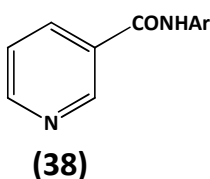
Les dérivés de la pyridine ont montrés de divers types d'activité biologiques à savoir antimicrobien, antibactérien, antimycobactérie, analgésique, antagonistes, antiparkinsonien, d'anticonvulsant, antitumoral, cytotoxiques, antimalariques, antidiabétiques, pesticides, inhibiteurs et récepteur [1-2], ils ont utilisés aussi comme des additifs dans les nourritures [5].

I-3-1-1- Activité antibactérienne :

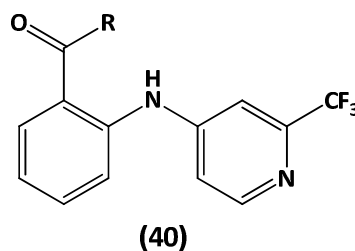
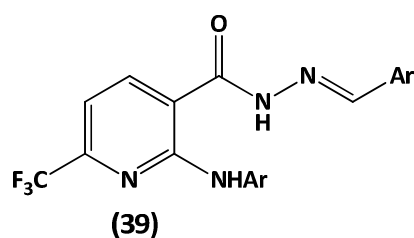
Le nemonoxacine ou l'acide 7-[(3S,5S)-3-amino-5-méthylpipéridin-1-yl]-1-cyclopropyl-8-méthoxy-4-oxo-1,4-dihydroquinoléine-3-carboxylique (34) et l'ozenoxacine ou l'acide 1-cyclopropyl-8-méthyl-7-[5-méthyl-6-(méthylamino)pyridin-3-yl]-4-oxo-1,4-dihydroquinoléine-3-carboxylique (35) ont une activité antibactérienne [6]. C'est aussi le cas du 3-aryl-5-(pyridin-3-yl)-4,5-dihydropyrazole-1-carbothioamide (36) (Shekarchia et al) [1] et du 6-fluoro-2-méthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline (37) qui est un intermédiaire pour la préparation de l'agent antibactérien (S)-flumequine [7].

**I-3-1-2- Activité pesticide :**

Divers nicotinamides substitués (38) sont employés comme fongicides [8-9], pesticides [1, 10-14] ou pour le traitement du hyperplasia prostatique bénin [15].

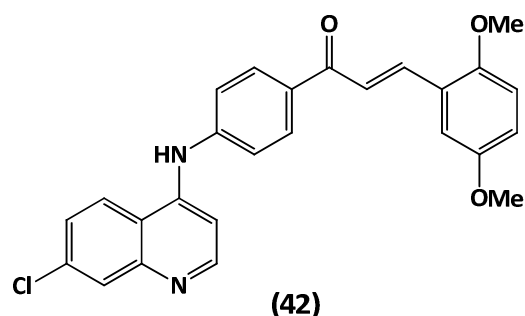
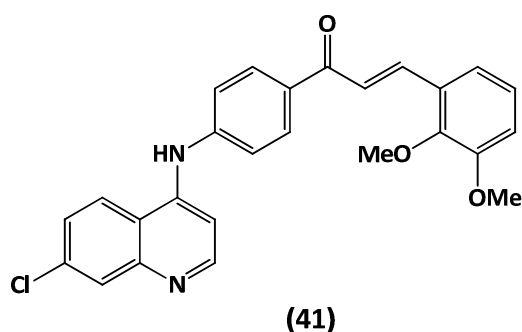
**I-3-1-3- Activité anticancéreuse :**

Quelques traitements du cancer contiennent des dérivés pyridiniques comme par exemple le 2-Arylamino-6-trifluorométhyl-3-(hydrazonocarbonyl) pyridines (39) (Onnis et al) et le N-(2-(trifluorométhyl) pyridin-4-yl) anthranilique (40) (Cocco et al) [1].



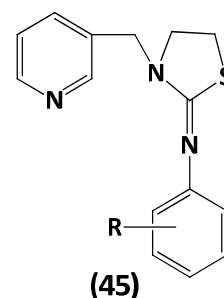
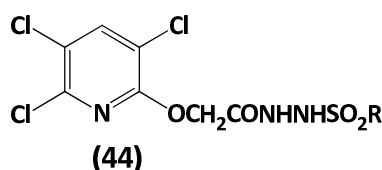
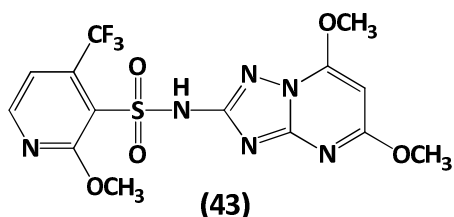
I-3-1-4- Activité antituberculeuse :

C'est le cas des composés (E)-1-(4-((7-chloroquinolin-4-yl)amino)phenyl)-3-(2,3-diméthoxyphenyl)prop-2-en-1-one (41) et (E)-1-(4-((7-chloroquinolin-4-yl)amino)phenyl)-3-(2,5-diméthoxyphenyl)prop-2-en-1-one (42) [16].



I-3-1-5- Activité herbicide :

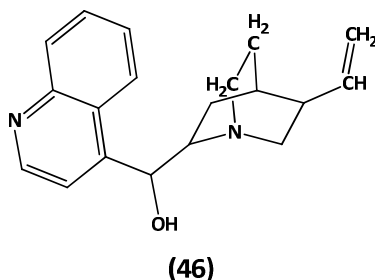
Une autre classe des pyridines qui a une importance biologique, est celle des herbicides. C'est le cas à titre d'exemple du pyroxsulam sulfonamide ou le N-(5,7-diméthoxy-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-2-yl)-2-méthoxy-4-(trifluorométhyl)pyridine-3-sulfon-amide (43) [17], le 3,5,6-trichloropyridine (44) (Chavan et al.) [1] et le 3-pyridylméthyl-2-phenyliminothiazolidine (45) (Li et al.) [1].



I-3-1-6- Activité antipaludique :

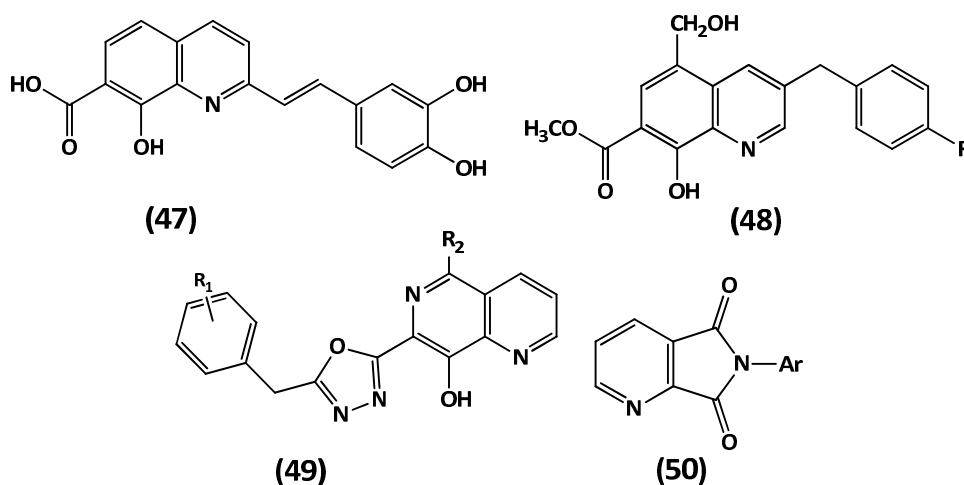
Les dérivés quinoléiques tels que la quinine ou le Vinyle-1-quinuclidyl-2-méthoxy-6-quinolyl-4-carbinol (46), sont des antipaludiques « antimalarial » naturels qui exercent une action schizonticide sanguine rapide sur les différentes espèces plasmodiales (Plasmodium

falciparum et Plasmodium vivax sont les parasites les plus meurtriers de la malaria humaine.) [18].



I-3-1-7- Activité antivirale :

Depuis l'apparition du SIDA associé au HIV (human immunodeficiency virus), la découverte de nouveaux composés antiviraux est devenue une priorité pour la recherche. Dans ce cadre, il a été prouvé que quelques dérivés pyridiniques possèdent une bonne capacité d'inhiber la réplication du virus de sida (HIV-1) dans les cellules infectées chroniquement. C'est l'exemple de quelques dérivés du 8-Hydroxyquinoline (47, 48 et 49) [17] et les dérivés du pyrrolo[3,4-b]pyridine (50) [1, 19-23].

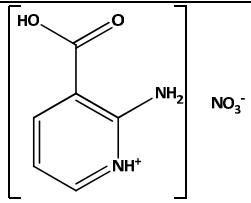
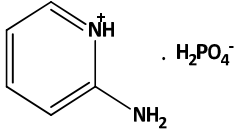
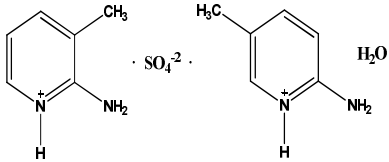
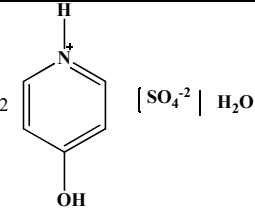
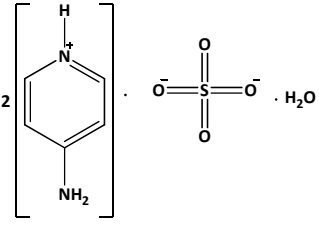
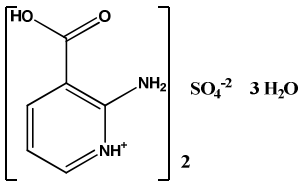


I-4- Structures cristallines des dérivés pyridiniques :

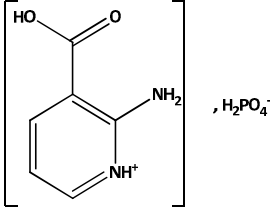
Une recherche bibliographique sur les structures cristallines des composés hybrides à base des pyridines a mis en évidence l'existence de plusieurs composés sous forme de sels d'acides minéraux type nitrate [24], phosphate [25], sulfate [26-29], perchlorate [30-33], chlorure [34-39], iodure [40], et sélénate [41-42]; aussi les structures de plusieurs complexes de métaux ont été déterminées, notamment ceux à base de cuivre [43-46], de chrome [47-38], de nickel [49] et d'argent [50].

Le tableau suivant donne les paramètres de maille de quelques structures contenant le noyau pyridinique.

Tableau-1 : Paramètres de quelques structures contenant le noyau pyridinique.

Structure	Paramètres de maille	Schéma	Groupe d'espace	Z
2-Amino-3-carboxypyridinium nitrate [24].	$a = b = 16.12 (2) \text{ \AA}$ $c = 12.446 (3) \text{ \AA}$		$I4_1cd$	16
2-aminopyridinium dihydrogenphosphate [25].	$a = 9.0502 (12) \text{ \AA}$ $b = 4.5260 (3) \text{ \AA}$ $c = 9.9697 (11) \text{ \AA}$ $\beta = 98.576 (4)$		$P2_1$	2
2-Amino-3-methylpyridinium 2-amino-5-methylpyridinium sulfate monohydrate [26].	$a = 8.4071 (7) \text{ \AA}$ $b = 20.7654 (17) \text{ \AA}$ $c = 9.3369 (8) \text{ \AA}$ $\beta = 103.983 (1)^\circ$		$P2_1 \setminus c$	4
Bis(4-hydroxypyridinium) sulfate Monohydrate [27].	$a = 7.1404 (2) \text{ \AA}$ $b = 19.9797 (5) \text{ \AA}$ $c = 9.5148 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 102.557 (1)^\circ$		$P2_1 \setminus n$	4
Bis(4-aminopyridinium) sulfate monohydrate [28].	$a = 6.4434 (1) \text{ \AA}$ $b = 8.4153 (1) \text{ \AA}$ $c = 12.4488 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.365 (1)^\circ$ $\beta = 97.534 (1)^\circ$ $\gamma = 95.387 (1)^\circ$		$P-1$	2
Bis(2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate [29].	$a = 6.5372 (5) \text{ \AA}$ $b = 12.3141 (10) \text{ \AA}$ $c = 23.0274 (19) \text{ \AA}$		$P2_1 2_1 2_1$	4

2-Amino-3-carboxypyridinium chloride [34].	$a = 7.8949 (4) \text{ \AA}$ $b = 9.1639 (5) \text{ \AA}$ $c = 11.0285 (6) \text{ \AA}$ $\alpha = 81.392 (4)^\circ$ $\beta = 81.276 (3)^\circ$ $\gamma = 81.682 (4)^\circ$		P-1	4
2-Amino-5-nitropyridinium hydrogen Selenate [41].	$a = 9.092 (3) \text{ \AA}$ $b = 13.416 (2) \text{ \AA}$ $c = 30.149 (4) \text{ \AA}$		Pbca	16
2-Amino-3-nitropyridinium hydrogen Selenate [42].	$a = 9.090 (3) \text{ \AA}$ $b = 20.130 (2) \text{ \AA}$ $c = 10.434 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 104.84 (2)^\circ$		$P2_1 \setminus c$	8
2-Amino-3-nitropyridinium perchlorate [51].	$a = 5.888 (2) \text{ \AA}$ $b = 18.342 (6) \text{ \AA}$ $c = 9.170 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 116.61 (3)$		$P2_1 \setminus c$	4
2-Amino-5-cyanopyridinium chloride [52].	$a = 4.0937 (8) \text{ \AA}$ $b = 11.856 (2) \text{ \AA}$ $c = 14.842 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 94.95 (3)^\circ$		$P2_1 \setminus c$	4
4-Acetylpyridinium perchlorate [53].	$a = 5.4657 (11) \text{ \AA}$ $b = 12.621 (3) \text{ \AA}$ $c = 13.490 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 97.88 (3)^\circ$		$P2_1 \setminus c$	4
4-Amino-3-ammoniopyridinium dichloride [54].	$a = 8.362 (2) \text{ \AA}$ $b = 7.3218 (19) \text{ \AA}$ $c = 13.239 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 92.065 (4)^\circ$		$P2_1 \setminus c$	4

2-amino-3-carboxypyridinium dihydrogene phosphate [55].	a=12.877 (3) Å b =4.658 (3) Å c=15.978 (2) Å $\beta = 99.43(3)^\circ$		P 2 ₁ /n	4
---	--	--	---------------------	---

Références bibliographiques

- [1] http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/3034/8/08_chapter_1.pdf
- [2] Krik-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, Pyridine and pyridine derivatives, 4nd Ed., Wiley Inter science Publication, John Wiley & sons. **1968, 20**, P: 1-33.
- [3] D. L. Comins, S. O'Connor, R. S. Al-awar, 6.02 Pyridines and Their Benzo Derivatives: Reactivity at the Ring, Elsevier Ltd, **2008**, P: 1-51.
- [4] R. A. Abramovitch and E. M. Smith, in R. A. Abramovitch, ed., Pyridine and Its Derivatives, Suppl. Part 2, Vol. 14, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1974**, P: 1.
- [5] F. Aguilar, H. Nybro Autrup, S. Barlow, L. Castle, R. Crebelli, W. Dekant, K. -H. Engel, N. Gontard, D. M. Gott, S. Grilli, R. Gürtler, J. C. Larsen, C. Leclercq, J.-Ch. Leblanc, F. Xavier Malcata, W. Mennes, M. R. Milana, I. Pratt, I. M. Catharina Maria Rietjens, P. P. Tobback & F. Toldrá, Pyridine, pyrrole, indole and quinoline derivatives from chemical group 28, Flavouring Group Evaluation 24, Revision 1, Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in contact with Food (AFC), The EFSA Journal. **2008, 792**, P: 1-63.
- [6] International Nonproprietary Names for Pharmaceutical Substances (INN); WHO Drug Information. INN: List 96. **2006**, Vol. **20**, No. 4, P: 284-288; 290; 292-293; 297.
- [7] W. Tianli. Highly Enantioselective Hydrogenation of Quinolines Using Phosphine-Free Chiral Cationic Ruthenium Catalysts: Scope, Mechanism, and Origin of Enantioselectivity; J. Am. Chem. Soc. **2011, 133**, P: 9878–9891.
- [8] T. D Neubert, D. W Piotrowski & M. P Walker. Preparation of pyridinyl amides and imides for use as fungicides. PCT Int. Appl. **2002**, P: 105.
- [9] M. Taniguchi, K. Imamura, O. Hannaka & K. Inuma. Preparation of 3-hydroxypicolinic acid amides and 2-hydroxynicotinic acid amides as fungicides. Jpn. Kokai Tokkyo Koho; ChemInform Abstract, **1999, 131**, P: 157713.
- [10] P. P Kornuta, Y. G Shermolovich, U. Doeller, O. Ort, W. Schaper, D. Jans, U. Sanft, M.T Thoenessen, M. Beckmann, J. M Waibel & S. Pazenok,. Preparation of pyridinyl acylsulfonides as insecticides, acaricides and nematocides. PCT Int. Appl. ChemInform Abstract, **2001, 135**, P: 272885.
- [11] P. Maienfisch & S. Farooq. Preparation of trifluoromethyl pyri(mi)dine carboxamides as pesticides. PCT Int. Appl. ChemInform Abstract, **2001, 134**, P: 147503.
- [12] E. R. F. Gesing, K. H. Mueller, E. Kysela, M. W Drewes, P. Dahmen, D. Feucht & R. Pontzen. Preparation of Nphenylnicotinamides for use as herbicides. PCT Int. Appl. ChemInform Abstract, **2001, 134**, P: 266207.

- [13] K. H. Linker, K. H. Mueller, M. W. Drewes, D. Feucht, R. Pontzen & I. Wetcholowsky. Preparation of N-pyrazolyl phenoxynicotinic acid (thio) amides as herbicides. Ger. Offen. ChemInform Abstract, **2000**, **132**, P: 347567.
- [14] K. Sugihara, A. Shudo, Tsuchiya S. Preparation of pyridine carbonyl amidines as pesticides. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. ChemInform Abstract, **1999**, **131**, P: 73560.
- [15] G. H. Kuo, W. V. Murray & C. P. Prouty. Preparation of N-pyridinyl carbonyl aminoalkyl-N'-aryl piperazines for treatment of benign prostatic hyperplasia. PCT Int. Appl. ChemInform Abstract, **1999**, **131**, P: 184970.
- [16] M. Sharma, V. Chaturvedi, Y.K. Manju, S. Bhatnagar, K. Srivastava, S.K. Puri & P.M.S. Chauhan. Substituted Quinoliny Chalcones and Quinoliny Pyrimidines as A New Class of Anti-infective Agents, European Journal of Medicinal Chemistry, **2009**, **Vol.44**, No.5, P: 2081-2091.
- [17] T. Adiaratou ; thèse doctoral : étude de la phytochimie et de l'activité antipaludique de *alchornea cordifolia* schmach. (euphorbiaceae); universite de Bamako année universitaire : **2001-2002**, p: 7-8, 10-13.
- [18] Ph. Cotelle. Patented HIV-1 Integrase Inhibitors (1998-2005); Recent Patents on Anti-Infective Drug Discovery, **2006**, **1**, P: 1-15.
- [19] L. J. Rashan, B. A. Ahmed, S. H. Hussein, R. AL-Khayat & L. Al-Omar. Synthesis and antiviral evaluation of 6-p-ethylphenyl-5Hpyrrolo [3,4-b]pyridine-5,7-dione. Il Farmaco, **1989**, **44**, P: 893-896.
- [20] T. A. Mohamed, M. M. Kandeel, I. M. A. Awad & M. S. K. Youssef. Synthesis of some new N-substituted quinolimides with antibacterial activities. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, **1991**, **56**, P: 2999-3005.
- [21] C. T. M. Bacha, I. P. Ferreira, P. Loiseau, E. S. Elfrides, Schapoval & E. S. Elfrides. Nouveaux n-arilpyridinecarboximides-2,3: étude chimique et pharmacologique. Pharmaceutica Acta Helvetia, **1987**, **62**, P: 292-297.
- [22] V. Bailleux, I. Valle, J. Nuyts & J. Vamecq. Synthesis and anticonvulsant activity of two N-(2,6-dimethylphenyl)pyridinedicarboximides. Biomedicine & Pharmacotherapy, **1995**, **49**, P: 75-78.
- [23] Y. A. Amma, Y. A. Mohamed, A. M. Sh El-Sharief , M. S. A. El-Gaby & S. Y. Abbas; Reactivity of 2,3-Pyridine Dicarboxylic Anhydride Towards some Nitrogen Nucleophilic Reagents: Synthesis and Antimicrobial Evaluation of some Pyridine Carboxamide and Pyrrolo[3,4-B]Pyridine-5,7-Dione Derivatives; Chemical Sciences Journal, **2011**, CSJ-16, P: 1-11.

- [24] F. Berrah, S. Bouacidab & T. Roisnel, 2-Amino-3-carboxypyridinium nitrate, *Acta Cryst.* **2011**, **E67**, P: o2057–o2058.
- [25] D. Selcuk, T. Y. Veysel & T. A. H. William, A second polymorph of 2-aminopyridinium dihydrogenphosphate, *International Union of Crystallography, Acta Cryst.* **2005**, **C61**, P: o565–o567.
- [26] G. Jiang, C. Gang, N. Shi-Feng, Y. -Y. Zhang & W. Hai-Bin. 2-Amino-3-methylpyridinium 2-amino-5-methylpyridinium sulfate monohydrate, *Acta Cryst.* **2009**, **E65**, P: o3183.
- [27] X. Ying-Ming, G. Shan & W. N. Seik. Bis(4-hydroxypyridinium) sulfate monohydrate, *Acta Cryst.* **2009**, **E65**, P: o3146.
- [28] C. K. Quah, H.-K. Fun, A. M. Isloorb & I. Nishitha. Bis(4-aminopyridinium) sulfate monohydrate, *Acta Cryst.* **2010**, **E66**, P: o2250–o2251.
- [29] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida & T. Roisnel, Bis(2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, *Acta Cryst.* **2011**, **E67**, P: o953–o954.
- [30] T. S. Balaban, T. B. Alexandru, F. Sabine & H.-J. Lindner. 1,2,6-Trimethyl-3,5-nonamethylenepyridinium perchlorate. Crystal structure and molecular mechanics calculations for ansa-[9]-meta-cyclophanes, *ARKIVOC* **2002**, P: 1-6.
- [31] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak & M. Szafran. Molecular structure of bis(pyridinium valerate) hydrogen perchlorate studied by X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, PM3 and SAM1 calculations, *Journal of Molecular Structure* **555**, **2000**, P: 203-212.
- [32] M. Szafran, I. Kowalczyk, A. Katrusiak & Z. Dega-Szafran. X-ray and B3LYP structures and vibrational spectra of pyridine betaine perchlorate monohydrate and conformation of $\geq N^+$ CH₂COO moiety in crystalline betaines, *Journal of Molecular Structure* **651–653**, **2003**, P: 621–634.
- [33] C. D. F. Paul, G. Crundwell, B. U. James, M. Zeller & D. A. Hunter. 2,3-Dithien-2-ylquinoxalin-1-ium perchlorate, *Acta Cryst.* **2004**, **E60**, P: o1281–o1282.
- [34] R. Bouchene, S. Bouacida, F. Berrah & J.-C. Daran. 2-Amino-3-carboxypyridinium chloride hemihydrates, *Acta Cryst.* **2012**, **E68**, P: o1493–o1494.
- [35] R. A. Tatiana, S. G. A. Isabel & A. A. P. Filipe. 2-(1H-Pyrazol-3-yl)pyridinium chloride monohydrate, *Acta Cryst.* **2009**, **E65**, P: o1962–o1963.
- [36] P. Fan, L. Wang & H. Zhang. Pyridine-4-carboximidamide chloride, *Acta Cryst.* **2009**, **E65**, P: o2408.
- [37] M. T. M. Al-Dajani, H. H. Abdallah, N. Mohamed, J. H. Goh & H.-K. Fun. 2,6-Di(pyrrolidin-1-yl)pyridinium chloride monohydrate, *Acta Cryst.* **2010**, **E66**, P: o1815–o1816.

- [38] Q. Chen, H. Zhang, F. Zhang & F. Liub. Pyridine-2-carboximidamide chloride monohydrate, *Acta Cryst.* **2010**, **E66**, P: o3169.
- [39] F. Liu, F. Zhang, Q. Chen & H. Zhang, Pyridine-3-carboxamidinium chloride, *Acta Cryst.* **2011**, **E67**, P: o781.
- [40] G. Mostafa, M. Behrooz, P. Mehrdad, K. Mehdi & N. Behrouz. 1,1'-(Ethane-1,2-diyldipyridinium bis(iodate), *Acta Cryst.* **2011**, **E67**, P: o1614–o1615.
- [41] Akriche & Rzaigui, 2-Amino-5-nitropyridinium hydrogen selenate *Acta Cryst.* **2009**, **E65**, P: o3009–o3010.
- [42] Akriche & Rzaigui, 2-Amino-3-nitropyridinium hydrogen selenate, *Acta Cryst.* **2009**, **E65**, P: o1648.
- [43] L. Florence, L. Marie, B. Zohra, S. Sames, L. René, K. Olivier, G. Arnaud, R. R. Michèle & D. François. Synthesis and structural analysis of copper(II) pyridine amide complexes as HIV-1 protease inhibitors, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, **2**, P: 795–800.
- [44] S. Goswami. Monovalent copper complexes of N-aryl-pyridine -2- aldimine. synthesis, characterization and structure, *polyhedron.* **1996**, vol. **15**, no 20, P: 3635-3641.
- [45] Y. Chen & Z. Kristallogr. Crystal structure of hippurato-bis(2,2.-bipyridine)copper(II) nitrate tetrahydrate, *NCS 223*, **2008**, P: 89-91.
- [46] B. ŻUROWSKA, A. BIAŁOŃSKA & J. OCHOCKI. Structure and characterization of copper (II) perchlorate with diethyl (pyridin-2-ylmethyl) phosphonate (2-pmpe) ligand: [Cu(2-pmpe)₂(ClO₄)₂], *Materials Science-Poland*, **2009**, Vol. **27**, No. 4/1.
- [47] Akriche & Rzaigui. Bis(2-amino-3-nitropyridinium) dichromate(VI) *Acta Cryst.* **2009**, **E65**, P: m123.
- [48] G. Mostafa, P. Mehrdad, K. Mehdi, L. R. Arnold & A. G. James. 1,1'-(Ethane-1,2-diyldipyridinium dichromate(VI), *Acta Cryst.* **2012**, **E68**, P: m305.
- [49] S. Wang, W. He & W. Huang. Bis(tri-2-pyridylamine)nickel(II) bis(perchlorate), *Acta Cryst.* **2011**, **E67**, P: m78.
- [50] Nie & Li, Bis(pyridine-3-carboxylic acid-jN)-silver(I) perchlorate, *Acta Cryst.* **2009**, **E65**, P: m148.
- [51] A. Samah Toumi, R. Mohamed, A. Noura & M. M. Refaat. 2-Amino-3-nitropyridinium perchlorate. *Acta Cryst.* **2010**, **E66**, P: o300.
- [52] X. C. Wen. 2-Amino-5-cyanopyridinium chloride, *Acta Cryst.* **2008**, **E64**, P: o1461.
- [53] X. Fu. 4-Acetylpyridinium perchlorate, *Acta Cryst.* **2009**, **E65**, P: o1804.

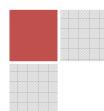
[54] Qin & J.-G. Wang. 4-Amino-3-ammoniopyridinium dichloride.-H. Acta Cryst. **2009**, **E65**, P: o131.

[55] S. Akriche & M. Rzaigui. 2-amino-3-carboxypyridinium dihydrogene phosphate. Acta Cryst. **2007**, **E63**, P: o3460.



Chapitre II

les liaisons hydrogène



II- Introduction :

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

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

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

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

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

II-1- Historique :

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

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

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

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

de point de congélation, la densité, les diffusions, les moments dipolaires anormales, et d'autres propriétés.

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

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

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

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

Dans une période de deux ans (1935-1936) quatre documents sur les LHs ont été publiés. Pauling (1935) discutait les LHs dans l'eau et dans la glace. Bernal et Megaw (1935) décrivaient «les liaisons d'hydroxyles» dans les hydroxydes métalliques, dans les minéraux et dans l'eau, et

la distinction entre les liaisons O-H...O-H et O-H...O=C. Deux articles fondamentaux, "*Hydrogen bridges in organic compounds*" [3] et "*Hydrogen bridges in ice and water*" [5] ont été publiés par Huggins (1936). A ce moment, un nombre limité de structures cristallines était connu, mais la précision du montage des méthodes expérimentales utilisées était également limitée, en particulier ayant le problème de la localisation de l'atome d'hydrogène dans une carte de densité électronique (l'hydrogène possède une faible diffusion des rayons X).

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

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

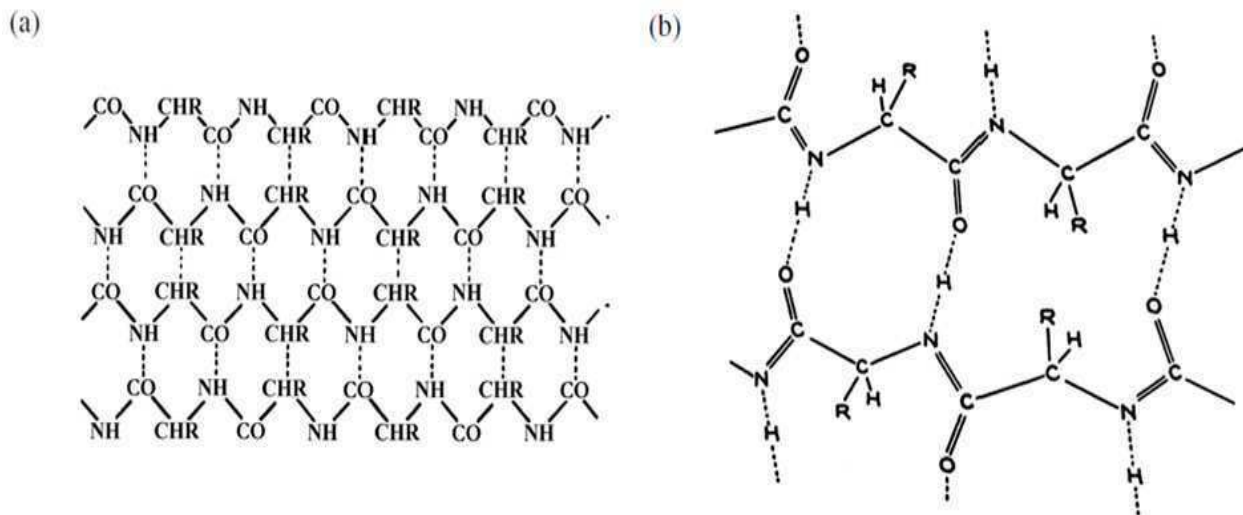


Figure 1: structure secondaire de la protéine comme résultat des LHs :

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

b) une structure proposée par Huggins [5].

II-2- Généralités :

II-2- 1- Nomenclature Basique des LHs:

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

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

La connectivité des LHs dans les cristaux peuvent être extrêmement complexes et des systèmes spéciaux de nomenclature ont été développés pour les décrire exactement

(Kuleshova et Zorky, 1980 [7]; Etter, 1990 [8]; Etter et al., 1990[9]. Bernstein et al, 1995[10]. Grell et al., 2002[11]. Bernstein, 2002[12]). Une distinction triviale entre les liaisons intramoléculaire (C2.1.d1) et intermoléculaire (C2.1.d2-d5), et les plus fréquents modèles de la liaison intermoléculaire sont les dimères, les chaînes, les plans, et les structures tétraédriques tridimensionnelles.

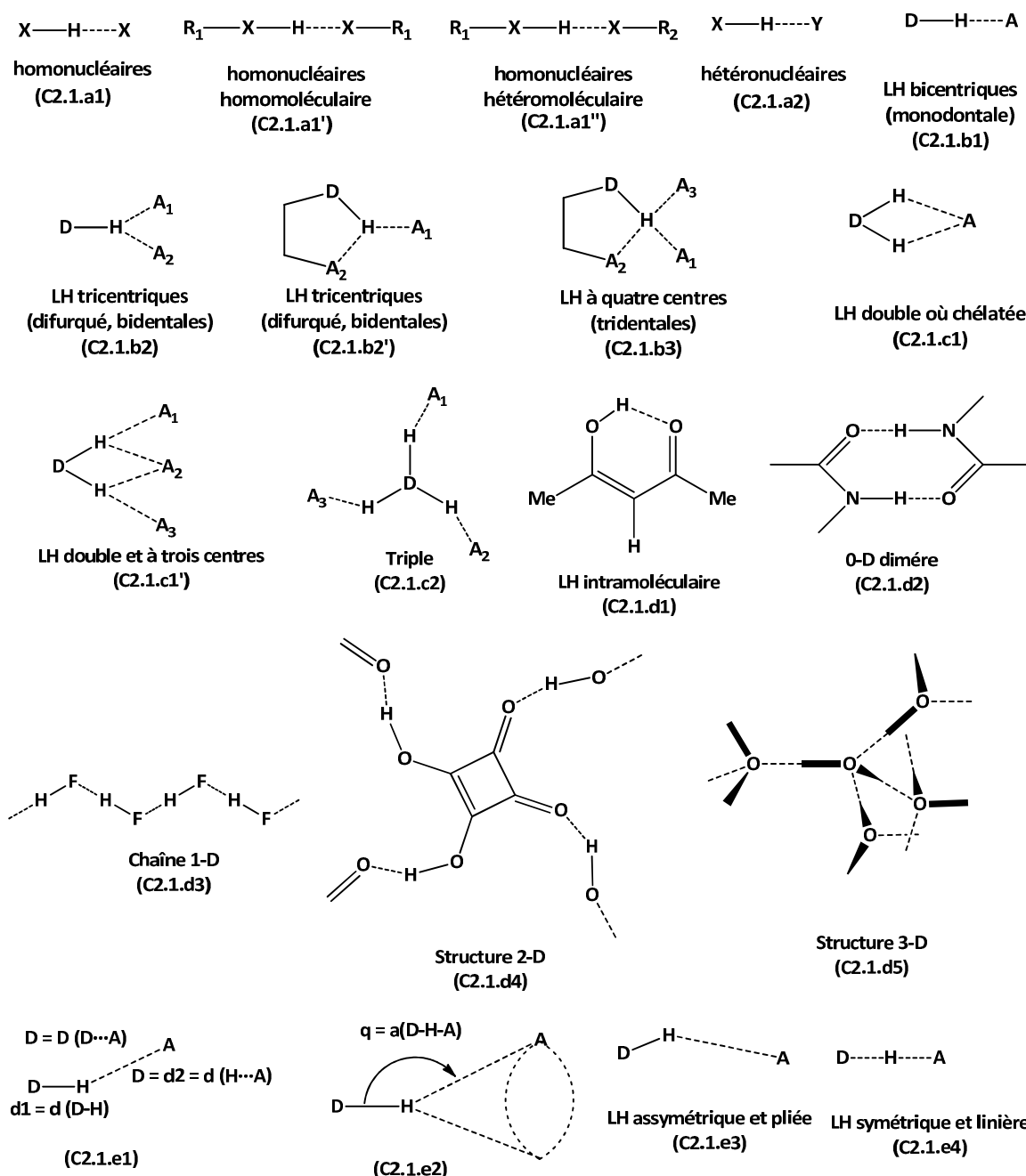


Figure-2 : Nomenclature basique des liaisons hydrogène [6].

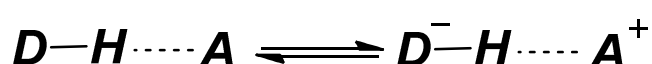
Enfin, des LHs très différentes ont la géométrie du fragment D-H...A (C2.1.e1-e4) entre les deux configurations dissymétrique et pliée (C2.1.e3) et symétrique et linière (C2.1.e4) qui sont les situations typiques survenant pour les liaisons faibles et très fortes, respectivement [6].

II-2-2- La nature de la liaison hydrogène :

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

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

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



Ces concepts dynamiques liés au transfert de protons entre D et A peuvent être corrélés avec la force de la LH. En plus, l'interprétation de la LH comme une réaction chimique naissante est complémentaire au concept électrostatique. Il consiste également à des considérations

acido-basiques, des affinités protoniques et partiellement le caractère covalent de la liaison $H\cdots A$.

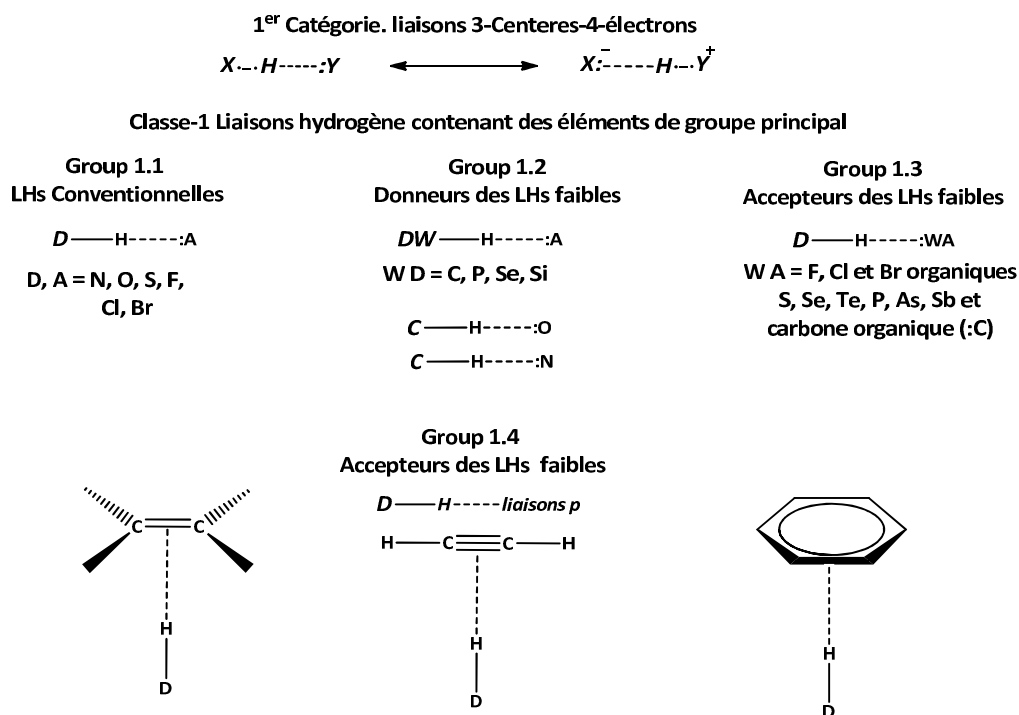
II-3- Classifications des LHs:

II-3-1- La LH comme une interaction de proton partagé (Classification chimique):

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

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

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



Classe 2. Liaisons hydrogène contenant des centres métalliques.

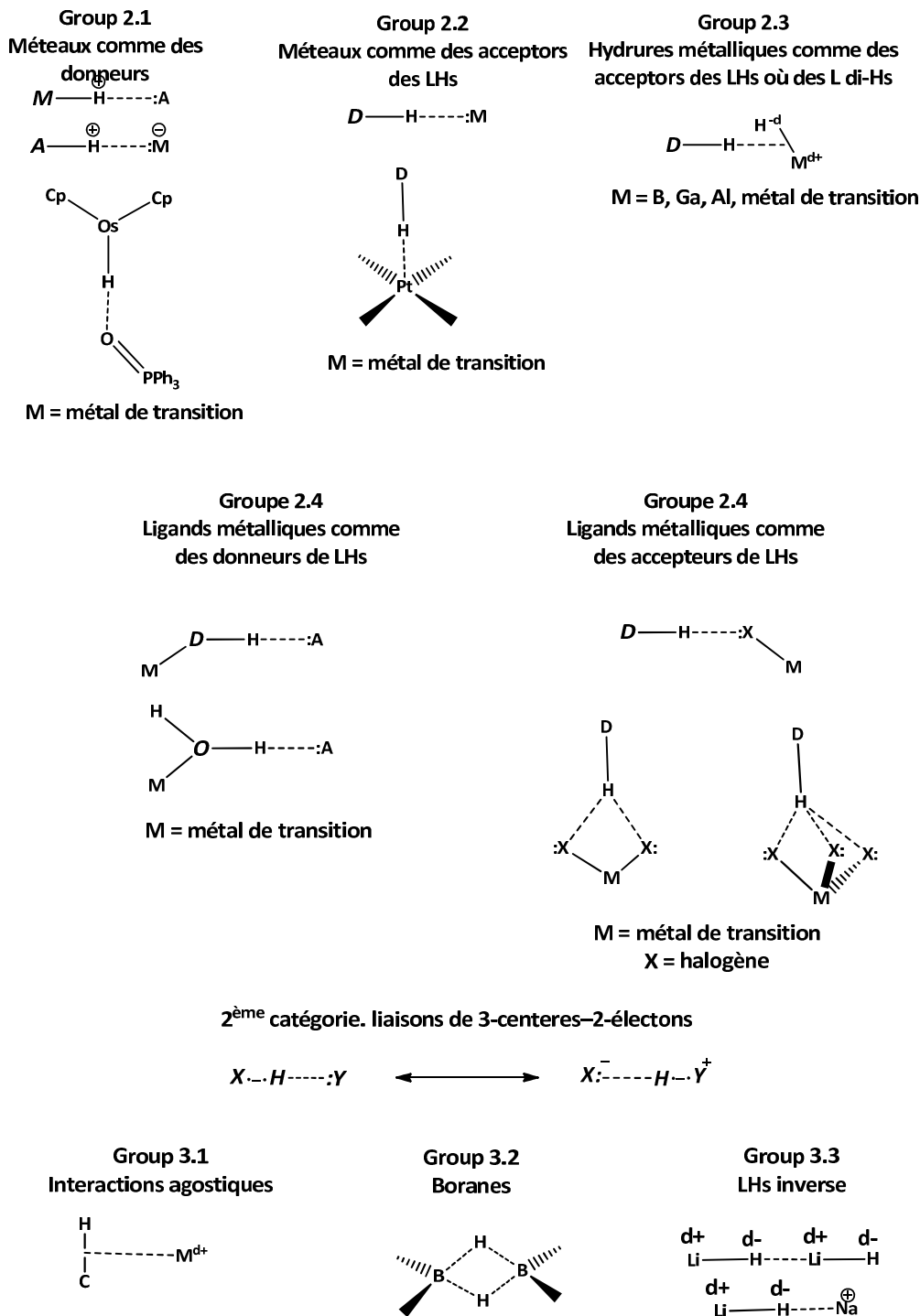


Figure-3 : Taxonomie des interactions de proton partagé. Classification chimique des liaisons hydrogène [6].

La distinction principale est entre les interactions 3c-4e et 3c-2e, des exemples de ces derniers sont les Boranes (Groupe 3,2) (Lipscomb, 1954[18]), les interactions agostiques (Groupe 3,1) (Crabtree, 1993[19]. Braga et al., 1996[20]) et la liaison de lithium $Li^{\delta+}-H^{\delta-} \cdots Li^{\delta+}-H^{\delta-}$ (Groupe 3,3), aussi appelée les LHs inverses (Dill et al, 1977[21]. DeFrees et al. 1987[22]) parce

que l'hydrogène est chargé négativement. Aucune de ces interactions 3c-2e ne peut être considérée comme étant des LHs véritables selon notre définition précédente, mais il serait intéressant d'étudier brièvement une de ces interactions, les interactions agostiques, pour voir comment cette exclusion peut être justifiée par d'autres considérations de liaison chimique (Figure-3) [6].

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

II-3-1-1- LHs contenant des éléments du groupe principal (classe 1) :

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

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

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

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

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

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

II-3-1-2- LHs contenant des centres métalliques (classe 2) :

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

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

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

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

II-3-2- Classification des LHs par les propriétés physiques : LHs faibles, modérées et fortes :

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

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

LH	LH faible	LH modérée	LH forte
La liaison D-H...A	Electrostatique	Electrostatique-covalente	Majoritairement covalente
Longueurs de la liaison	D-H << H...A	D-H < H...A	D-H ≈ H...A
H...A (Å)	3.2-2.2	2.2-1.5	1.5-1.2
D...A (Å)	4.0-3.2	3.2-2.5	2.5-2.2
L'angle D-H-A (°)	90-150	130-180	165-180
H...A contraction de coupure vdW (%)	<20	20-40	40-55
Energie de LH, E _{LH} (kcal.mol ⁻¹)	1-4	4-15	15-45
Diminution de l'élongation ν(D-H) dans l'IR (%)	<10	10-20	20-80
Le déplacement chimique δ (D-H) dans RMN H ¹ (ppm)	-	<14	14-22
Les donneurs Typiques	C-H, P-H, S-H, Se-H	-O-H, =N-H	[=O-H] ⁺ , [=N-H] ⁺
Les accepteurs Typiques	C-Hal: , =S:, =Se:, Liaison-π	=O:, ≡N:, P=O:	[Hal] ⁻ , [-O] ⁻ , [P-O] ⁻
LHs hydrogène Typiques	C-H...O, C-H...N C/O/N-H...Hal-C C/O/N-H...p-bond	-O-H...O=, -O-H...N= -N-H...O=, -N-H...N= L H σ-coopérativité : ...O-H...O-H... L H π coopérative : ...O=C-C=C-OH... ...O=C-C=C-N(R)H...	LH Charge assistée : R ₃ N ^½ ...H+...½ - OOCR, [F...H...F] ⁻ [RCOO...H...OOCR] ⁻ [O ₃ SO...H...OSO ₃] ⁻ [H ₂ O...H...OH ₂] ⁺ , éponges de proton [=N...H...N] ⁺ L H π-coopérativité : ...O=C-C=C-OH... ...O=C-C=C-N(R)H...

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

La synergie par laquelle une combinaison particulière des liaisons chimiques est plus énergétique que la somme des différentes énergies des liaisons individuelles, est connue en tant que *non-additivité* ou *coopérativité*. Bien que les exemples les plus communs sont des effets de résonance apparaissant dans les chaînes π conjuguées ou les anneaux contenant une alternance des liaisons simples et doubles, la coopérativité peut aussi apparaître dans d'autres circonstances et a été considérée comme étant particulièrement importante dans la LH en raison de la nature diffuse et de la polarisabilité élevée de l'hydrogène et des densités des paires libres d'électron comme noté par Jeffrey (1997) [4] qui a aussi nommé la coopérativité de la liaison σ et la coopérativité de la liaison π , les deux formes par lesquelles la coopérativité peut renforcer la LH elle-même (Saenger et Jeffrey, 1991) [13].

II-3-3-1- Coopérativité de la liaison σ :

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

II-3-3-2- Coopérativité de la liaison π :

Les groupes $X-H$ peuvent également être polarisés par l'écoulement de la charge à travers des liaisons π . Par exemple, un groupe $N-H$ d'un amide devient un donneur plus fort si l'atome

d'oxygène de l'amide accepte une LH "X – H ...O = C – N – H". Cela résulte parce que la forme de résonance ou forme zwitterionique est stabilisée (Figure-4) [31].

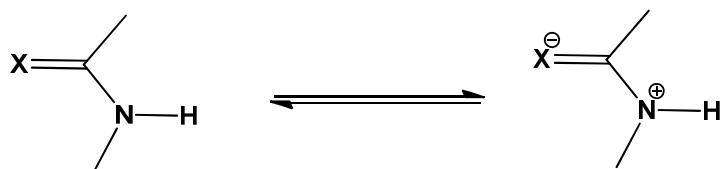


Figure-4 : Forme de résonance des groupes amide et thioamide. La forme neutre est toujours dominante, mais l'importance de la forme zwitterionique est augmentée par acceptation comme par don des LHs (X=O or S) [31].

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

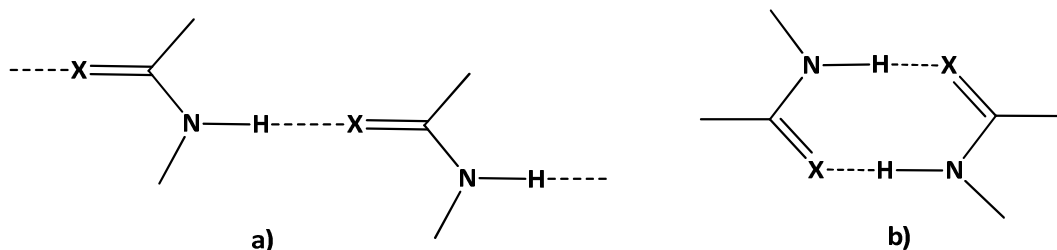


Figure-5 : Chaînes (a) et anneaux (b) formés par les amides et les thioamides via la coopérativité de la liaison π (X=O or S) [31].

II-3-3-3- L'effet anticoopérativité; LHs homodromiques et antidromiques :

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

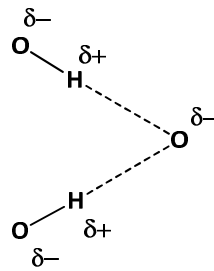


Figure-6 : LHs antioopératives. Les deux donneurs représentent deux dipôles, à peu près parallèles, qui se repoussent mutuellement[31].

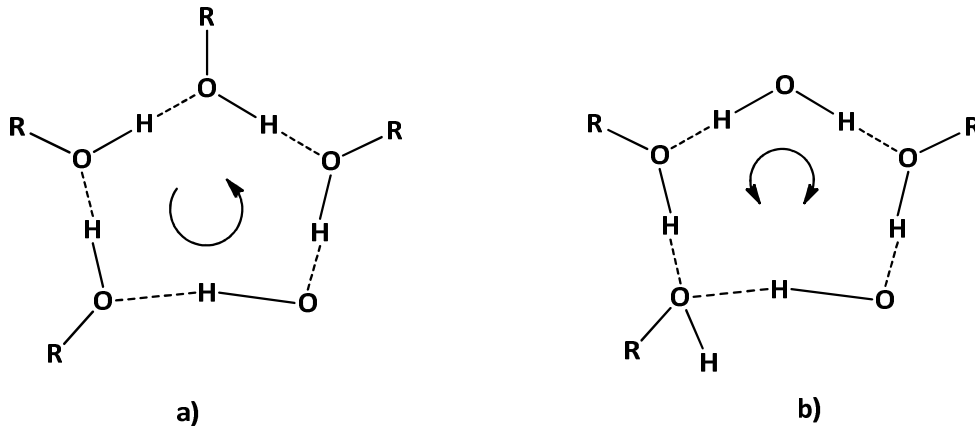


Figure-7 : Anneau de cinq LHs (Saenger 1979). Dans l'arrangement, favori, "homodromique" (a), toutes les LHs se répandent dans la même direction. Dans l'arrangement, moins commun "antidromique" (b), le changement de l'orientation des LHs mène à une antioopérativité locale [31].

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

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

acceptables, mais l'éventualité des études des LHs par diffraction des neutrons pulsés sur poudre des structures autres que les structures simples est incertaine.

La précision des données obtenues des diffractomètres des rayons X et des détecteurs bidimensionnels, s'est améliorée et l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal à basse température (avec de l'azote liquide) est devenue une pratique plutôt courante. En conséquence, les coordonnées des atomes d'hydrogène et leurs facteurs de température isotropes sont reportés régulièrement, avec une précision d'environ dix fois moins que pour les atomes non-hydrogène. La pratique de rapporter les longueurs et les angles des LHs par rapport à une molécule unique (la symétrie 1, x y z) est équivalente à décrire la structure d'une molécule par les distances et les angles par rapport à une seule paire d'atomes. L'information est là, mais la chimie structurale (c.-à-d. la configuration et la conformation) n'est pas évidente. L'importance des réseaux de liaisons hydrogène, nécessite plus d'attention à cette propriété dans les structures cristallines où les forces de cohésion entre les molécules sont principalement des LHs.

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

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

certain nombre de cristaux organiques formés par LHs. Une étude des LHs courtes dans les sels des acides dicarboxyliques par Karlsbeck, Schaumburg et Larsen (1993)[40] a utilisé la RMN du ^{13}C et du ^1H .

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

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

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

Les méthodes semi-empiriques ne sont généralement pas très satisfaisantes pour prédire les géométries et les énergies des LHs. Cependant, un bon accord avec les résultats

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

Le traitement théorique de la liaison hydrogène est implicite dans les champs de force empiriques utilisés en mécanique moléculaire ou en dynamique moléculaire qui sont de plus en plus populaire pour prédire les structures de grosses molécules, telles que les oligonucléotides, les peptides, les saccharides, les protéines et les acides nucléiques, et pour prédire les interactions moléculaires et les effets de solvatation.

II-5- La Théorie Des Graphes:

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

La méthode de la théorie des graphes, utilise pour décrire les réseaux de LHs des lettres majuscules G ($G = S, C, R$ ou D) pour distinguer entre des liaisons inter et intramoléculaires et si ces liaisons forment des chaînes finies ou infinies ou des anneaux ($S =$ intramoléculaire; $C =$ chaînes infinies; $R =$ anneaux; $D =$ dimères non cycliques et chaînes finies). Des nombres en indice (d) ou en exposant (a) de ces lettres, indiquent respectivement le nombre des différents types de donneurs et d'accepteurs. Un paramètre entre parenthèses (r) indique le nombre d'atomes dans le cycle ou la longueur de répétition de la chaîne, y compris les liaisons covalentes. Cette procédure identifie la LH comme une configuration distincte. Des réseaux

complexes peuvent nécessiter plusieurs séries de symboles, à savoir du premier, deuxième et troisième ordre, où le choix dans ce cas peut ne pas être unique.

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

II-5 -1- Construction d'un graphe quantitatif :

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

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

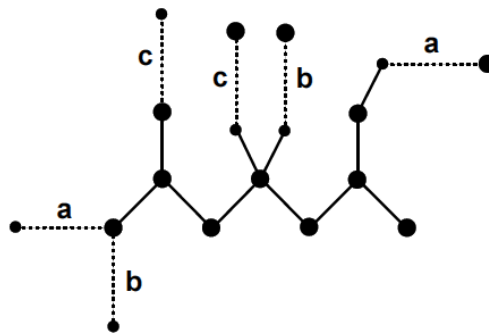


Figure-8 : présentation des atomes et les LHs dans le composé IMDA 1 [54].

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

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

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

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

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

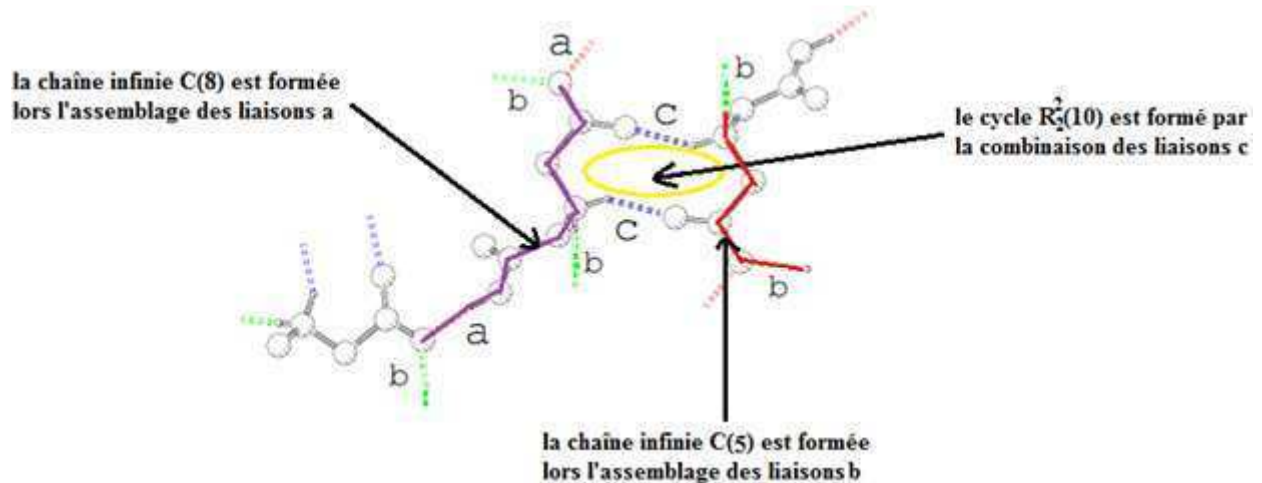


figure-9 : les différents motifs de graphe quantitatif unitaire dans le composé IMDA 1 [54].

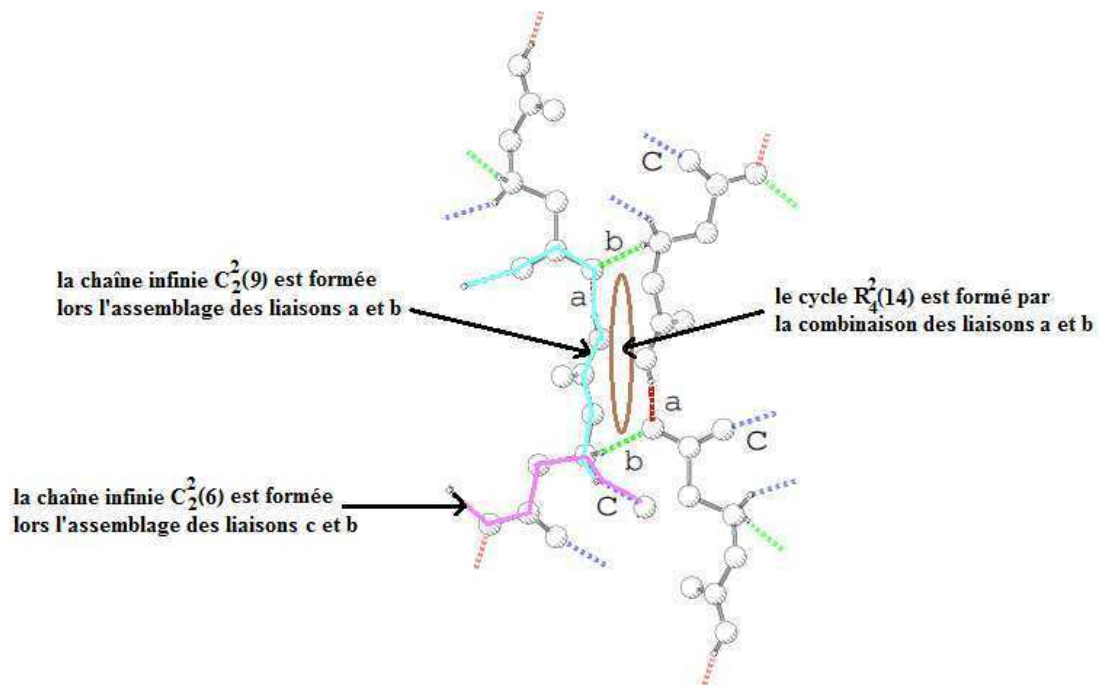


figure-10 : Les différents motifs de graphe quantitatif binaire dans le composé IMDA 1 [54].

II-5 -2 Graphe qualitatif:

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

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

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

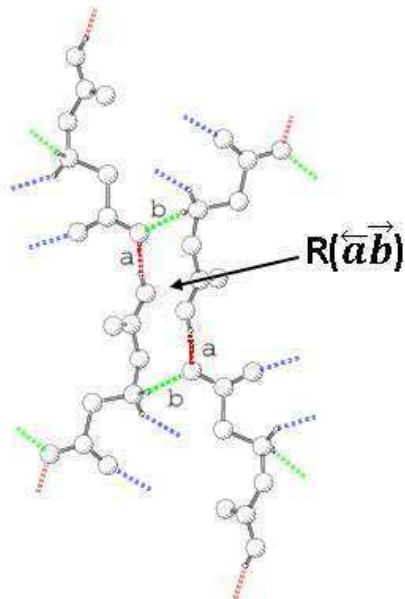


Figure-11 : le cycle $R(\vec{ab})$ observé dans le composé IMDA 1 [54].

Références bibliographiques

- [1] B. Kojić-Prodić & K. Molčanov. The Nature of Hydrogen Bond: New Insights Into Old Theories, *Acta Chim. Slov.* **2008**, **55**, P: 692–708.
- [2] G. R. Desiraju. *Crystal Design, Structure and Function Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Wiley, **2003**.
- [3] M. L. Huggins, Hydrogen bridges in organic compounds, *J. Org. Chem.* **1936**, **1**, P: 407–456.
- [4] G. A. Jeffrey. *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford University Press: Oxford, UK. **1997**.
- [5] M. L. Huggins. Hydrogen bridges in ice and water, *J. Phys. Chem.* **1936**, **40**, P: 723–731.
- [6] G. Gilli & P. Gilli. The Nature of the Hydrogen Bond « Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory », Oxford University Press Inc., New York, **2009**.
- [7] L. N. Kuleshova & P.M. Zorky. Graphical enumeration of hydrogenbonded structures. *Acta Crystallogr.* **1980**, **B36**, P: 2113–2115.
- [8] M. C. Etter, Encoding & decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Acc Chem Res*, **1990**, **23**, P: 120–126.
- [9] M. C. Etter, J.C. MacDonald & J. Bernstein. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallogr.* **1990**, **B46**, P: 256–262.
- [10] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, & N.-L. Chang. Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals. *Angew Chem Int Ed*, **1995**, **34**, P: 1555–1573.
- [11] J. Grell, J. Bernstein & G. Tinhofer. Investigation of hydrogen bond patterns: A review of mathematical tools for the graph set approach. *Cryst Rev*, **2002**, **8**, P: 1–56.
- [12] J. Bernstein. *Polymorphism in molecular crystals*. Oxford University Press: Oxford, UK. **2002**.
- [13] G. A. Jeffrey & W. Saenger. *Hydrogen bonding in biological structures*. Springer Verlag: Berlin, D. **1991**.
- [14] G. C. Pimentel & A.L. McClellan. *The hydrogen bond*. Freeman: San Francisco, CA. **1960**.
- [15] Th. Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angew Chem Int Ed*, **2002**, **41**, P: 48–76.
- [16] G. R. Desiraju & Th. Steiner. *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*. Oxford University Press: Oxford, UK. **1999**.
- [17] L. Brammer. Metals and hydrogen bonds. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **2003**, P: 3145–3157.
- [18] W. N. Lipscomb. Structures of the boron hydrides. *J Chem Phys*, **1954**, **22**, P: 985–988.
- [19] R. H. Crabtree. Transition metal complexation of σ bonds. *Angew Chem Int Ed*, **1993**, **32**, P: 789–805.

- [20] D. Braga, F. Grepioni, F. Biradha & G.R. Desiraju. Agostic interactions in organometallic compounds. *J Chem Soc Dalton Trans*, **1996**, P: 3925–3930.
- [21] J. D. Dill, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley & J.A. Pople. Molecular orbital theory of the electronic structure of molecules. 34. Structures and energies of small compounds containing lithium or beryllium. Ionic, multicenter, and coordination bonding. *J Am Chem Soc*, **1977**, **99**, P: 6159–6173.
- [22] N. V. Belkova, E.S. Shubina & L.M. Epstein. Diverse world of unconventional hydrogen bonds. *Acc Chem Res*, **2005**, **38**, P: 624–631.
- [23] S. G. Kazarian, P.A. Hamley & M. Poliakoff. Is intermolecular hydrogen-bonding to uncharged metal centers of organometallic compounds widespread in solution? A spectroscopic investigation in hydrocarbon, noble gas, and supercritical fluid solutions of the interaction between fluoro alcohols and $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{ML}_2$ (R = H, Me; M = CO, Rh, Ir; L = CO, C₂H₄, N₂, PMe₃) and its relevance to protonation. *J Am Chem Soc*, **1993**, **115**, 9 P: 069–9079.
- [24] L. M. Epstein & E.S. Shubina. New types of hydrogen bonding in organometallic chemistry. *Coord Chem Rev*, **2002**, **231**, P: 165–181.
- [25] L. Brammer, D. Zhao, F.T. Ladipo & J. Braddock-Wilking. Hydrogen bonds involving transition metal centers – A brief review. *Acta Crystallogr*, **1995**, **B51**, P: 632–640.
- [26] F.A. Cotton & G. Wilkinson. *Advanced inorganic chemistry*, 5th edition. John Wiley & Sons: New York, **1988**.
- [27] P. Schuster, G. Zundel & C. Sandorfy (Eds) . *The hydrogen bond: Recent developments in theory and experiments*. Vols. **I–III**. North-Holland: Amsterdam, NL, **1976**.
- [28] A. Karpfen. Cooperative effects in hydrogen bonding. *Adv Chem Phys*, **2002**, **123**, P: 469.
- [29] S. Scheiner. *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*. Oxford: University Press, **1997**.
- [30] T. Steiner, S. A. Mason & W. Saenger. Disordered Guest and Water Molecules. Three-Center and Flip-Flop O-H...O Hydrogen Bonds in Crystalline β -CD Ethanol Octahydrate at T=295K: A Neutron and X-ray Diffraction Study. *J Am Chem Soc*, **1991**, **113**, P: 5676.
- [31] Mag. Walter Snor. Thèse doctorat: *Molecular Modelling on Cyclodextrin Inclusion Complexes*. **2009**, P : 74-76.
- [32] G. A. Jeffrey. Accurate crystal structure analysis by neutron diffraction. In: *Accurate molecular structures: Their determination and importance*. Edited by A. Domenicano and I. Hargittai. Oxford University Press: Oxford, UK: Chapter, **1992a**, **11**, P: 270–298.
- [33] M. C. Etter, R.C. Hoye & G.M. Vojta. Solid-state NMR and X-ray crystallography: Complementary tools for structure determination. *Cryst Rev*, **1988**, **1**, P: 281–338.

- [34] G. A. Jeffrey & J. Mitra. The hydrogen bonding patterns in the pyranose and pyranoside crystal structures. *Acta Crystallogr*, **1983**, **839**, P: 469–480.
- [35] B. Berglund & R.W. Vaughan. Correlations between proton chemical shift tensors, deuterium quadrupole couplings, and bond distances for hydrogen bonds in solids. *J Chem Phys*, **1980**, **73**, P: 2037–2043.
- [36] G. A. Jeffrey & Y. Yeon. The correlation between hydrogen-bond lengths and proton chemical shifts in crystals. *Acta Crystallogr*, **1986**, **B42**, P: 410–413.
- [37] D. L. Sastry, K. Takegoshi & C. H. McDowell. Determination of the ^{13}C chemical shift tensors in a single crystal of methyl α -D-glucopyranoside. *Carbohydr. Res*, **1987**, **165**, P: 161–171.
- [38] M. Mortimer, E. A. Moore, A. Healy & N. F. Peirson. A comparison of ab-initio NMR and diffraction results for a strong OH...F hydrogen bond. *J. Molec. Struct.*, **1992**, **271**, P: 149–154.
- [39] M. C. Etter, S. M. Reutzel & G. M. Vojta. Analysis of isotropic chemical shift data from high resolution solid-state NMR studies of studies of hydrogen-bonded complexes. *J. Molec. Struct.*, **1990**, **237**, P: 165–186.
- [40] N. Karlsbeck, K. Schaumburg & S. Larsen. Short hydrogen bonds in salts of dicarboxylic acids: Structural correlations from solid state ^{13}C and ^2H NMR spectroscopy. *J. Molec. Struct.*, **1993**, **259**, P: 155–170.
- [41] D. Hadzi & S. Bratos. Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond. In: P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy (eds.), *The Hydrogen Bond. II*, North Holland, Amsterdam. Chapter 12, **1976**.
- [42] J. A. Kanters, A. Schouter, E. Steinwender, J. H. van der Mass, L. C. Groenen & D. N. Reinhoudt. Spectroscopic and crystallographic study of 27,28-diethoxy- γ -tert-butylcalix[4]arenes. *J. Molec. Struct.*, **1992**, **269**, P: 49–64.
- [43] K. M. Harman, B. A. Southworth & J. Harman. Hydrogen bonding, Part 46. Thermodynamics and IR study of stability and structure of tetraethyl ammonium fluoride $2.75\text{H}_2\text{O}$, tetraethyl ammonium fluoride $2.00\text{H}_2\text{O}$, tetramethyl ammonium fluoride $3.00\text{H}_2\text{O}$, tetraethyl ammonium fluoride $5.00\text{H}_2\text{O}$. *J. Molec. Struct.*, **1993**, **300**, P: 339–349.
- [44] F. H. Allen, O. Kennard & R. Taylor. Systematic analysis of structural data as a research technique in organic chemistry. *Accts. Chem. Res.*, **1983**, **16**, P: 146–163.
- [45] R. Taylor and O. Kennard. Hydrogen bond geometry in organic molecules. *Accts. Chem. Res.*, **1984**, **17**, P: 320–326.

- [46] H.-B. Bürgi & Dunitz, J. D. Can statistical analysis of structural parameters from different crystal environments lead to quantitative energy relationships? *Acta Crystallogr.*, **1988**, **B44**, P: 445–448.
- [47] J. E. Del Bene. Ab-initio molecular orbital study of the structures and energies of neutral and charged bimolecular complexes with H₂O and the hydrides AH_n (A= N, O, F, P, S and Cl). *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**, P: 2874–2880.
- [48] J. E. Del Bene & I. Shavitt. A theoretical study of the neutral, protonated and deprotonated trimers of HF and CCl. *J. Molec. Struct. (Theochem.)*, **1991**, P: 234, 499–508.
- [49] T.-K. Ha, J. Makenewitz & A. Baudes. An ab-initio study of water-formaldehyde complex. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**, P: 11415–11419.
- [50] L. M. J. Kroon-Batenburg & F. B. van Duijneveldt. The use of moment-optimized DZF basis set for describing the interaction in the water dimer. *J. Molec. Struct. (Theochem.)*. **1985**, **121**, P: 185–199.
- [51] S. Saebo, W. Tong & P. Pulay. Efficient elimination of basis-set superposition errors by the local correlation method. Accurate ab-initio studies of the water dimer. *J. Chem. Phys.* **1992**, **98**, P: 2170–2175.
- [52] J. Rodriguez. Semi-empirical study of compounds with intramolecular O–H...O hydrogen bonds. II. Further verification of a modified MNDO method. *J. Comput. Chem.*, **1994**, **15**, P: 183–189.
- [53] G. A. Jeffrey. Hydrogen-bonding in carbohydrates and hydrate inclusion compounds. In: A. Meister (ed), *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, John Wiley and Sons, Inc., **1992b**, Vol. **65**, P: 217–254.
- [54] J. Grell, J. Bernstein & G. Tinhofer. Graph set analysis of Hydrogen Bond patterns. Some mathematical concepts. *Techn. Univ. Munchen, Fak, f, Math*, **1999**, P: 1-31.

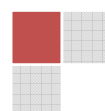
Partie

expérimentale



Chapitre I

Le composé DATCPr: Synthèse et étude structurale



I-Introduction :

Un nouveau composé hybride à base d'acide minéral et d'un hétérocycle azoté a été isolé et étudié dans ce chapitre. Ce composé a été préparé à partir de l'acide perchlorique et de l'acide 2-amino-pyridine-3-carboxylique. Ce composé de formule $C_6H_7N_2O_2^+$, ClO_4^- cristallise dans le groupe d'espace $P2_1c$ et présente une grande richesse en terme de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

I-1-Etude du composé 2-amino-3-carboxypyridinium perchlorate :

I-1-1- Synthèse:

Le composé 2-amino-3-carboxypyridinium perchlorate (DATCPPr) (figure-1) a été obtenu par dissolution d'une quantité de l'acide 2-aminopyridine-3-carboxylique dans l'eau distillée, à laquelle de l'acide perchlorique est ajouté (dans un rapport stœchiométrique de 1:1). Le mélange a été chauffé en maintenant l'agitation pendant une demi-heure.

Après plusieurs essais de cristallisation, de très beaux cristaux transparents (incolores) en forme d'aiguilles ont été obtenus par évaporation lente de quelques jours à la température ambiante; ces derniers ont été isolés sous un microscope optique en vue d'une analyse ultérieure aux rayons X. Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous :

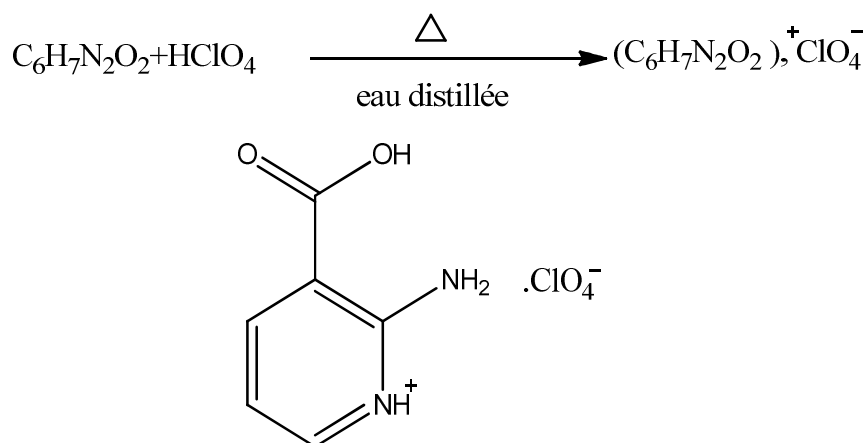


Figure-1 : Structure moléculaire du composé DATCPPr.

I-1-2- Etude cristallographique:

L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal a montré que ce composé de formule générale $C_6H_7N_2O_6Cl$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1c$ du système monoclinique avec les paramètres de maille :

$a = 17.3573(12) \text{ \AA}$, $b = 5.0800(4) \text{ \AA}$, $c = 21.6293(17) \text{ \AA}$ et $\beta = 107.239(2)^\circ$ (voir tableau-5 de l'annexe).

I-1-2-1- Enregistrement des intensités:

L'observation sous un microscope optique a permis la sélection d'un bon cristal (plus le cristal est de bonne qualité plus le résultat de l'affinement est meilleur) qui a été collé sur une tige de verre puis monté sur la tête goniométrique d'un diffractomètre automatique à quatre cercles (Bruker APEX II). L'enregistrement a été réalisé avec la radiation monochromatique $K\alpha$ du Molybdène ($MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 1.32 à 27.52° . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et d'affinement sont consignées dans le tableau-5 (annexe).

I-1-2-2- Résolution et affinement de la structure:

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX [1], les premières solutions ont été proposées par le programme Sir97 [2]. L'affinement final de la structure a été achevé à l'aide du programme SHELXL97 [3]. Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenus les facteurs de reliabilité non pondéré $R(\%) = 6.64$ et pondéré $R_w(\%) = 13.35$ avec le facteur d'estimé de la variance (GOF) $S = 1.141$. A ce stade de l'affinement, une Fourier différence finale n'a révélé aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\max} = 0.363 \text{ e.\AA}^{-3}$).

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une carte de Fourier différence; mais ils ont été placés par calcul géométrique et affinés par rapport à leurs atomes parents c'est-à-dire aux atomes aux quels ils sont attachés avec des longueurs des liaisons N-H, C-H et O-H égales respectivement à 0.86 \AA , 0.93 \AA et 0.82 \AA et des paramètres de déplacement isotropes $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N ou C})$ et $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableau-6, 7, 8, 9 et 10 (annexe).

I-1-3- Description de la structure:

La maille élémentaire contient quatre unités asymétriques leur empilement suivant les trois directions (\vec{a} , \vec{b} et \vec{c}) conduit à une structure tridimensionnelle dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires (Figure-2).

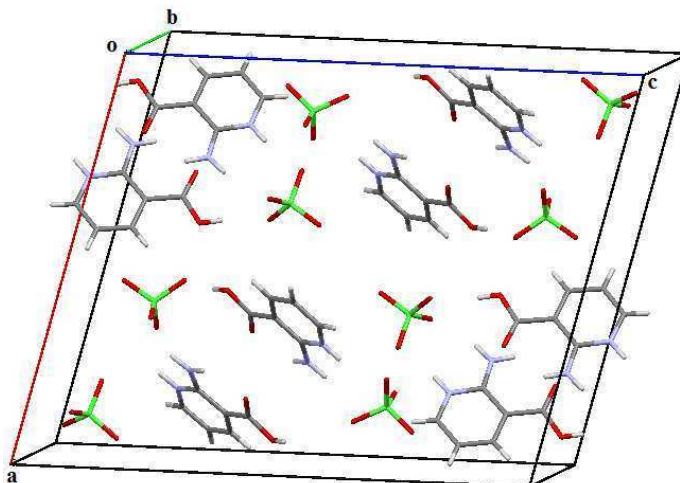


Figure-2 : Maille élémentaire de la structure cristalline du DATCPPr.

Chaque unité asymétrique est constituée de deux cations organiques ($C_6H_7N_2O_2^+$) (A et B), et de deux anions (ClO_4^-) ($Cl1O_4$ et $Cl2O_4$) liés respectivement par un centre d'inversion. Ces entités bien que chimiquement identiques sont indépendantes du point de vue symétrie. La jonction entre ces cations et ces anions est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O, C-H...O et O-H...O (figure-3).

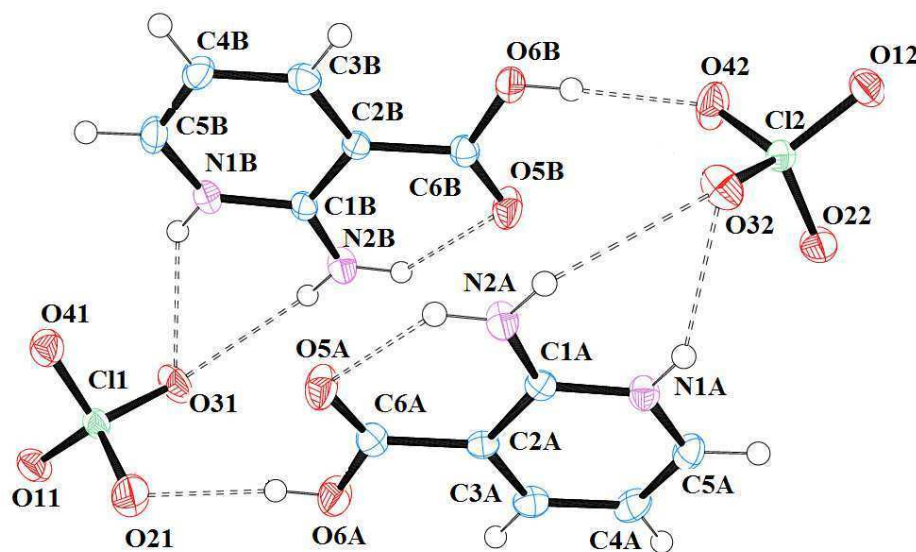


Figure-3 : Unité asymétrique du composé DATCPPr.

Les projections de la structure suivant ses trois directions principales montrent la complexité de cet édifice cristallin et mettent en évidence sa richesse en liaisons hydrogène qui assurent sa cohésion (Figure-4, -5 et -6).

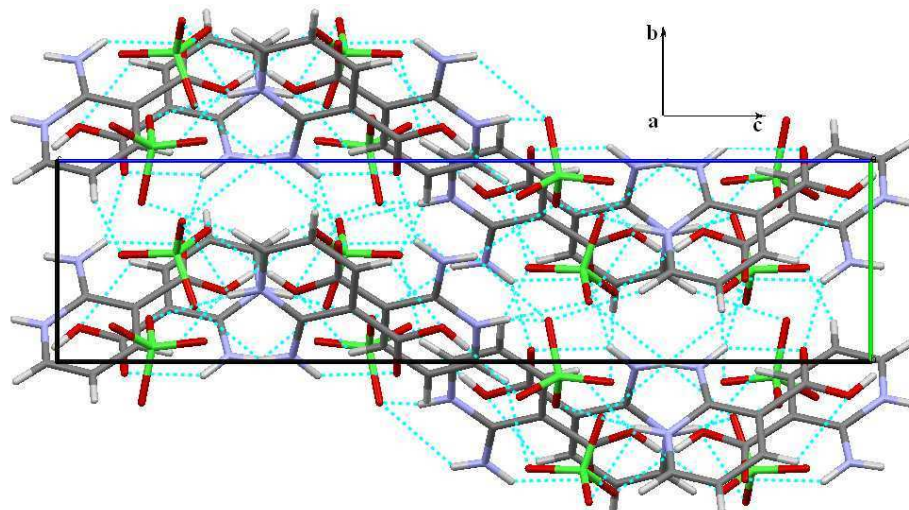


Figure-4 : Projection de la structure du DATCPPr suivant l'axe \vec{a} .

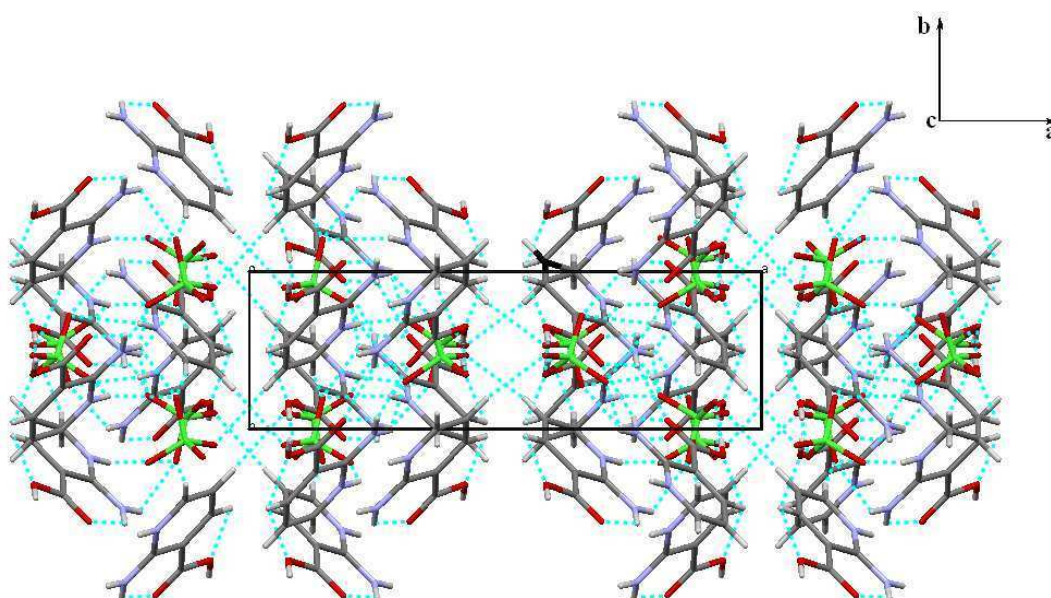


Figure-5 : Projection de la structure du DATCPPr suivant l'axe \vec{c} .

La figure-6, illustre l'enchaînement des différentes entités cationiques et anioniques qui s'alternent le long de l'axe \vec{c} et se relient entre elles via des liaisons N-H...O, O-H...O et C-H...O intermoléculaires de sorte que des couches bidimensionnelles sont formées parallèlement au plan (100) ; ces dernières, et grâce à des interactions C-H...O supplémentaires, se connectent pour former un réseau tridimensionnel. Les entités cationiques forment des dimères via deux liaisons N-H...O établies entre les groupements carboxylique et amino; dans une même couche et suivant l'axe \vec{c} , deux dimères successifs sont orientés à environ 83.07° l'un par rapport à l'autre. Ces dimères qui s'empilent les uns sur les autres, permettent la formation de tunnels parallèles (figure-7).

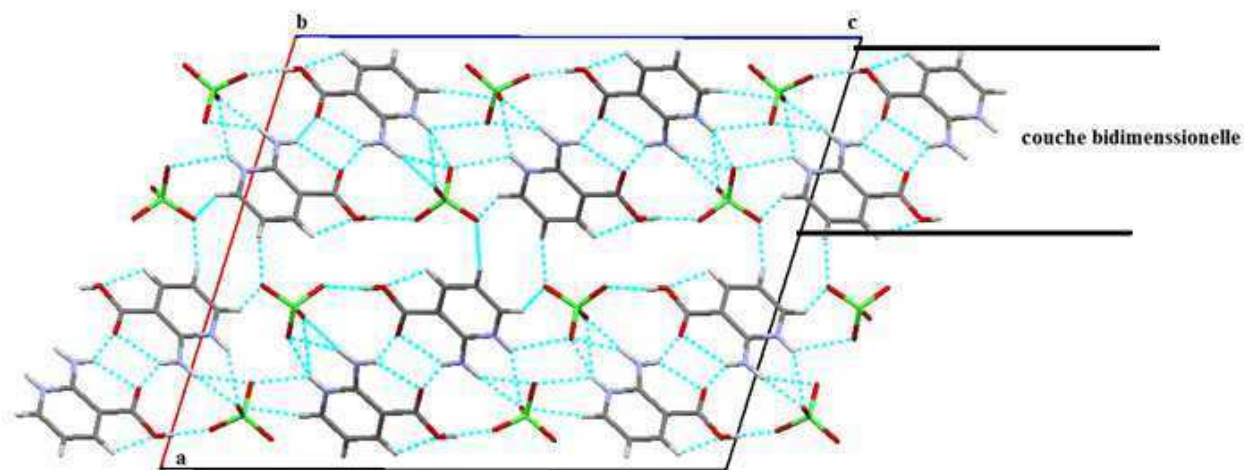


Figure-6 : Projection de la structure du DATCPPr suivant l'axe \vec{b} .

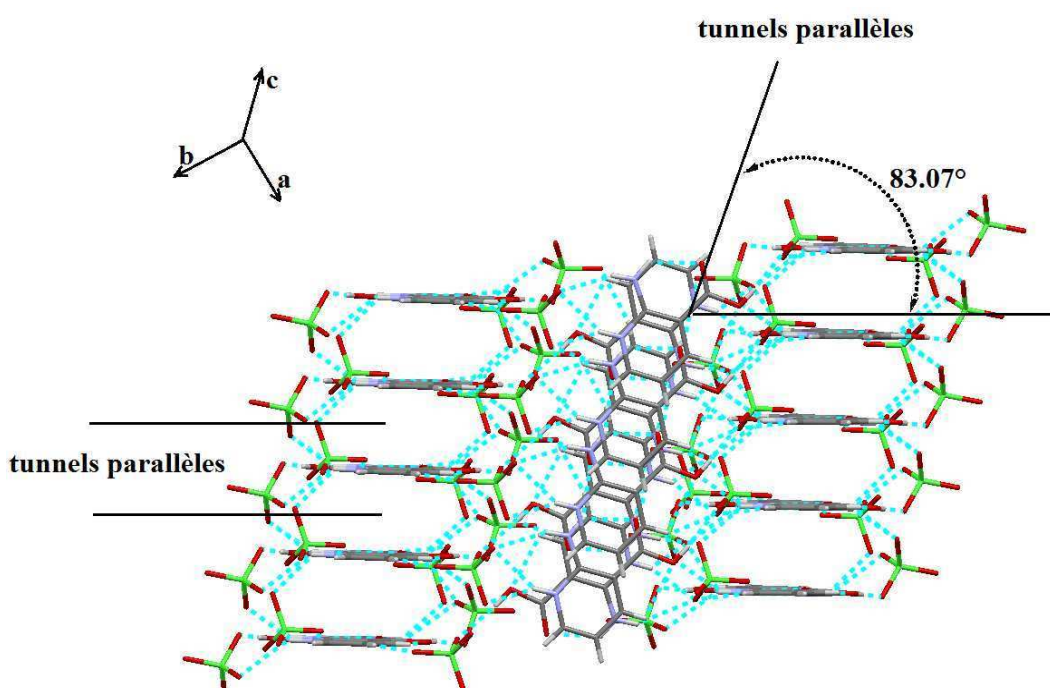


Figure-7 : Projection du réseau bidimensionnel, dans la structure de DATCPPr, illustrant l'empilement des dimères dans les couches cationiques.

I-1-4- Géométries et environnements des différentes entités :

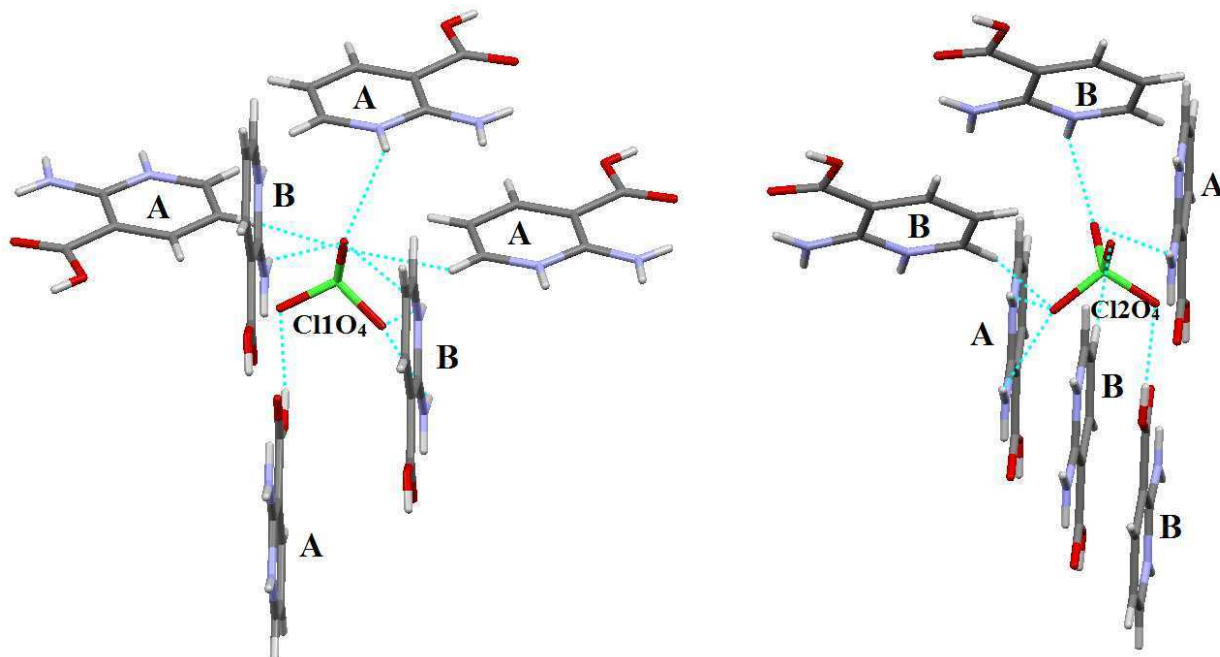
I-1-4-1- Les anions perchlorate :

Les atomes de chlore des deux anions occupent des positions générales; chacun entre eux, et en accord avec son hybridation sp^3 , est entouré de quatre atomes d'oxygène qui forment un tétraèdre presque régulier. Les distances Cl-O et les angles O-Cl-O varient respectivement entre (1.4319Å et 1.4470Å) et (108.30° et 110.08°) (Tableau-8 et -9 de l'annexe). Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature, dans le tableau-1 sont données quelques valeurs des distances et des angles de liaisons rencontrés dans des composés homologues.

Tableau-1 : Distances et angles dans l'anion perchlorate dans quelques structures cristallines.

Structure	Cl—O (Å)	O—Cl—O (°)
2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium perchlorate bis(2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate) monohydrate[4].	1.43(13)-1.45(13)	109(8)-110(9)
4-Iodoanilinium perchlorate 18-crown-6 clathrate [5].	1.444(2)-1.449(2)	109.14(14)-109.65(9)
4-Butylanilinium perchlorate [6].	1.398(5)-1.439(3)	107.8(3)-110.5(4)
3-(2,6-Dimethylanilino)imidazo[1,2-a]-pyridin-1-ium perchlorate [7].	1.4239(8)-1.4528(7)	108.58(4)-110.96(6)

Les deux types d'anion (ClO_4^- et Cl_2O_4^-) ont des environnements semblables avec chacun six voisins cationiques. L'anion de type (ClO_4^-) est entouré par quatre cations de type (A) et deux cations de type (B), avec lesquels il forme huit liaisons hydrogènes trois de type N-H...O, une de type O-H...O et les deux qui restent sont de type C-H...O (Figure -8). On observe l'inverse pour l'anion de type (Cl_2O_4^-) c.-à-d. dans ce cas l'anion perchlorate est entouré de quatre cations de type (B) et de deux cations de type (A), qui lui sont liées par sept liaisons hydrogènes : cinq de type N-H...O, une de type C-H...O et l'autre de type O-H...O (Figure-8).

Figure-8 : Environnements des deux entités anioniques (ClO_4^- et Cl_2O_4^-).

I-1-4-2- Les cations (A) et (B):

Le cation 2-amino-3-carboxypyridinium est une entité plane présentant un système cyclique conjugué, de géométrie semblable à celle rapportée dans la structure de l'acide 2-aminonicotinique [8-9] sauf pour les longueurs des liaisons C-O du groupement -COO. Dans la structure de l'acide 2-aminonicotinique, le groupement -COOH transfère son proton à l'atome

d'azote du cycle menant à la formation d'un zwitterion. Dans cette forme zwitterionique les deux distances C-O sont du même ordre (1.234(2)Å et 1.266(2)Å) alors que dans la présente structure, on observe une distance courte (1.212(3)Å et 1.214(3)Å dans (A) et (B) respectivement) et une distance longue (1.320(3)Å et 1.325(3)Å dans (A) et (B) respectivement) (Figure-9).

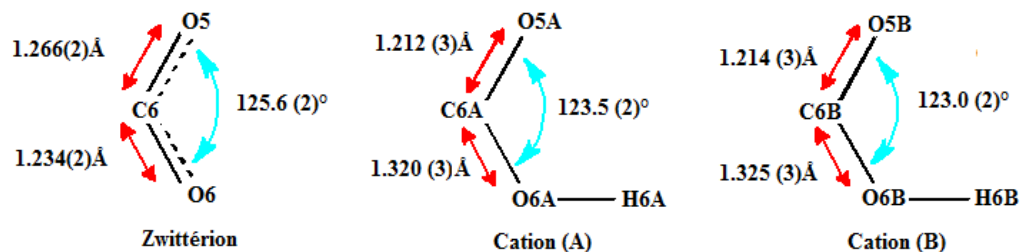


Figure-9: Longueurs des liaisons C-O du groupe carboxylate dans l'acide 2-aminonicotinique et du groupe carboxylique des cations (A) et (B) dans le composé DATCPPr.

Quant aux environnements des deux entités cationiques (A) et (B), la projection de la figure-10 montre qu'ils sont assez semblables.

- Le cation de type (A) est entouré par quatre anions de type (Cl1O₄⁻), deux anions de type (Cl2O₄⁻) et un cation de type (B).
- Le cation de type (B) est entouré par quatre anions de type (Cl2O₄⁻), deux anions de type (Cl1O₄⁻), et un cation de type (A).

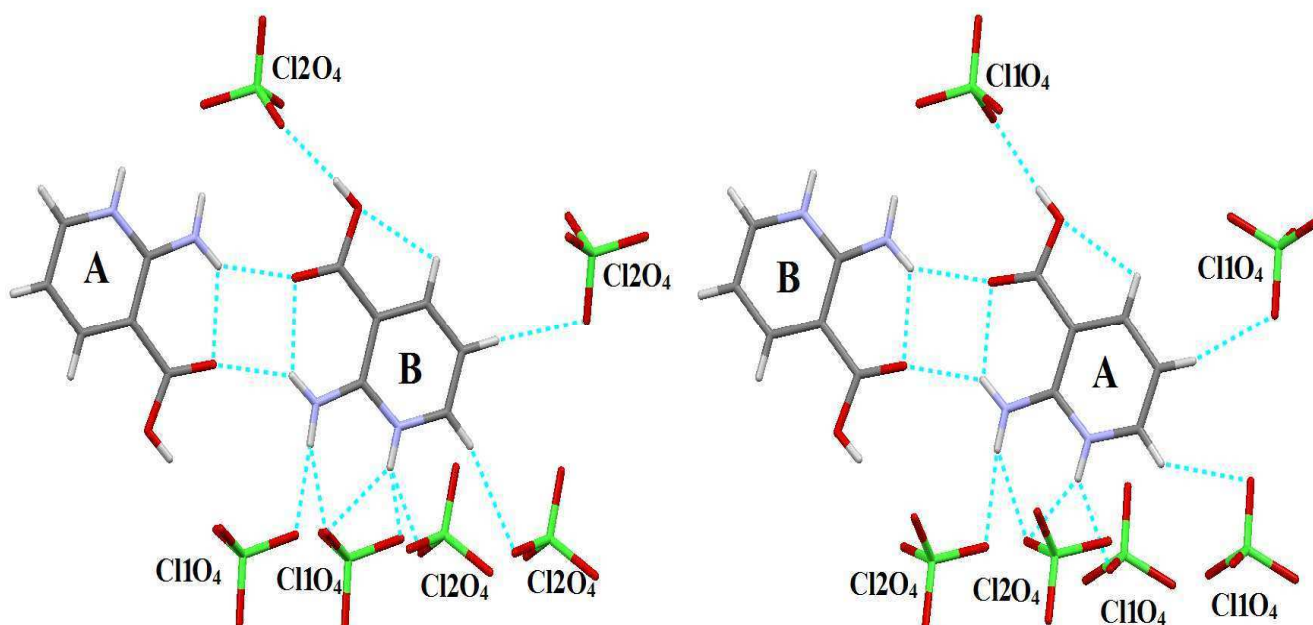


Figure-10 : Environnements des entités cationiques (A) et (B).

I-1-4-3- Les liaisons hydrogène:

L'examen des liaisons hydrogène a montré l'existence d'interactions de type cation-anion et cation-cation intra et intermoléculaires; les interactions de type anion-anion sont bien sûr absentes puisque l'anion perchlorate ne contient pas d'atomes d'hydrogène. Ces liaisons adoptent des configurations différentes dont quelques unes sont illustrées dans la figure-11.

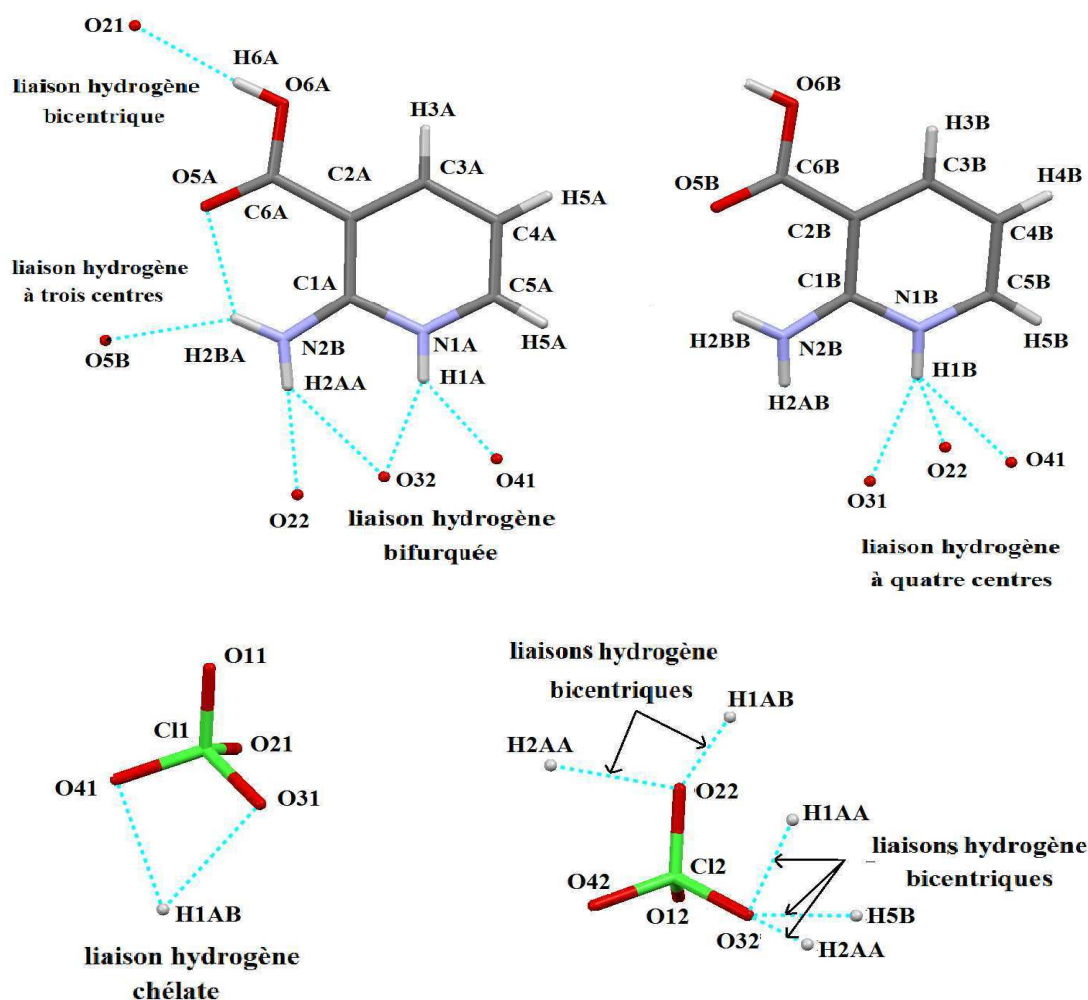


Figure-11 : Quelques exemples des différentes configurations des liaisons hydrogène observées dans le composé DATCPPr.

Bien que toutes les liaisons présentes sont de type modéré, si on considère les distances H-accepteur, donneur-accepteur et les angles D-H...A, (tableaux 2, 3 et 4), leurs forces sont assez variées et s'étendant des plus faibles (C-H...O) jusqu'aux plus fortes (O-H...O et N-H...O).

I-1-4-3-a- Les liaisons de type O-H...O :

Il y a deux liaisons de ce type, et elles sont les liaisons les plus fortes dans ce composé; la liaison O6A-H6A...O21 s'établit entre le O-H du groupement carboxylique du cation (A) et un

atome d'oxygène de l'anion perchlorate, la liaison O6B–H6B...O42 est similaire à la précédente mais c'est entre le cation (B) et l'anion qu'elle se forme (tableau-2).

Tableau-2 : les liaisons hydrogène de type O–H...O dans le composé DATCPPr.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O6B–H6B...O42	0.82	1.96	2.779(3)	176
O6A–H6A ...O21	0.82	1.99	2.810(3)	173

I-1-4-3-b- Les liaisons de type N–H...O :

Ces liaisons sont moins fortes que les précédentes, leurs forces sont variées et elles sont plutôt moyennes. Dans cette catégorie, les liaisons les plus fortes sont repérées entre le –NH₂ d'un cation et le C=O de l'autre cation (N2B–H2BB...O5Aⁱⁱⁱ et N2A–H2BA...O5B^{iv}); les deux liaisons N1A–H1AA...O41ⁱ et N1B–H1AB...O41 sont les plus faibles et elles résultent de l'interaction entre l'oxygène O41 et le –NH du groupement imine des cations (A) et (B) (tableau-3).

Tableau-3 : les liaisons hydrogène N–H...O dans le composé DATCPPr.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2B–H2BB...O5A ⁱ	0.86	2.22	2.928(3)	145
N2A–H2BA...O5B ⁱⁱ	0.86	2.19	2.971(3)	144
N2B–H2AB...O41 ⁱ	0.86	2.54	3.268(3)	143
N1A–H1AA...O32	0.86	2.24	2.968(3)	142
N2A–H2AA...O22 ⁱⁱ	0.86	2.50	3.211(3)	141
N1B–H1AB...O31	0.86	2.31	3.005(3)	138
N2B–H2AB...O31	0.86	2.32	3.000(3)	136
N1B–H1AB...O22 ⁱⁱⁱ	0.86	2.34	2.992(3)	133
N2A–H2AA...O32	0.86	2.58	3.231(3)	133
N2A–H2BA...O5A	0.86	2.09	2.711(3)	129
N2B–H2BB...O5B	0.86	2.07	2.693(3)	128
N1A–H1AA...O41 ⁱⁱⁱ	0.86	2.41	3.004(3)	126
N1B–H1AB...O41	0.86	2.54	3.057(3)	120

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

I-1-4-3-c- Les liaisons de type C–H...O:

Les forces des liaisons de ce groupe sont diverses, les plus faibles sont de type intramoléculaires (C3A–H3A...O6A et C3B–H3B...O6B); les autres liaisons toutes de type cation-anion sont plus ou moins fortes (tableau-4).

Tableau-4 : Les liaisons hydrogène C–H...O dans le composé DATCPPr.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C4B–H4B...O12 ⁱ	0.93	2.52	3.450(3)	177
C5B–H5B...O32 ⁱⁱ	0.93	2.53	3.433(3)	165
C4A–H4A...O11 ⁱⁱⁱ	0.93	2.37	3.277(3)	164
C5A–H5A...O11 ^{iv}	0.93	2.57	3.312(3)	137
C3A–H3A...O6A	0.93	2.38	2.711(3)	100
C3B–H3B...O6B	0.93	2.41	2.735(3)	100

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

I-1-5- Graphe de modèle des liaisons hydrogène de la structure DATCPPr :

Le graphe quantitatif de modèle des liaisons hydrogène de la présente structure a été réalisé à l'aide du programme RPluto [10]. Le graphe unitaire dans cette structure est :

$$N_1 = DDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDD S_1^1(5) S_1^1(5) S_1^1(6) S_1^1(6) / D = D_1^1(2)$$

Les trois modèles de motifs présents dans ce graphe unitaire sont illustrés par la figure-12.

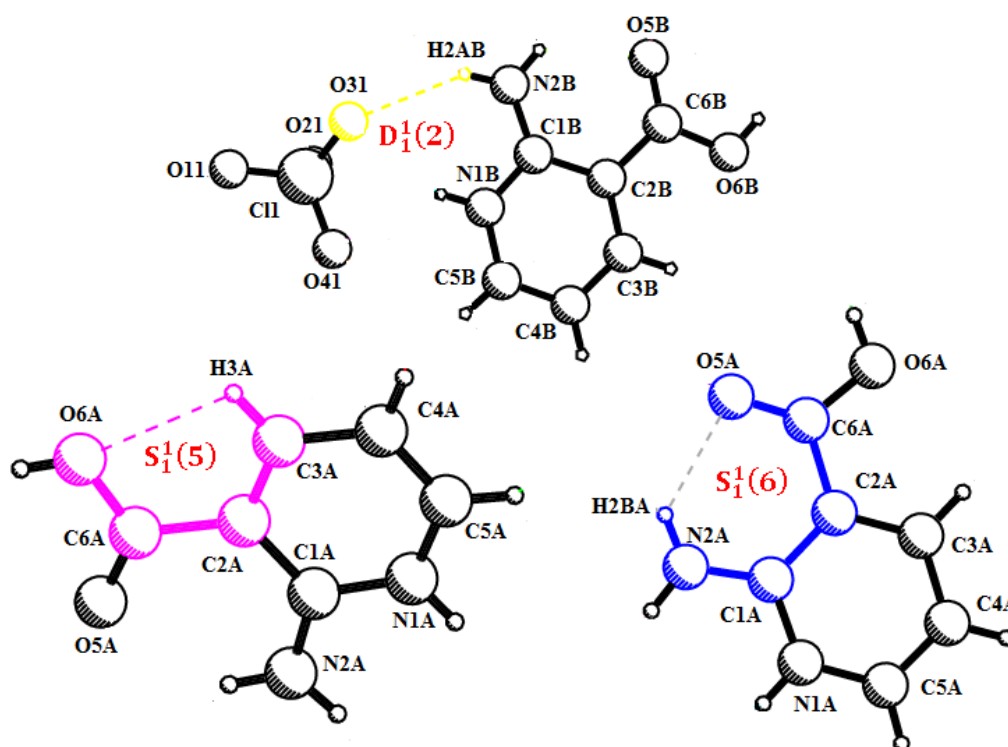


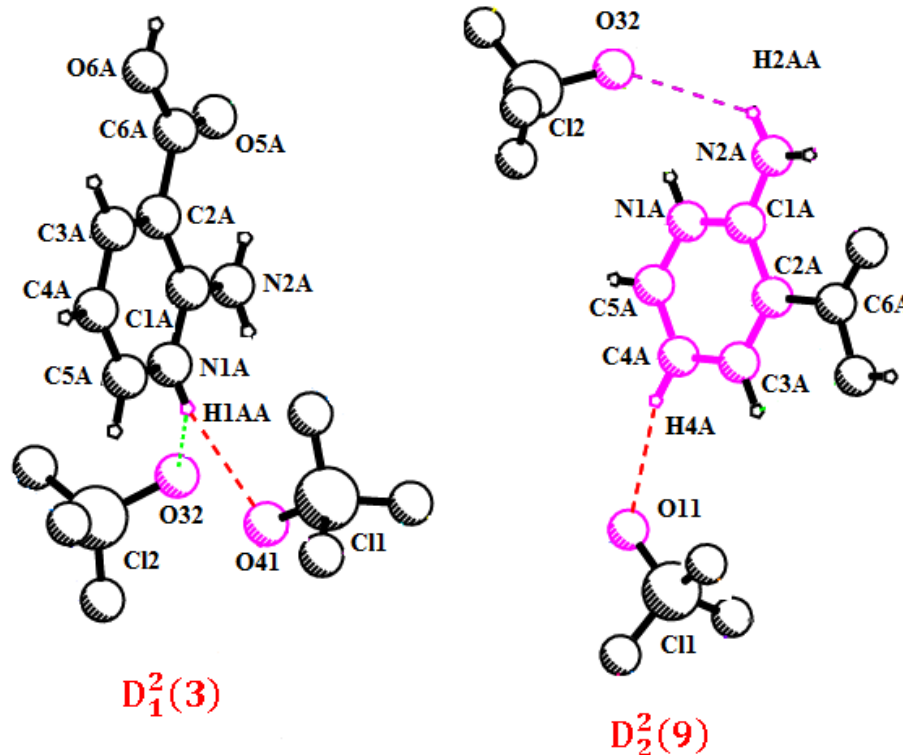
Figure-12 : Modèles de motifs du graphe unitaire.

Les vingt-un liaisons hydrogène indépendantes formées dans ce composé, se combinent deux à deux pour former le graphe binaire dont les motifs sont en majorité de type D avec des degrés variés; des motifs de types C et R sont également discernés. Le graphe basique est $D_1^2(3)$ ($D_2^1(3)$) et le graphe complexe est $R_4^4(20)$. Dans ce qui suit quelques modèles de ces motifs sont examinés :

I-1-5-1- Motifs de type D (chaîne finie):

les motifs $D_1^2(3)$, $D_2^1(3)$, $D_2^2(5)$, $D_2^2(6)$, $D_2^2(7)$, $D_2^2(8)$ et $D_2^2(9)$ sont les différents chaînes finies observées dans le graphe binaire de la présente structure. Le motif avec le plus petit degré est $D_1^2(3)$, on cite par exemple ce qui résulte de la combinaison des deux liaisons $N1A-H1AA...O32$ et $N1A-H1AA...O41$ (figure-13). Le motif $D_2^1(3)$ (par exemple $N1B-H1AB...O22$ et $N2A-H2AA...O22$) est également de degré 3 mais dans son cas le nombre de donneurs est égale à 2 et le nombre d'accepteurs est égale à 1 (figure-13).

Le motif avec le plus grand degré est $D_2^2(9)$, plusieurs liaisons se combinent deux à deux pour former ce type de motif, c'est le cas par exemple des liaisons $N2A-H2AA...O32$ et $C4A-H4A...O11$ (figure-13) (tableau-11 , annexe).



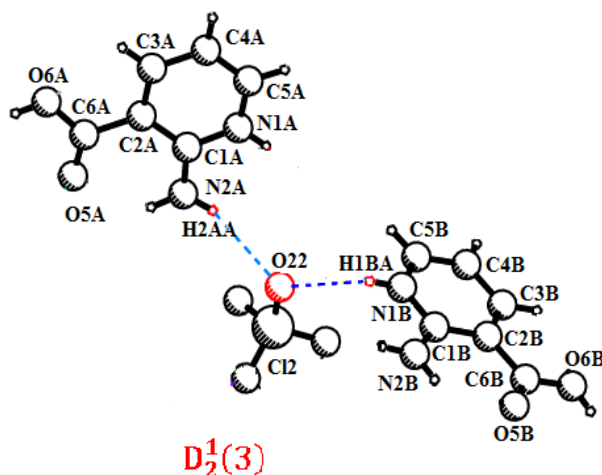
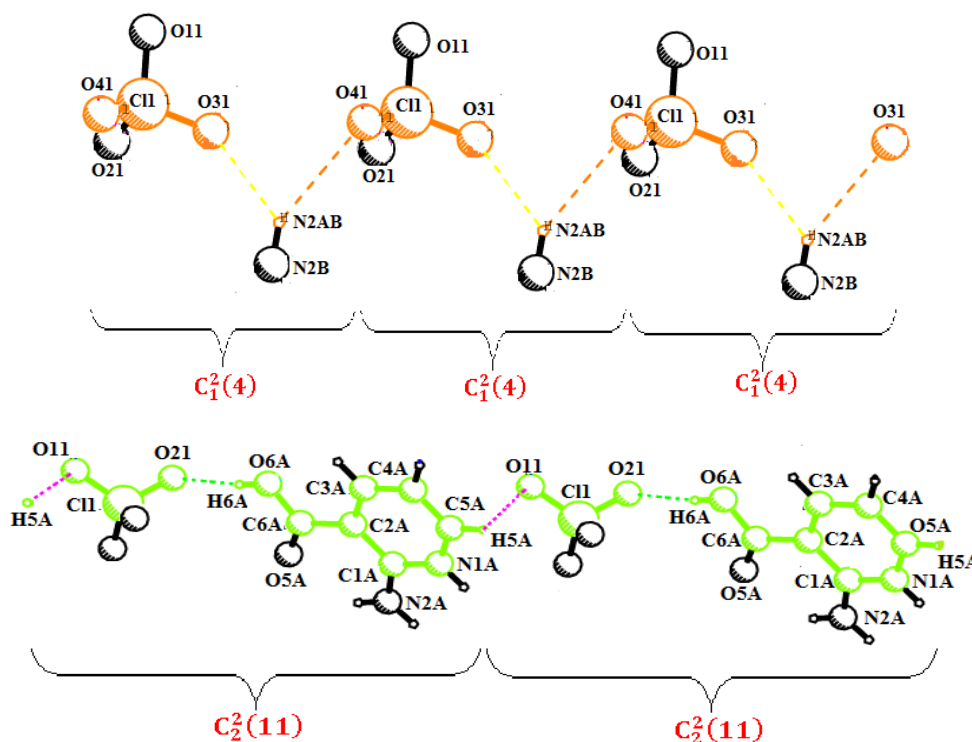


Figure-13 : Quelques motifs de type D.

I-1-5-2- Motifs de type C (chaîne infinie) :

plusieurs chaînes infinies à degrés différents sont examinées dans cette structure : $C_1^2(4)$, $C_1^2(6)$, $C_2^2(7)$, $C_2^2(8)$, $C_2^2(10)$ et $C_2^2(11)$ (tableau-11, annexe). Le motif avec le plus petit degré est $C_1^2(4)$, il est obtenu de l'assemblage de la liaison N2B–H2AB...O31 avec la liaison N2B–H2AB...O41 (figure-14). Le motif avec le plus grand degré est $C_2^2(11)$; deux combinaisons différentes conduisent à ce même motif c'est celle de la liaison O6B–H6B...O42 avec la liaison C5B–H5B...O32 et celle de la liaison C5A–H5A...O11 avec la liaison O6A–H6A...O21 (tableau-11, annexe).

Figure-14 : Motifs $C_1^2(4)$ et $C_2^2(11)$.

I-1-5-3- Motifs de type R (cycle):

Pour ce type de motifs, des degrés très distincts sont remarquables : le plus petit degré est 4 et le plus grand degré est 20. D'autres cycles de tailles importantes sont également présents c'est le cas des cycles $R_4^4(14)$ et $R_4^4(16)$ (tableau-11, annexe) (figure-15).

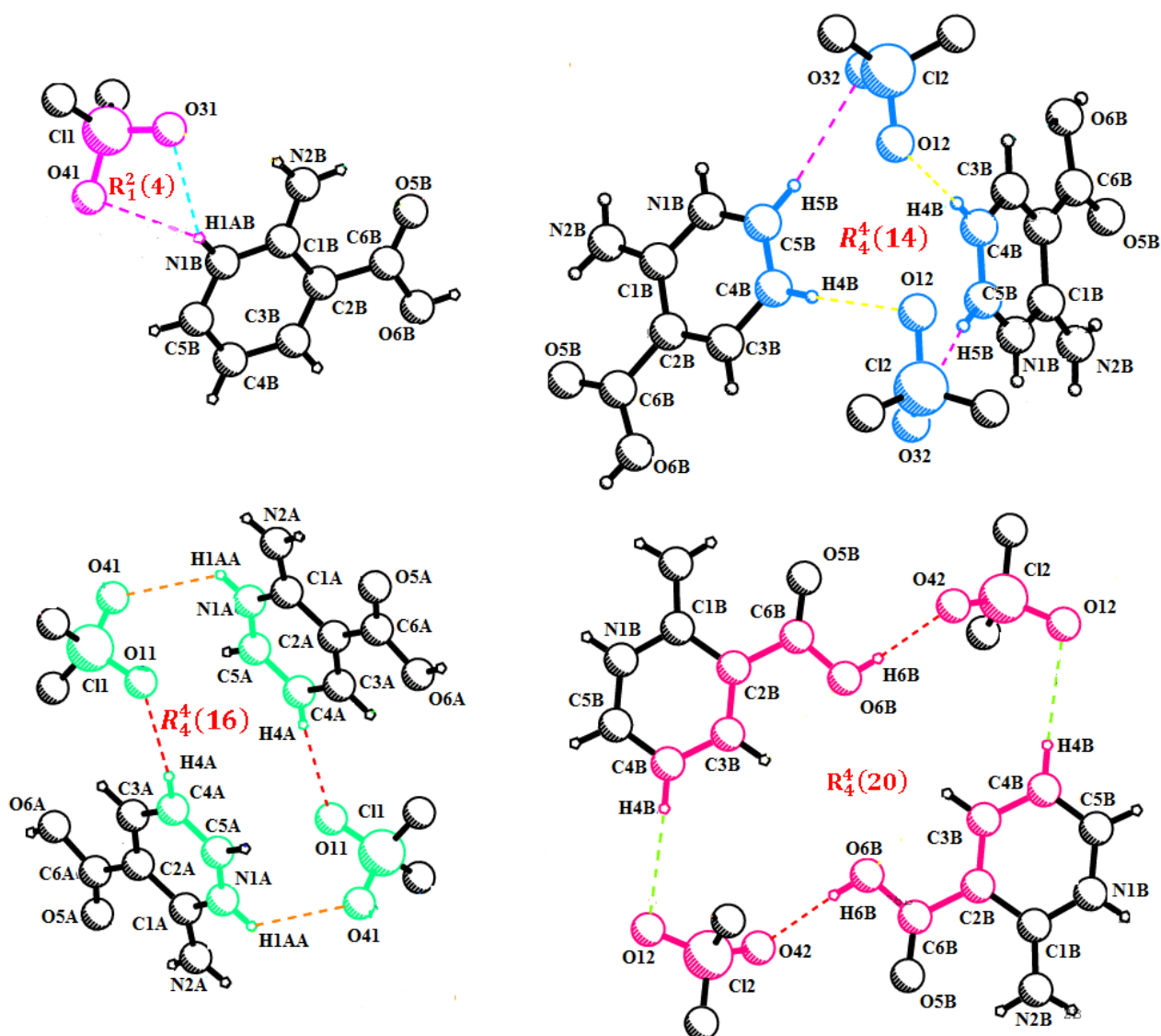


Figure-15 : Quelques motifs de type R dans le DATCPPr.

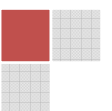
Références bibliographiques:

- [1] L.J. Farrugia. WinGX suite for smallmolecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* **1999**, **32**, P: 837-838.
- [2] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori & R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2003**, **36**, P: 1103.
- [3] G. M. Sheldrick. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, **A64**, P: 112–122.
- [4] F. Berrah, S. Bouacida, A. Bouhraoua & T. Roisnel. 2-Amino-3-carboxypyrazin-1-ium perchlorate bis(2-aminopyrazin-1-ium-3-carboxylate) monohydrate. *Acta Cryst.* **2012**, **E68**, P: o1714–o1715
- [5] Zhang & Zhao. 4-Iodoanilinium perchlorate 18-crown-6 clathrate, *Acta Cryst.* **2011**, **E67**, P: o596.
- [6] Cai & Lu. 4-Butylanilinium perchlorate, *Acta Cryst.* **2011**, **E67**, P: o1690.
- [7] Nichol et al. 3-(2,6-Dimethylanilino)imidazo[1,2-a]-pyridin-1-ium perchlorate, *Acta Cryst.* **2011**, **E67**, P: o1224.
- [8] J. A. Dobson & E. G. Roger. 2-Aminonicotinic Acid. *Acta Cryst.* **1997**, **C53**, P: 1427-1429.
- [9] A. Pawlukoja, W. Starosta, J. Leciejewicz, I. Natkaniec & D. Nowak. The Molecular Structure and Dynamics of 2-aminopyridine-3-carboxylic Acid by X-ray Diffraction at 100K, Inelastic Neutron Scattering, Infrared, Raman Spectroscopy and from First Principles Calculations, **2006**, P: 295-302.
- [10] [http:// francais.softpicks/download/RPluto_fr-322752.htm](http://francais.softpicks/download/RPluto_fr-322752.htm)



Chapitre II

Étude comparative



II- Introduction :

Ce chapitre est consacré à la comparaison de la structure du 2-aminonicotinuim (I) [1-2] avec la présente structure (2-amino-3-carboxypyridinium perchlorate (II) [3]) et ses structures homologues, c'est-à-dire les structures qui ont été obtenues avec le même cation (2-amino-3-carboxypyridinium) mais en utilisant des anions différents (dihydrogène phosphate (III) [4], sulfate (IV) [5] et nitrate (V) [6]) afin de voir si la substitution anionique a un effet sur l'arrangement structural et le réseau des liaisons hydrogène dans ces composés.

II-1- Unités asymétriques et mailles élémentaires:

- Les deux composés (II) et (IV) contiennent dans leurs unités asymétriques deux cations, 2-aminonicotinuim; cependant dans les structures (I), (III) et (V), les unités asymétriques sont formées uniquement d'un seul cation (zwitterion dans (I)) (Figure-1). En plus des anions, on note la présence des molécules d'eau dans l'unité asymétrique du composé (IV).

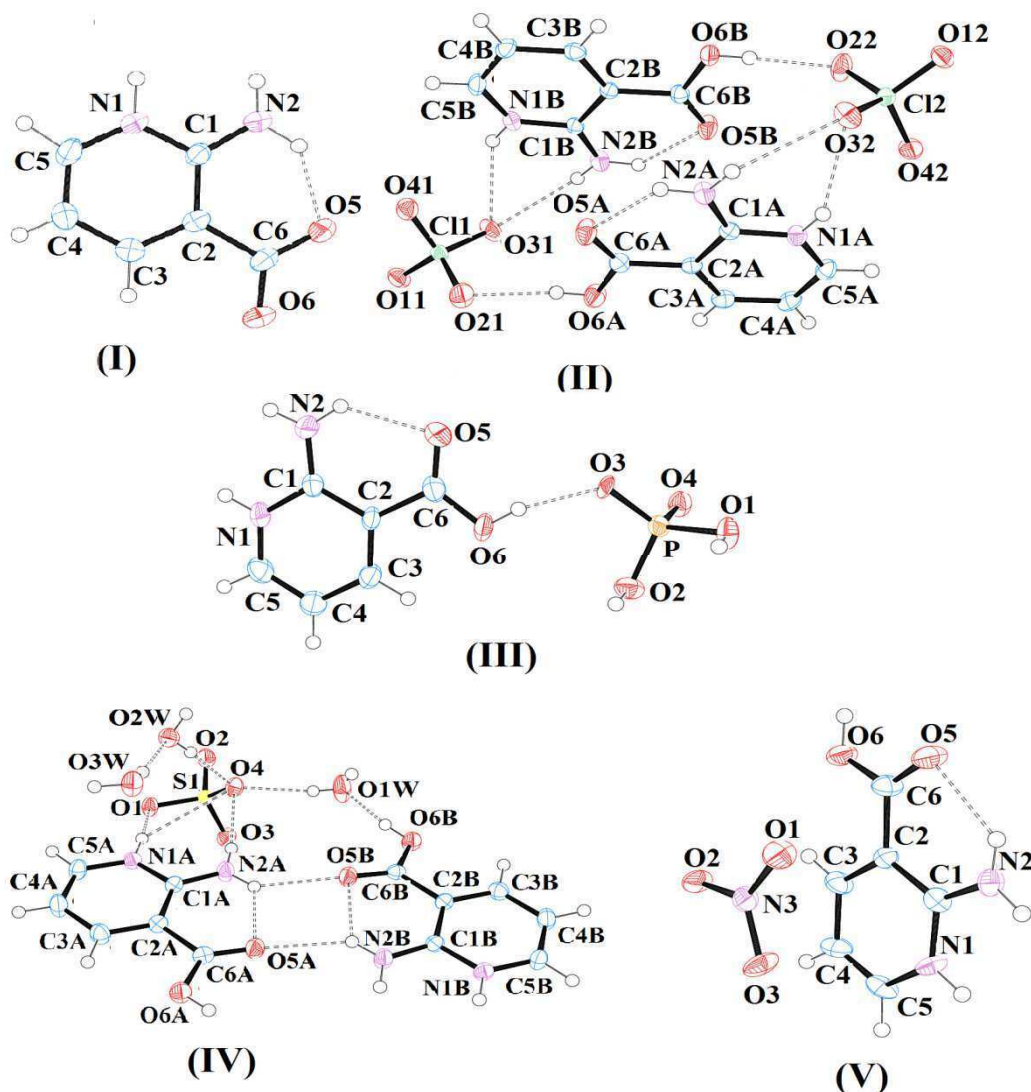


Figure-1: Unités asymétriques des structures (I), (II), (III), (IV) et (V).

- Les mailles élémentaires de ces cinq composés sont assez différentes si on considère leurs groupes d'espace, leurs volumes, le nombre et le type d'entités que contient chacune entre elles (tableau-1).

Tableau-1 : Quelques propriétés structurales des composés (I), (II), (III), (IV) et (V).

Structure	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique	orthorhombique	quadratique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2/c$	$P2_1/n$	$P 2_1 2_1 2_1$	$I 4_1 cd$
Contenu de l'unité asymétrique	1 zwitterion	2 anions et 2 cations	1 cation et 1 anion	2 cations, 1 anion et 3 molécules d'eaux	1 cation et 1 anion
Z (unité par maille)	4	8	4	4	16
structure	1D	3D	3D	3D	2D
configuration des cations	pas de dimère	dimère	dimère	dimère	pas de dimère
volume de la maille(Å ³)	593.80(10)	1821.5(2)	945.4(7)	1853.7(3)	3235.0(14)

II-2- Géométries des entités organiques :

La géométrie du cation 2-amino-3-carboxypyridinium dans les quatre structures (II), (III), (IV) et (V) est similaire avec des distances interatomiques et des angles de liaisons du même ordre (tableau-12, annexe). La forme zwitterionique 2-amino-pyridinium-3-carboxylate observée dans (I) a presque la même géométrie que celle du cation (géométrie du cycle pyridinique et de l'amine), cependant au niveau du groupement $-COO$ les longueurs des liaisons C-O sont différentes : deux liaisons C-O de longueurs proches (1.234 (2)-1.266 (2)Å) sont observées dans le composé (I), alors qu'une distance courte (1.207(6)-1.214(3)Å) et une distance longue (1.304(3)-1.320(3)Å) correspondant aux liaisons C=O et C-OH respectivement sont observées dans les quatre autres composés (tableau-12, annexe).

Les cations dans les trois composés (II), (III) et (IV) se présentent sous forme de dimères : deux cations liés par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène établies entre les groupements carboxylique et amino. Dans le composé (III), les deux cations formant le dimère sont symétriquement dépendants et c'est un centre d'inversion qui les relie. Dans les composés (II) et (IV), ces dimères sont presque centrosymétriques mais leurs deux cations restent

symétriquement indépendants (figure-2). Dans les trois composés (II), (III) et (IV), les cations appartenant au même dimère, sont quasiment coplanaires (tableaux -2 et -3). Dans le composé (I), les zwitterions adoptent une configuration différente en formant des chaînes infinies par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène établies entre le groupement carboxylate et les groupements amino et imine. Dans le composé (V), les cations eux aussi s'arrangent en chaînes infinies mais cette fois via des liaisons C–H...O instaurées entre le C–H d'un premier cation et le C=O du cation adjacent et ainsi de suite (figure-2).

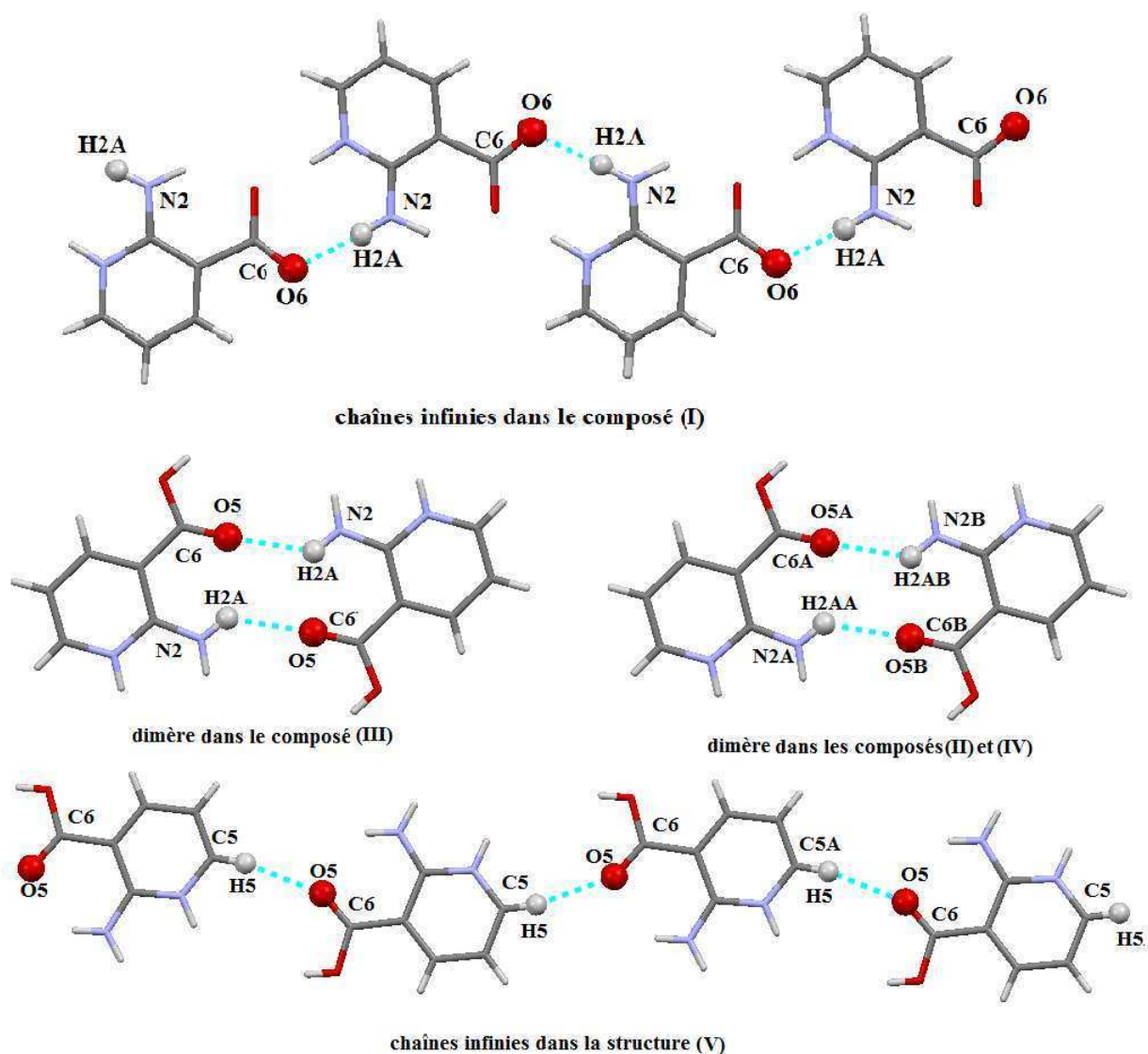


Figure-2: Différentes configurations adoptées par les cations dans les structures (I), (II), (III), (IV) et (V).

Le noyau pyridinique dans le composé (I) est quasiment plan, la déviation maximale de ses atomes par rapport à son plan moyen est égale à $-0.019(2)$ Å. L'angle entre le plan du noyau pyridinique et celui du groupement carboxylate, est égal à $5.0(1)^\circ$; celui avec le plan du groupement amino est égal à $2(2)^\circ$ [1] (tableaux -10 et -13 de l'annexe).

Des valeurs plus ou moins comparables à celles observées dans le composé (I), sont également considérées dans les quatre autres composés (tableaux 10 et -13 de l'annexe); le cation (A) du composé (II) présente la géométrie la plus plane avec une déviation maximale de $-0.002(3)^\circ$ et des angles entre les plans de ses différents groupements ne dépassant pas 1° (tableaux -2 et -3).

Tableau-2 : Les déviations maximales des atomes non hydrogène de l'anneau pyridinique par rapport à son plan moyen dans les cinq structures (I), (II), (III), (IV) et (V).

Composé		Déviations maximales (Å)
(I)		-0.019(2)
(II)	cation (A)	-0.002(3)
	cation (B)	-0.004(2)
(III)		0.003(3)
(IV)	cation (A)	0.011(3)
	cation (B)	-0.009(2)
(V)		0.003(7)

Tableau-3 : Angles entre le plan du noyau pyridinique et ceux des groupements -COO et -NH₂ dans les structures (I), (II), (III), (IV) et (V).

Structure / Angle(°)	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
plan du noyau pyridinique /plan -COO	2 (2)	0.90(12) (A) 3.03(18) (B)	0.50	1.13(14) (A) 6.93(14) (B)	3.46(0)
plan du noyau pyridinique /plan -NH ₂	5.0 (1)	0.15(8) (A) 0.82(14) (B)	1.66	0.90(25) (A) 0.51(5) (B)	0.91(1)
plan -COO /plan -NH ₂	6 (2)	0.96(21) (A) 3.85(22) (B)	1.20	0.51(5) (A) 7.17(33) (B)	2.62(1)
plans des deux noyaux pyridinique du même dimère	/	1.91(7)	0	3.29(8)	/

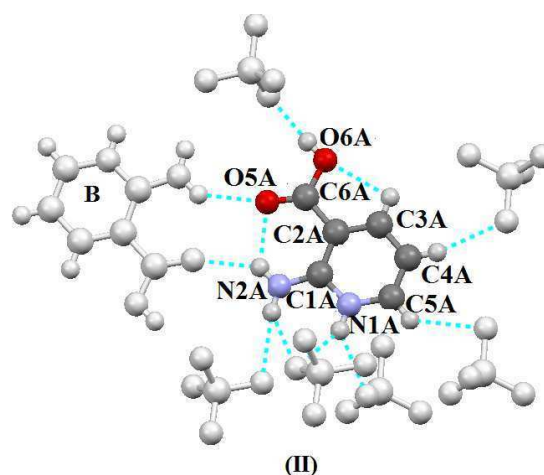
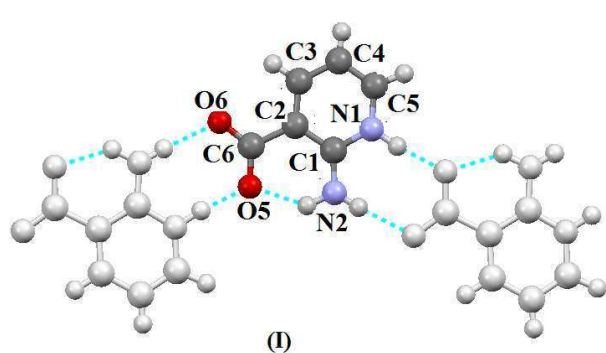
II-3- Environnements des entités organiques (zwitterion et cations) :

Les environnements des entités organiques dans les cinq composés (figure-3) bien que montrant quelques similitudes, sont assez distincts si on considère les points suivants :

- Tous les donneurs et les accepteurs dans les entités cationiques sont impliqués dans des liaisons hydrogène; l'atome C4 fait l'exception puisqu'il participe à des liaisons hydrogène dans les composés (II) et (V) avec des anions tandis que cette interaction disparaît dans les composés (III) et (IV). Les atomes de carbones (C3, C4 et C5) du zwitterion ne participent à aucune liaison hydrogène contrairement à leurs équivalents dans les autres structures et on note que même la liaison intramoléculaire (C3–H3...O6) est absente dans ce cas.

- le cation dans les composés (II), (III) et (IV), a un seul voisin cationique avec lequel il forme un dimère par l'intermédiaire de deux liaisons de type NH...O (par N2B–H2AB...O5A dans (II) et (IV) et par N2–H2A...O5 dans (III)). Cependant, dans le composé (I), chaque zwitterion est lié à deux autres par des liaisons NH...O (N2–H2A...O6 et N1–H1...O5). Dans le composé (V), le cation est lié à deux cations en utilisant la liaison C5–H...O; la liaison de C5–H...O est également observée dans les composés (II), (III) et (IV) mais dans ces cas l'atome d'oxygène appartient aux anions.

- Les interactions de type zwitterion-anion sont absentes dans le composé (I) en raison de l'absence de l'entité anionique ; les cations dans le composé (II) sont engagés à un plus grand nombre de liaisons hydrogène avec leurs voisins anioniques en comparaison avec leurs homologues dans les autres composés : les cations (A) et (B) partagent, chacun avec six anions adjacents, respectivement sept et huit liaisons hydrogène. Tandis que dans les composés (III), (IV), et (V), les cations contribuent respectivement à quatre, trois et cinq liaisons hydrogène avec trois anions H_2PO_4^- , deux anions SO_4^{2-} et quatre anions NO_3^- . On souligne que la liaison O6-H...O observée dans les composés (II), (III) et (V) est établie entre le groupe -OH du cation et l'atome d'oxygène de l'anion tandis que dans le composé (IV) l'atome d'oxygène accepteur appartient à une molécule d'eau (figure-3). Dans les interactions cation- H_2PO_4^- , c'est le cation qui est toujours le donneur malgré que l'anion H_2PO_4^- possède deux hydrogènes.



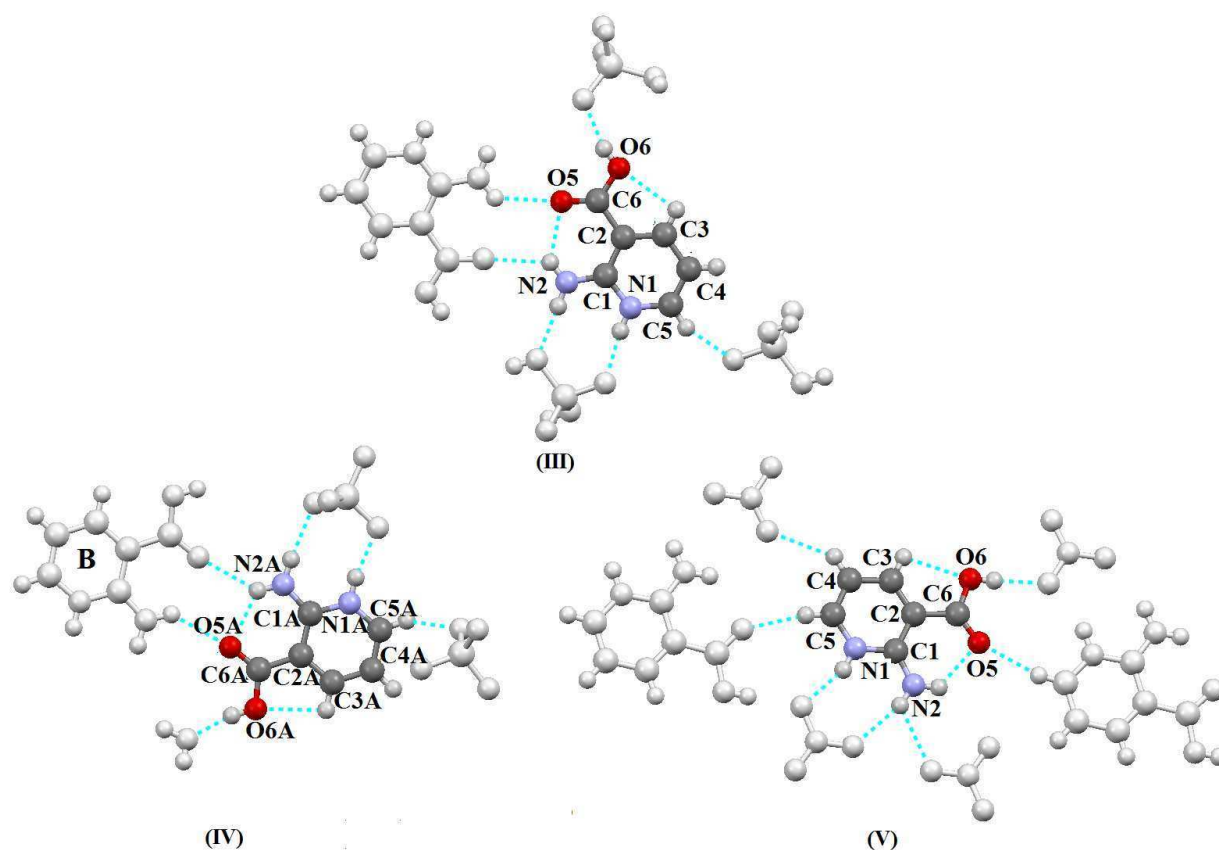


figure-3 : Environnements des entités organiques dans les structures (I), (II), (III), (IV) et (V).

II-4- Géométries des entités anioniques :

Les différences dans les environnements cationiques dans les quatre structures (II), (III), (IV), et (V) peuvent être le résultat des différences entre les géométries (tailles et formes) des anions qui les entourent : la géométrie tétraédrique de l'anion ClO_4^- lui donne plus de flexibilité que l'anion plan NO_3^- ; sa taille, relativement petite comparée à celles des anions SO_4^{2-} et H_2PO_4^- , permet à un grand nombre d'anions perchlorate de se trouver au voisinage du cation dans la structure (II) (tableau-4).

Tableau-4 : Géométrie des différents anions.

Anion	Géométrie	Distance O-X (Å)	Angle O-X-O (°)	Volume (Å ³)
ClO_4^-	tétraédrique	1.4316(17)-1.4466(18)	108.79(12)- 110.44(13)	1.536
H_2PO_4^-	tétraédrique	1.5049(16)-1.5628(14)	106.46(9)-115.27(10)	1.851
SO_4^{2-}	tétraédrique	1.4591(19)-1.4894(17)	107.63(11)-111.44(12)	1.649
NO_3^-	plane	1.225(4)-1.281(4)	117.2(3)-121.4(4)	/

Avec : X=Cl, P, S et N respectivement.

II-5- Les empilements dans les cinq structures :

L'examen étroit des empilements rencontrés dans ces structures, dévoile plus de ressemblance entre les réseaux tridimensionnelles dans les composés (II), (III) et (IV) et met en évidence leur dissimilitude du réseau unidimensionnel adopté par la structure (I) et bidimensionnel de la structure (V). Les chaînes infinies des zwitterions dans le composé (I) se développent parallèlement à l'axe \vec{b} , et aucune liaison n'est observée entre elles suivant les autres directions d'où l'aspect unidimensionnel de cette structure (figure-4 et 5). Dans le composé (V), les chaînes infinies cationiques sont parallèles à l'axe \vec{a} , et de leurs interactions avec les anions nitrates résultent des feuilletts parallèles au plan (001) (figure-6 et -7). Les dimères cationiques liés par l'intermédiaire des anions (et aussi par les molécules d'eau dans le composé (IV)), forment des rubans infinis parallèles à l'axe \vec{c} dans les composés (II) et (IV) et à $[-101]$ dans le composé (III) (figure-8, -9 et -10). Les projections des figures -11, -12 et -13 mettent en évidences la grande similitude entre les empilements dans les structures (II), (III) et (IV) : dans ces trois composés les entités organiques forment des blocs de dimères empilés les uns sur les autres (en forme de π) ; ces blocs gardent la même orientation c.-à-d. qu'ils restent parallèles dans la structure (IV) alors que dans les deux structures (II) et (III) ils sont déviés les uns par rapport aux autres à environ 83.07° et 88.60° respectivement.

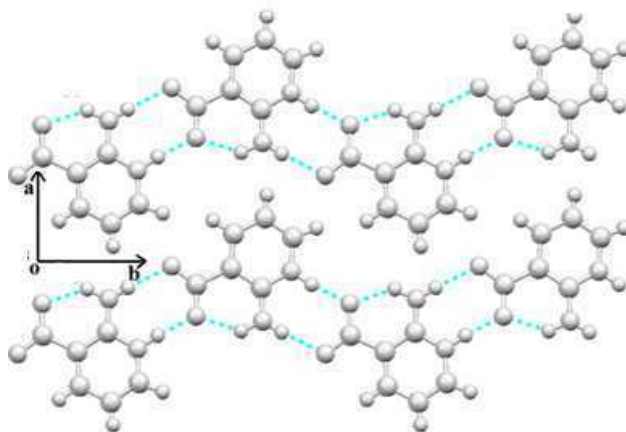


Figure-4 : Projection de la structure (I) suivant l'axe \vec{c} .

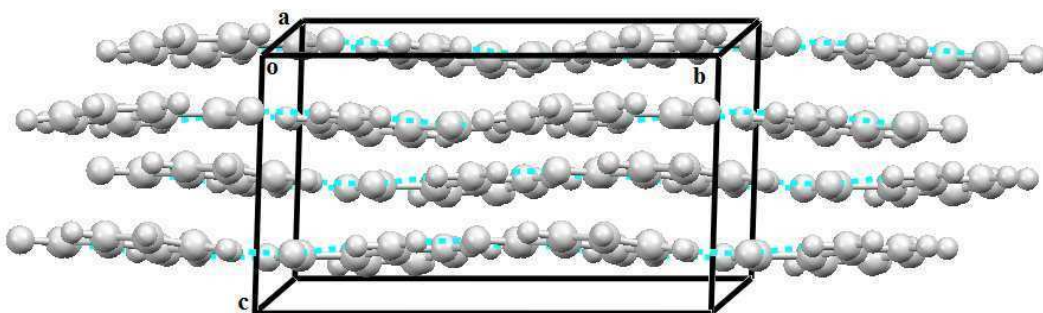


Figure-5 : Vue du réseau unidimensionnel de la structure (I).

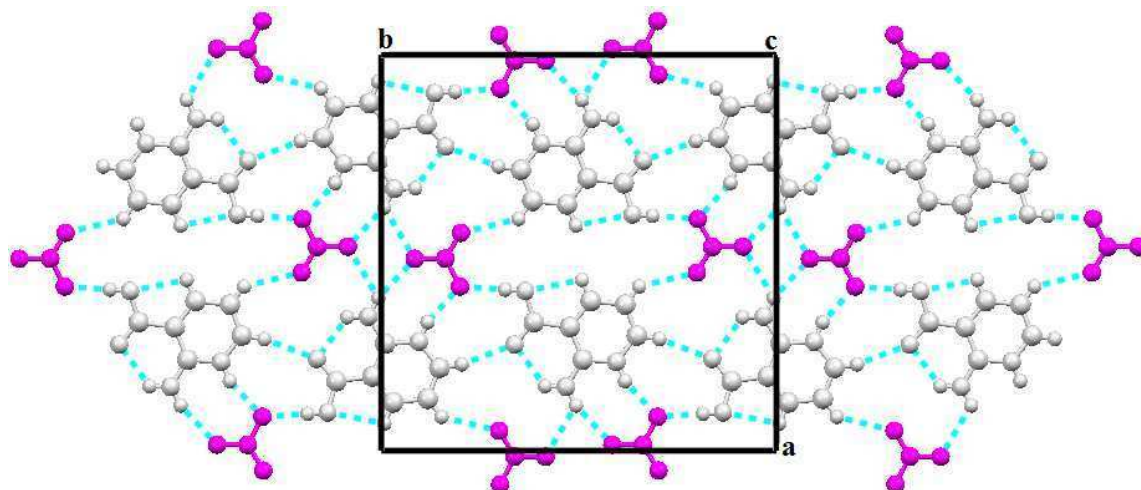


Figure-6 : Projection de la structure (V) suivant l'axe \vec{c} .

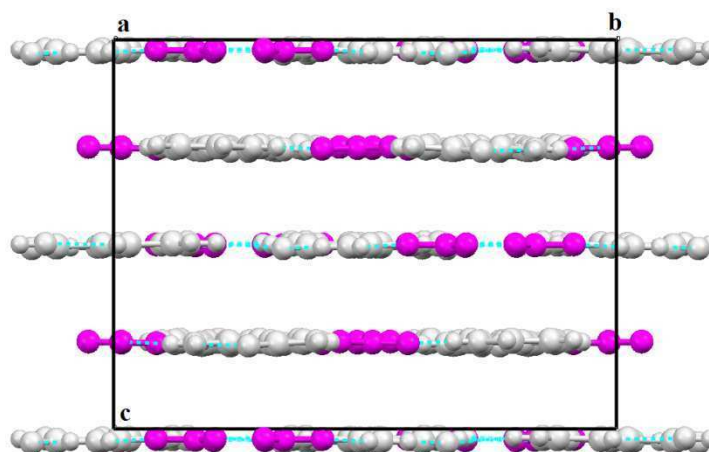


Figure-7 : Projection de la structure (V) suivant l'axe \vec{a} illustrant son réseau 2D.

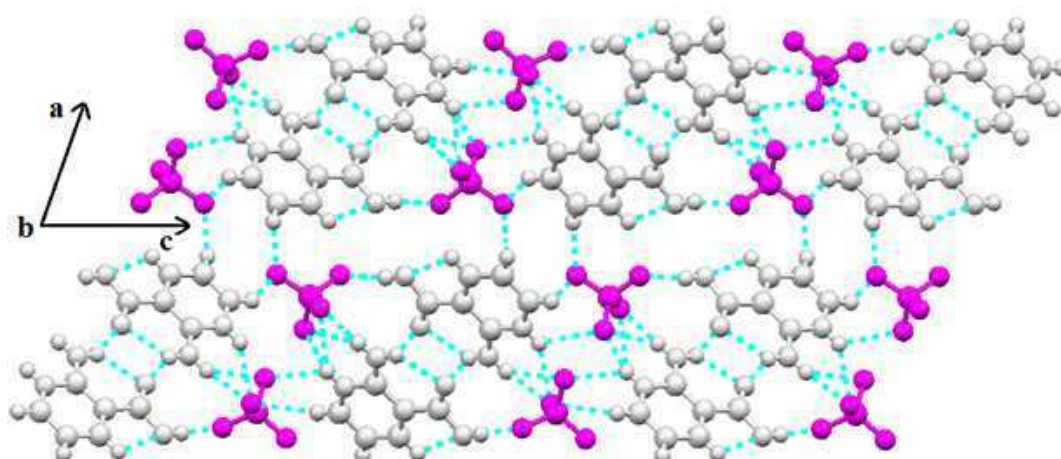


Figure-8 : Projection de la structure (II) suivant l'axe \vec{b} .

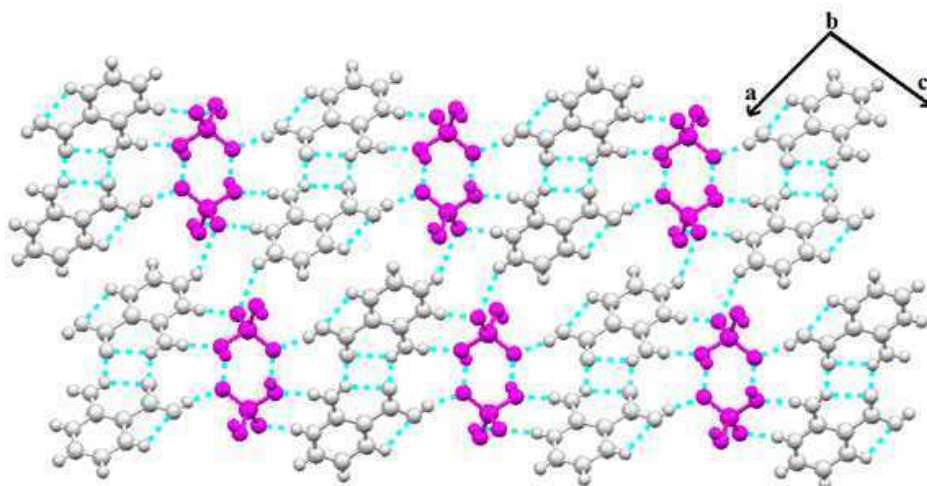


Figure-9 : Projection de la structure (III) suivant l'axe \vec{b} .

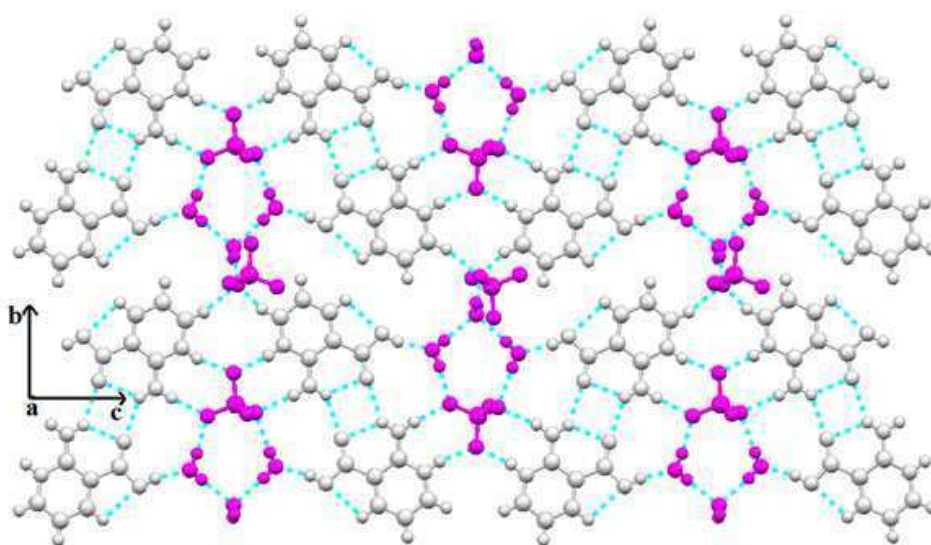


Figure-10 : Projection de la structure (IV) suivant l'axe \vec{b} .

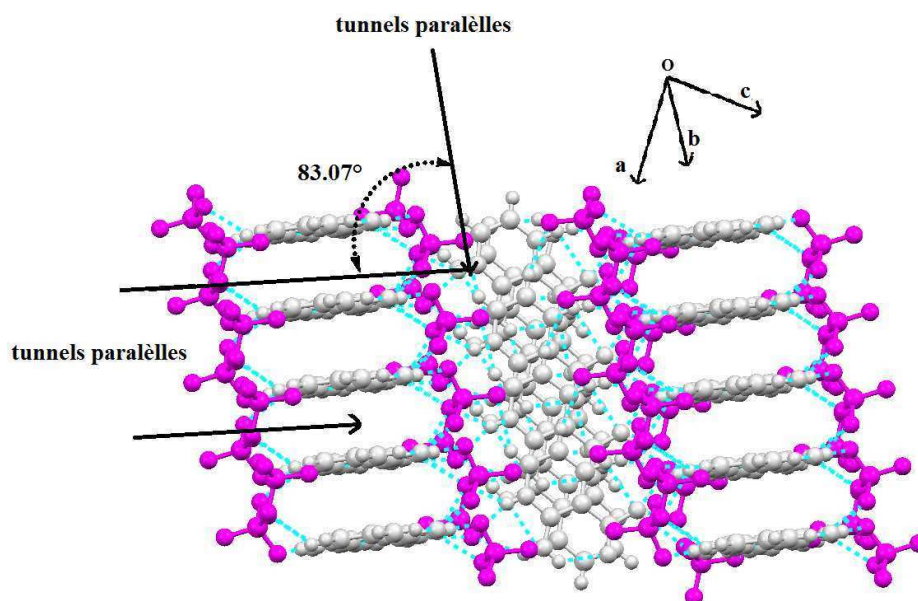


Figure-11 : Vue partielle de la structure (II).

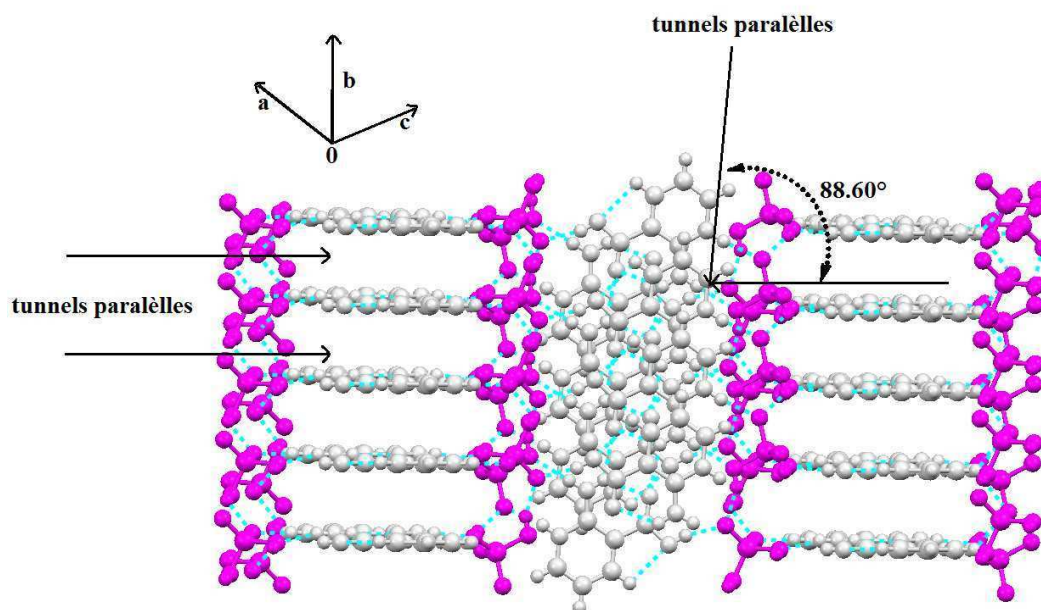
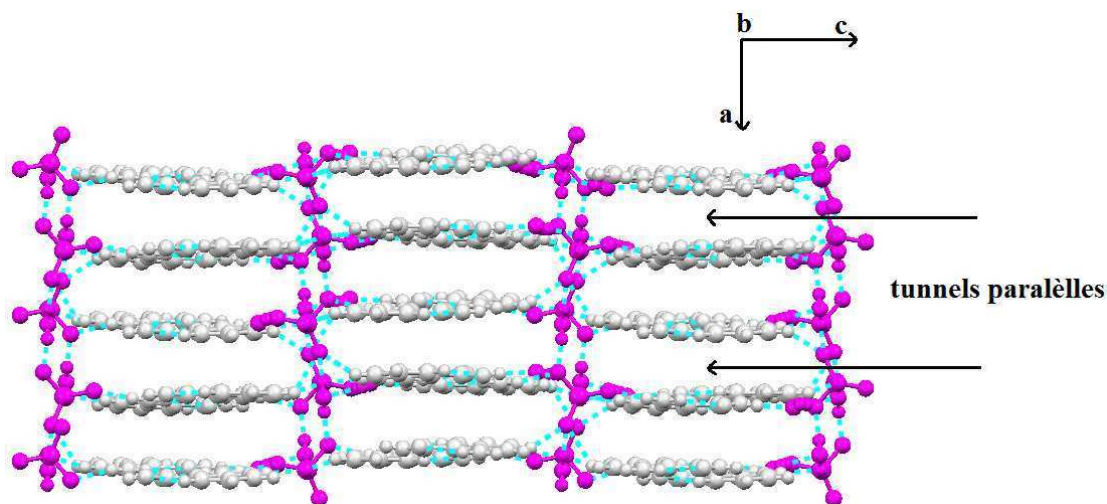


Figure-12 : Vue partielle de la structure (III).

Figure-13 : Projection de la structure (IV) suivant l'axe \vec{b} .

II-6- Réseau des liaisons hydrogène :

II-6-1- Liaison de type cation-cation :

Les liaisons de type cation-cation présentes dans les composés étudiés sont de type N–H...O et C–H...O. Les liaisons N2–H2B...O5 intermoléculaires existent dans les trois composés (II), (III) et (IV), alors qu'elles sont seulement intramoléculaires dans les composés (I) et (V). Les forces des liaisons N2–H2B...O5 intra sont toutes du même ordre dans les composés (II), (III), (IV) et (V) et s'écartent légèrement de celle de leur équivalente dans le composé (I) (tableau-9). Quant aux liaisons intermoléculaires, les liaisons N2–H2B...O5 de la structure (II) sont les plus fortes et celle de la structure (IV) la plus faible (tableau-5). Et c'est la même remarque pour les liaisons intramoléculaires C3–H3...O6 présentes dans les quatre composés (II), (III), (IV) et (V)

(tableau-5). La liaison N1–H1...O5 intermoléculaire n'est décelée que dans la structure (I), elle est visiblement la plus forte des liaisons de type cation-cation; cependant, les liaisons N2–H2B...O6 et C5–H5...O5 intermoléculaires sont observées seulement dans les structures (I) et (V) respectivement (tableau-5).

Tableau-5 : Les liaisons hydrogène de type cation-cation dans les cinq structures étudiées.

Structure	Liaison	D - H	H...A	D...A	D - H...A
(I)	N1–H1...O5	0.96(2)	1.70(2)	2.6523(19)	174(2)
	N2–H2A...O6	0.88(2)	1.93(2)	2.8064(19)	173.6(18)
	N2–H2B...O5 ^{Intra}	0.95(2)	1.88(2)	2.6507(18)	137(2)
(II)	N2B–H2BB...O5A	0.86	2.22	2.971(3)	145
	N2A–H2BA...O5B	0.86	2.19	2.928(3)	144
	N2B–H2BB...O5B ^{Intra}	0.86	2.07	2.693(3)	128
	N2A–H2BA...O5A ^{Intra}	0.86	2.09	2.711(3)	129
	C3A–H3A...O6A ^{Intra}	0.93	2.38	2.711(3)	100
	C3B–H3B...O6B ^{Intra}	0.93	2.41	2.735(3)	100
(III)	N2–H2B...O5	0.86	2.27	2.914(3)	131
	N2–H2B...O5 ^{Intra}	0.86	2.08	2.712(3)	129
	C3–H3...O6 ^{Intra}	0.93	2.36	2.694(3)	101
(IV)	N2A–H2BA...O5B	0.88	2.27	2.978(2)	138
	N2B–H2BB...O5A	0.88	2.25	2.963(3)	138
	N2A–H2BA...O5A ^{Intra}	0.88	2.09	2.726(2)	129
	N2B–H2BB...O5B ^{Intra}	0.88	2.10	2.734(2)	128
	C3A–H3A...O6A ^{Intra}	0.95	2.35	2.697(3)	100
	C3B–H3B...O6B ^{Intra}	0.95	2.38	2.710(3)	100
(V)	C5–H5...O5	0.93	2.30	3.216(6)	167
	N2–H2B...O5 ^{Intra}	0.86	2.10	2.716(5)	128
	C3–H3...O6 ^{Intra}	0.93	2.36	2.703(6)	102

II-6-2- Liaison de type cation-anion :

Des interactions cation-anion résultent des liaisons hydrogène N–H...O, O–H...O et C–H...O qui peuvent être classées en cinq types différents (selon l'atome donneur) (Tableau-6). Les cinq types de liaisons sont présentes dans le composé (II) ; celle de type C4–H4...O, comme nous l'avons indiqué précédemment, sont absentes dans les structures (III) et (IV) et les deux liaisons O6–H6...O et C5–H5...O disparaissent dans les structures (IV) et (V) respectivement (Tableau-6).

Les liaisons de type N1–H1A...O sont comparables dans les structures (III), (IV) et (V) et sont visiblement plus fortes que celles formées dans la structure (II). Les liaisons hydrogène N2–H2A...O sont plus fortes dans les deux structures (III) et (IV) que dans la structure (II) ; dans la structure (V), les deux liaisons N2–H2A...O2 (formées avec les atomes O2 de deux anions nitrate différents) sont de forces assez distinctes. Les liaisons O6–H6...O sont les plus fortes des interactions cation-anion rencontrées dans ces composés, et spécialement la liaison O6–H6...O3 repérée dans le composé (V) (Tableau-6).

Tableau-6 : les liaisons hydrogène de type cation-anion dans les cinq structures étudiées.

Structure	Liaison	D–H	H...A	D...A	D–H...A
(II)	N1A–H1AA...O32	0.86	2.24	2.968(3)	142
	N1A–H1AA...O41	0.86	2.41	3.004(3)	126
	N1B–H1AB...O31	0.86	2.31	3.005(3)	138
	N1B–H1AB...O41	0.86	2.54	3.057(3)	120
	N1B–H1AB...O22	0.86	2.34	2.992(3)	133
	N2B–H2AB...O31	0.86	2.32	3.000(3)	136
	N2B–H2AB...O41	0.86	2.54	3.268(3)	143
	N2A–H2AA...O22	0.86	2.50	3.211(3)	141
	N2A–H2AA...O32	0.86	2.58	3.231(3)	133
	O6A–H6A...O21	0.82	1.99	2.810(3)	173
	O6B–H6B...O42	0.82	1.96	2.779(3)	176
	C4A–H4A...O11	0.93	2.37	3.277(3)	164
	C4B–H4B...O12	0.93	2.52	3.450(3)	177
	C5A–H5A...O11	0.93	2.57	3.312(3)	137
C5B–H5B...O32	0.93	2.53	3.433(3)	165	
(III)	N1–H1A...O4	0.86	1.83	2.684(3)	172
	N2–H2A...O1	0.86	2.03	2.873(3)	169
	O6–H6...O3	0.82	1.78	2.579(3)	165
	C5–H5...O4	0.93	2.52	3.268(3)	138
(IV)	N1A–H1AA...O1	0.88	1.91	2.767(2)	163
	N1B–H1AB...O1	0.88	1.88	2.741(2)	167
	N2A–H2A...O4	0.88	2.05	2.916(2)	166
	N2B–H2AB...O2	0.88	1.94	2.816(3)	173
	C5A–H5A...O3	0.95	2.46	3.142(3)	129
	C5B–H5B...O3	0.95	2.31	3.169(3)	150

(V)	N1-H1A...O3	0.86	1.97	2.803(4)	162
	N2-H2A...O2	0.86	2.18	3.017(4)	165
	N2-H2A...O2	0.86	2.43	2.967(4)	121
	O6-H6...O3	0.82	1.85	2.670(4)	180
	C4-H4...O1	0.93	2.42	3.197(6)	141

II-6-3- Autres types de liaisons hydrogène :

Ces liaisons résultent des interactions entre anion-anion, cation-eau, anion-eau et eau-eau et sont toutes de type O-H...O. Deux liaisons hydrogène de types anion-anion sont présentes uniquement dans le composé (III) ; grâce aux atomes hydrogène de l'anion dihydrogène phosphate, ces liaisons s'établissent entre les tétraèdres H_2PO_4^- qui forment des chaînes infinies (tableau-7). Les liaisons hydrogène de type cation-eau, anion-eau et eau-eau se développent exclusivement dans le composé (IV) ; elles sont dans l'ensemble très fortes (tableau-8).

Tableau-7 : les liaisons hydrogène de type anion-anion dans la structure (III).

Structure	Liaison	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(III)	O1-H1...O3	0.82	1.79	2.504(3)	145
	O2-H2...O4	0.82	2.04	2.560(3)	121

Tableau-8 : les liaisons hydrogène de type cation-eau, anion-eau et eau-eau dans le composé (IV).

Structure	Type de liaison	Liaison	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(IV)	cation-eau	O6A-H6A...O3W	0.84	1.69	2.515(2)	167
		O6B-H6B...O1W	0.84	1.69	2.513(2)	168
	anion-eau	O1W-H2W...O4	0.74(4)	2.03(4)	2.752(3)	166(5)
		O2W-H3W...O3	0.80(3)	1.93(3)	2.716(3)	168(4)
		O2W-H4W...O4	0.87(3)	1.90(3)	2.766(3)	178(5)
		O3W-H6W...O2	0.86(4)	1.87(4)	2.754(3)	176(2)
	eau-eau	O1W-H1W...O2W	0.81(4)	1.94(4)	2.720(3)	169(3)
		O3W-H5W...O2W	0.76(3)	2.00(3)	2.750(3)	176(4)

II-7- Les graphes des liaisons hydrogène :

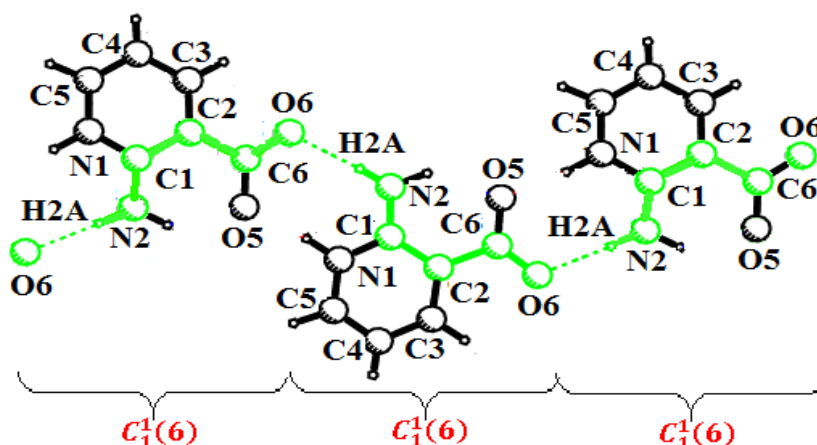
II-7-1- Graphe unitaire :

D'après le tableau-9, on remarque que le motif $S_1^1(6)$ est présent dans les graphes unitaires des cinq composés, ce dernier résulte de la liaison intramoléculaire N2–H2...O5. Des chaînes infinies sont observées dans les graphes des composés (I), (III) et (V), leurs degrés sont respectivement 6, 4 et 7 (figure-14). Ces chaînes résultent des liaisons de type cation-cation dans les composés (I) et (V) alors que dans le composé (III) elles représentent des interactions de type anion-anion (O–H...O) (tableau-9) (tableaux 11, 14, 15, 16 et 17 de l'annexe). Le graphe unitaire du composé (III) est le seul à avoir un motif de type $R_2^2(12)$ qui résulte de la liaison N2–H2...O5 intermoléculaire. Cette liaison bien que présente dans les composés (II) et (IV), ne forme pas ce type de motif et à sa place elle forme le motif $D_1^1(2)$; cela est dû au fait que cette liaison de type cation-cation est formée entre deux cations symétriquement indépendants dans les structures (II) et (IV) (figure-15). Ces deux dernières structures malgré que nettement plus riches en liaisons hydrogène par rapport aux trois autres, leurs graphes unitaires sont en majorité formés de motifs de type chaînes finies $D_1^1(2)$ (tableaux 11, 14, 15, 16 et 17 de l'annexe).

Tableau-9 : Les graphes unitaires des structures (I), (II), (III), (IV) et (V).

structure	graphe unitaire
(I)	$N_1=C_1^1(6)C_1^1(6)S_1^1(6)$
(II)	$N_1=DDDDDDDDDDDDDDDDDD S_1^1(5) S_1^1(5)S_1^1(6) S_1^1(6)$
(III)	$N_1=DDDD S_1^1(5) S_1^1(6)C_1^1(4)C_1^1(4) R_2^2(12)$
(IV)	$N_1=DDDDDDDDDDDDDDDDDD S_1^1(5) S_1^1(5)S_1^1(6) S_1^1(6)$
(V)	$N_1=DDDDDD S_1^1(5) S_1^1(6) C_1^1(7)$

Avec D= $D_1^1(2)$.



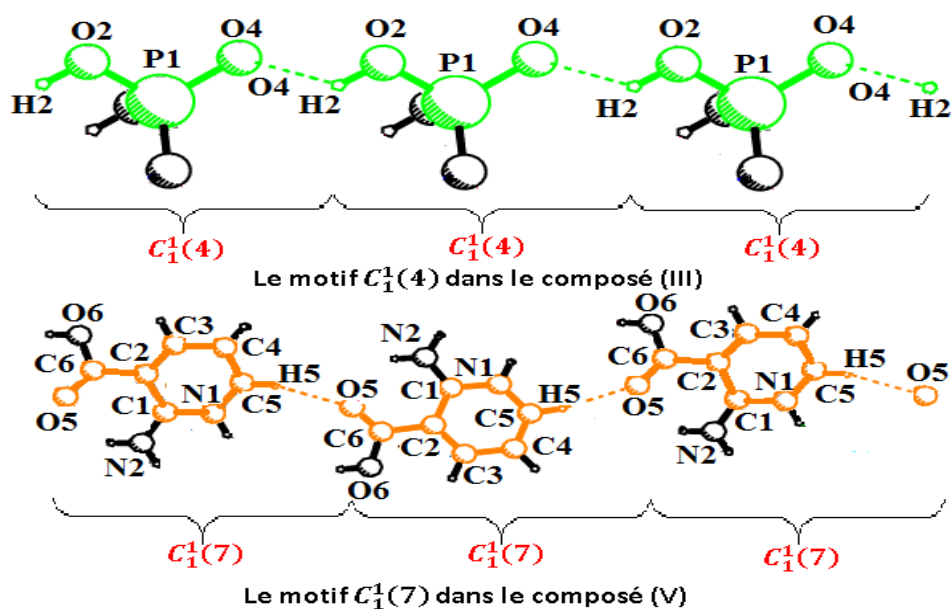


Figure-14 : Les motifs de type C dans les graphes unitaires des composés (I), (III) et (V).

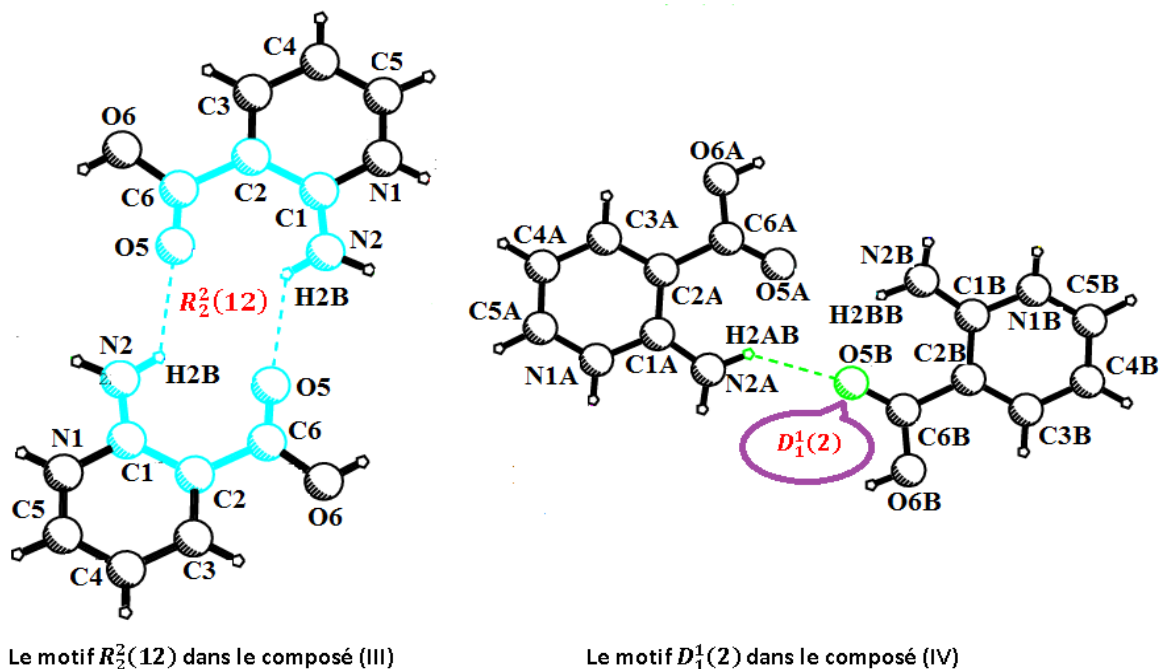
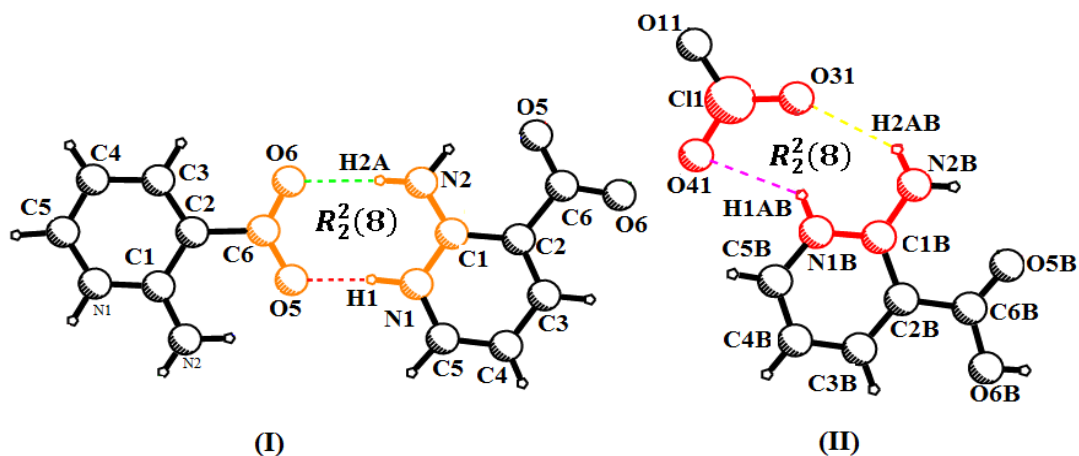
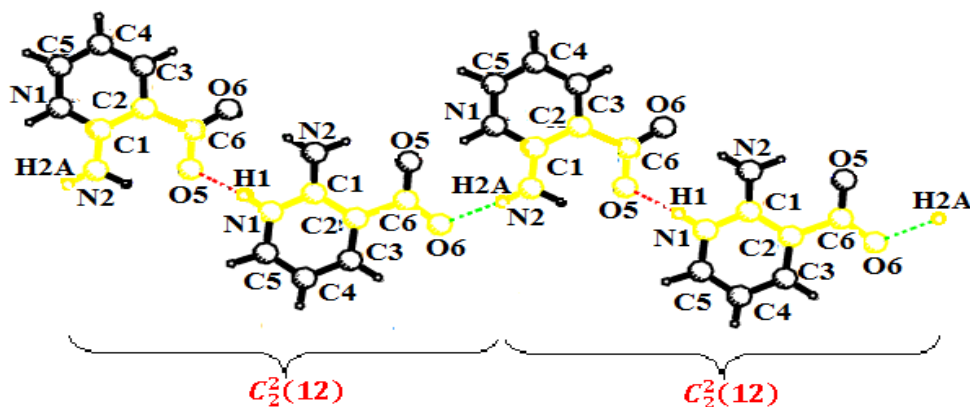


Figure-15 : Les motifs obtenus par la liaison N2H2...O5 dans les graphes unitaires des composés (III) et (IV).

II-7-2- Graphe binaire :

Plusieurs similitudes sont observées entre les graphes binaires des cinq structures, c'est l'exemple du cycle $R_2^2(8)$ qui est formé lors de la combinaison des deux liaisons N1–H1...O et N2–H2A...O de types cation-cation dans le composé (I) et cation-anion dans les autres composés (figure-16) (tableaux 11, 14, 15, 16 et 17 de l'annexe). Il est à souligner que les deux liaisons N1–H1...O5 et N2–H2A...O6, du composé (I), et dont la combinaison conduit au motif $R_2^2(8)$, se combinent également en chaînes infinies $C_2^2(12)$ (figure-17).

Figure-16 : Le cycle $R_2^2(8)$ dans les structures (I) et (II).Figure-17 : Le motif $C_2^2(12)$ dans le composé (I).

Le motif $C_2^2(10)$ est un autre exemple, il est présent dans les graphes des structures (II), (III) et (V), et il résulte de la combinaison des deux liaisons C4–H4...O et N2–H2A...O dans (II) et (V) et de celle des liaisons O6–H6...O et N2–H2A...O dans (III) et (V) toutes de type cation-anion. Les motifs $C_2^2(11)$, $R_2^2(12)$ et $R_4^4(20)$ tous présents dans le graphe binaire du composé (II) sont également repérés dans les graphes des structures (III), (IV) et (V) respectivement. Ces motifs résultent successivement de l'assemblage des deux liaisons C5–H5...O et O6–H6...O, N2–H2...O5 et N2–H2...O5, C4–H4...O et O6–H6...O (figure-18) (tableaux 11, 14, 15, 16 et 17 de l'annexe).

Les deux chaînes $C_2^2(8)$ et $C_2^2(6)$ sont, contrairement aux exemples précédents, des motifs uniques dans les deux composés (III) et (IV) respectivement ; le graphe $C_2^2(8)$ se forme par la combinaison de la liaison O1–H1...O3 avec la liaison O2–H2...O4 toutes les deux de type anion-anion (figure-19), alors que le graphe $C_2^2(6)$ résulte de la combinaison des liaisons O2W–H3W...O3 et O2W–H4W...O4 de type anion-eau (tableaux 15 et 17 de l'annexe) (figure-20).

Le tableau-10 est une récapitulation des graphes binaires observés dans les structures comparées.

Tableau-10 : Exemples des graphes binaires des liaisons hydrogène dans les structures (II), (III), (IV) et (V).

graphe structure		D	C	R	Graphe basique	Graphe complexe
(II)	Degré minimal	$D_2^1(3)$	$C_1^2(4)$	$R_1^2(4)$	$D_2^1(3)$	$R_4^4(20)$
	Degré maximal	$D_2^2(9)$	$C_2^2(11)$	$R_4^4(20)$		
(III)	Degré minimal	$D_3^2(7)$	$C_2^2(8)$	$R_2^2(8)$	$D_3^2(7)$	$R_4^4(18)$
	Degré maximal	$D_3^3(15)$	$C_2^2(11)$	$R_4^4(18)$		
(IV)	Degré minimal	$D_2^1(3)$	$C_2^2(6)$	$R_2^2(8)$	$D_2^1(3)$	$R_2^2(12)$
	Degré maximal	$D_2^2(10)$	$C_2^2(9)$	$R_2^2(12)$		
(V)	Degré minimal	$D_3^3(12)$	$C_1^2(8)$	$R_2^2(4)$	$R_2^2(4)$	$R_4^4(20)$
	Degré maximal	$D_3^3(14)$	$C_2^2(10)$	$R_4^4(20)$		

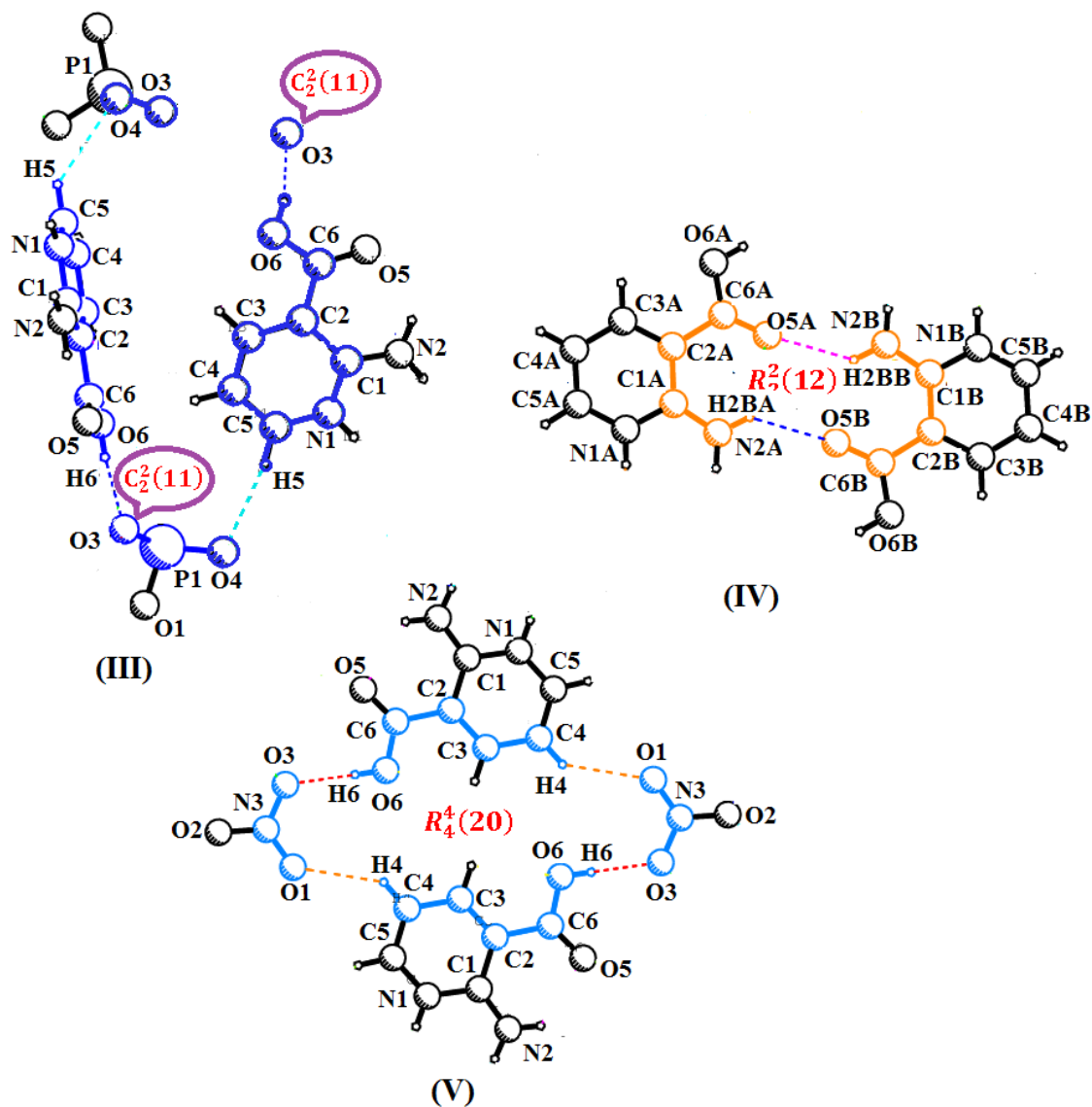
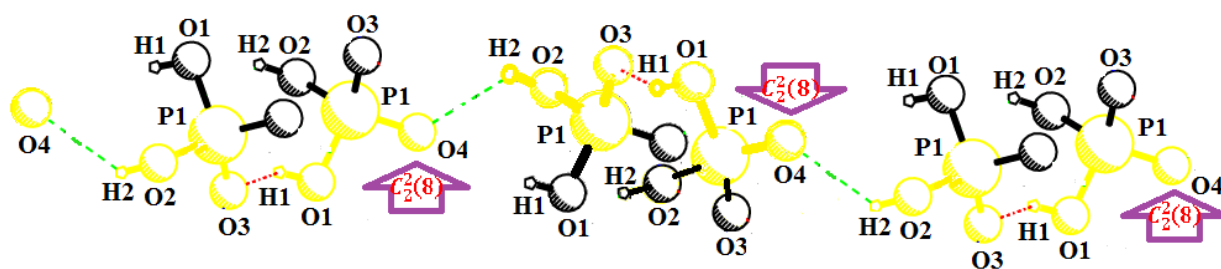
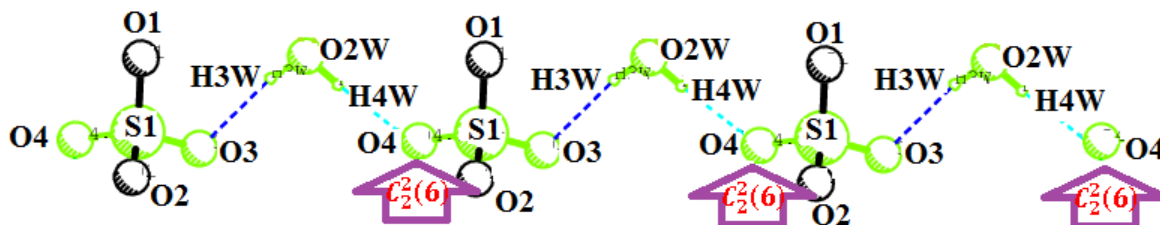


Figure-18 : Les motifs $C_2^2(11)$, $R_2^2(12)$ et $R_4^4(20)$.

Figure-19 : Le motif $C_2^2(8)$ de type anion-anion dans le composé (III).Figure-20 : Le motif $C_2^2(6)$ de type anion-eau dans le composé (IV).

Références bibliographiques:

- [1] J. A. Dobson & E. G. Roger. 2-Aminonicotinic Acid. Acta Cryst. **1997**, **C53**, P: 1427-1429.
- [2] A. Pawlukojć, W. Starosta, J. Leciejewicz, I. Natkaniec & D. Nowak. The Molecular Structure and Dynamics of 2-aminopyridine-3-carboxylic Acid by X-ray Diffraction at 100K, Inelastic Neutron Scattering, Infrared, Raman Spectroscopy and from First Principles Calculations, **2006**, P: 295-302.
- [3] F. Berrah, S. Bouacida, H. Ananaa & T. Roisnel. 2-Amino-3-carboxypyridinium perchlorate. Acta Cryst. **2012**, **E68**, P: o1601–o1602.
- [4] S. Akriche & M. Rzaigui. 2-amino-3-carboxypyridinium dihydrogene phosphate. Acta Cryst. **2007**, **E63**, P: o3460.
- [5] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida & Roisnel Thierry, Bis(2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate, Acta Cryst. **2011**, **E67**, P: o953–o954.
- [6] F. Berrah, S. Bouacidab & T. Roisnel, 2-Amino-3-carboxypyridinium nitrate, Acta Cryst. **2011**. **E67**, P: o2057–o2058.

Conclusion

L'axe de recherche sur les composés hybrides à base de l'acide 2-aminonicotine, nous a permis de synthétiser et de caractériser par diffraction des RX un nouveau composé " le 2-amino- 3-carboxypyridinium perchlorate" riche en interactions intra et intermoléculaires via les ponts hydrogène entre entités cationiques et anioniques.

La théorie des graphes quantitatifs, nous a permis de faire la description du réseau des liaisons hydrogène qui assure la cohésion de cet édifice cristallin. Ces liaisons essentiellement de type N-H...O sont établies entre le cation et ses voisins anioniques et cationiques. Des liaisons de type O-H...O relativement fortes et de faibles interactions de type C-H...O sont également établies. Ces liaisons se combinent de différentes façons ce qui permet la formation de nombreux motifs unitaires et binaires tels que $S_1^1(6)$, $D_1^1(2)$, $D_2^2(9)$, $C_2^2(11)$ et $R_4^4(20)$.

La structure du composé 2-amino- 3-carboxypyridinium perchlorate (II) a été comparée à celles des 2-aminonicotine (I), 2-amino-3-carboxypyridinium dihydrogène phosphate (III), Bis(2-amino-3-carboxypyridinium) sulfate trihydrate (IV) et 2-Amino-3-carboxypyridinium nitrate (V). Pour faire cette comparaison nous avons pris en considération les points suivants :

- Le contenu des unités asymétriques et la symétrie des mailles élémentaires.
- Les géométries des entités organiques (cation et zwitterion).
- Les environnements des différentes entités organiques.
- Les géométries des entités anioniques ClO_4^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} et NO_3^- .
- Les empilements dans les cinq structures.
- Le type de liaisons hydrogène.
- Les graphes des liaisons hydrogène.

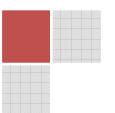
Cette comparaison a montré que la géométrie des entités organiques est quasiment la même avec une légère différence au niveau des groupements carboxyle (carboxylate) et amine. Les cations dans les trois structures (II), (III) et (IV), se combinent en dimères centrosymétriques (composé (III)) ou presque centrosymétriques (composés (II) et (IV)). Bien que l'entité organique soit la même dans les cinq composés (même nombre de donneurs et d'accepteurs potentiels), ses environnements sont plutôt différents (nombre et type de voisins et de liaisons hydrogène formées avec eux). Les empilements dans les trois structures tridimensionnelles (II), (III) et (IV) présentent beaucoup de similitudes et sont plutôt différents des empilements unidimensionnelle et bidimensionnelle des structures (I) et (V) respectivement. Les structures (II), (III) et (IV) présentent toutes des tunnels dont les orientations sont assez proches dans les deux premières; la présence des molécules d'eau dans le composé (IV) le fait distinguer

davantage des deux autres. Les zwitterions dans le composé (I) forment des chaînes infinies par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène formées entre le groupement carboxylate et les groupements amino et imine. Les cations, dans le composé (V), se développent eux aussi en chaînes infinies mais dans ce cas c'est grâce aux liaisons C–H...O établies entre le C–H d'un premier cation et le C=O du cation adjacent d'où leur dissimilitude aux chaînes zwitterioniques.

Des similitudes sont considérées entre les graphes quantitatifs des liaisons hydrogène; par exemple le motif $S_1^1(6)$ est présent dans les graphes unitaires des cinq composés, ce dernier résulte de la même liaison intramoléculaire N2–H2...O5. Aussi plusieurs motifs ($R_2^2(8)$, $C_2^2(10)$, $C_2^2(11)$, $R_2^2(12)$ et $R_4^4(20)$) se répètent dans au moins deux structures parmi les cinq bien qu'ils ne résultent pas toujours de la même combinaison de liaisons. La présence de deux hydrogènes au niveau de l'anion $H_2PO_4^-$ et des molécules d'eau, fait apparaître des graphes spécifiques aux deux structures (III) et (IV) respectivement; c'est le cas du graphe $C_2^2(8)$ formé par la combinaison de la liaison O1–H1...O3 avec la liaison O2–H2...O4 toutes les deux de type anion-anion, et du graphe $C_2^2(6)$ résultant de la combinaison des liaisons O2W–H3W...O3 et O2W–H4W...O4 de type anion-eau.

Cette étude a montré des similitudes intéressantes entre les structures obtenues avec les anions ClO_4^- , $H_2PO_4^-$ et SO_4^{2-} tous de géométrie tétraédrique; la dissemblance entre ces trois structures peut être due à la différence entre la taille (volume du tétraèdre) de ces trois anions. La géométrie plane de l'anion nitrate et sa petite taille donne à sa structure son caractère très distinct des trois autres. La présence des molécules d'eau dans la structure avec l'anion sulfate et de deux atomes d'hydrogène au niveau du $H_2PO_4^-$ peut également expliquer cette diversité.

Annexe



Annexe

Tableau-1 : Propriétés physiques de la pyridine.

La Propriété physique	La valeur
enthalpie de fusion à -41.6 °C, kJ/mol	8.2785
enthalpie de la vaporisation, kJ/mol	
à 25 °C	40.2
115.26 °C	35.11
la température critique,	346.8
pression critique de C, MPa	5.63
enthalpie de la formation, gaz à 25 °C, kJ/mol	140.37
Énergie libre de Gibbs de la formation , gaz à 25 °C, kJ/mol	190.48
capacité de chaleur, gaz à 25 °C, J/(K.mol)	78.23
la température d'inflammation, °C	550
limite d'explosion, %	1.7–10.6
tension superficielle, liquide à 25 °C, mN/m (=dyn/cm)	36.6
viscosité, liquide à 25 °C, mPa(=cP)	0.878
constante diélectrique, liquide à 25 °C, ε	13.5
conductivité thermique, liquide à 25 °C, W/(K.m)	0.165

Tableau-2 : Quelques dérivés de la pyridine.

Les grandes familles	exemples
Les dérivés halogénés.	Fluoropyridines, Fluoroquinoléines. (Trifluorométhyl) pyridines, Chloropyridines, Chloroquinoléines, Bromopyridines, Iodopyridine.
Les dérivés oxygénés.	<p><u>les dérivés Hydroxy</u> Pyridones, Quinolones,</p> <p><u>les dérivés Alkoxy</u> Méthoxypyridines, Méthoxyméthoxypyridines, Halométhoxypyridines,</p> <p><u>les dérivés O-Carbamates</u> O-(Pyridyl) carbamates,</p> <p><u>les dérivés O-Thiocarbamates</u> O-(Pyridyl)thiocarbamates</p> <p><u>les dérivés à base des cycles oxygénés</u></p>

	Furopyridines, Oxazolopyridines,
Les dérivés soufrés	<u>les dérivés sulfonamides</u> Pyridine sulfonamides, <u>les dérivés sulfoxydes</u> Pyridinesulfoxides
Les dérivés azotés et cyclo-azotés.	<u>les dérivés à base des cycles azotés</u> Bipyridines, Pyrazolopyridines, Triazolopyridines,
Les dérivés carbonylés.	<u>les dérivés carboxylates</u> Pyridine carboxylique acides, Pyridine oxazolines, <u>les dérivés cétonés</u> Pyridine cétones, <u>les dérivés oxazolines</u> Pyridineoximes, Pyridine a-aminoalkoxides,
Les dérivés Hétérocycle N-oxydes.	Pyridine N-oxydes, Quinoléine N-oxydes, Isoquinoléine N-oxydes

Tableau-3 : Propriétés physiques de pyridine et de leurs dérivés d'alkyl -, et d'Alkynylpyridine.

composés	La masse molaire	Point de congélation C°	Point d'ébullition, C°	Densité d_4^{20}	Indice de réfraction n_4^{20}	Solubilité dans l'eau à 20 C°, g/100 ml	pK_a à 20C°, dans l'eau
Pyridine	79.10	-41.6	115.3	0.9830 0.9462	1.5102	miscible	5.22
2-picholine	93.13	-66.7	129.5	0.957 0.9558	1.5010	miscible	5.96
3-picolineg	93.13	-18.3	143.9	0.9491 0.9325	1.5043	miscible	5.63
4-picoline	93.13	3.7	144.9	0.9331 0.923	1.5058	miscible	5.98
2,3-lutidine	107.16	-15.5	161.5	0.9534 0.944	1.5085 1.5000	13.3	6.57
2,4-lutidine	107.16	-64	158.7	0.913	1.5005 1.4977	miscible	6.63
2,5-lutidine	107.16	-15.7	157	0.9208	1.5081 1.5049	10.0	6.40
2,6-lutidine	107.16	-6.1	143.7	0.9746	1.4981	miscible	6.72
3,4-lutidine	107.16	-10.6	179.1	0.988	1.4974	5.2	6.46
3,5-lutidine	107.16	-6.6	172.7	/	1.5509	3.3	6.15
2,4,6-collidine	121.18	-44.5	170.4	/	1.5525	3.6	7.43
5-éthyl-2-méthyl-pyridine	121.18	-70.9	178.3	/	/	1.2	/
2-vinyl-pyridine	105.14	/	110	/	/	2.75	4.98
4-vinyl-pyridine	105.14	/	121	/	/	2.91	5.62

Tableau-4 : Propriétés physiques des pyridines substituées.

composés	La masse molaire	Point de congélation C°	Point d'ébullition, C°	Densité d_4^{20}	Indice de réfraction n_4^{20}	Solubilité dans l'eau à 20 C°, g/100 ml	pK_a à 20C°, dans l'eau
2-bromopyridine	158.00	192–194	194.8	1.627	1.5714	2.1	0.9
nicotinic acid	123.11	236–239	Sublime	1.473	/	1.7	4.81
methyl picolinate	137.14	18.7	92	1.166 1.107	1.519 1.5040	0.5	2.21
ethyl nicotinate	151.17	8–10	223–224	1.401	/	5.0	4.48
nicotinamide	122.13	128–131 26–28	/	1.081 1.159	1.5290	120	3.33
2-cyanopyridine	104.11	50–52	212–215	1.03 ⁿ	1.5252 ^m	/	-0.26
3-cyanopyridine	104.11	79	206	1.124	/	13.5	1.36
4-cyanopyridine	104.11	-6.5	195	1.053 1.066	1.5455	4.0	1.90
3-pyridylcarbinol	109.13	81	266	/	1.5431	Miscible	4.90
2-picolyamine	108.14	-7.6	203	/	1.5493	Miscible	8.8
4-picolyamine	108.14	184–186	229	1.065	/	>100	4.39
4-mercaptopyridine	111.17	107	/	/	/	3.6	1.43
2-pyridone	95.10	58	294	/	/	>100	1.25
2-aminopyridine	94.12	/	211	/	/	/	6.9

Tableau-5 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographique	
Formule chimique	$C_6H_7N_2O_2^+, ClO_4^-$
Masse molaire (g/mole)	238.59
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace, N°	$P2_1/c$, 13
a (Å)	17.3573(12)
b (Å)	5.0800(4)
c (Å)	21.6293(17)
β (°)	107.239(2)
V (Å ³)	1821.5(2)
Z	8
d_{cal} (g/cm ³)	1.7400(2)
Radiation	MoK α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm ⁻¹)	0.433
F(000)	776.0
Température (K)	150
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.48×0.17×0.08
Forme	prisme
Couleur	Incolore
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Bruker APEXII
Limites en θ (°)	1.32–27.52
Limites h, k, l	-22<h<12,-6<k<6,-27<l<28
réflexions mesurées	13822
réflexions indépendantes	4142
réflexions $I > 2\sigma(I)$	3305
Affinement en F2	
R (%)	6.64
R_w (%)	13.35
GOF	1.141
Nombre de paramètres affinés	274

Tableau-6 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.

Atome	X	Y	Z	U_{iso}^*/U_{Eq}
Cl2	0.12456(3)	-0.07231(11)	-0.11690(3)	0.01684(14)
Cl1	0.37576(3)	0.54151(11)	-0.11690(3)	0.01684(14)
O22	0.19785(10)	-0.2141(4)	-0.11310(8)	0.0251(4)
O6B	0.07544(11)	0.1702(4)	0.02704(8)	0.0275(4)
H6B	0.0786	0.0731	-0.0024	0.041*
O42	0.09107(12)	-0.1755(4)	-0.06809(9)	0.0330(5)
O21	0.42254(13)	0.6540(4)	0.31530(9)	0.0369(5)
O31	0.35147(11)	0.2777(3)	0.33137(9)	0.0300(4)

O41	0.30450(11)	0.6993(4)	0.34659(8)	0.0264(4)
O5B	0.18407(11)	-0.0563(4)	0.08267(8)	0.0282(4)
O32	0.14319(11)	0.2034(3)	-0.10376(9)	0.0269(4)
O5A	0.31277(11)	0.5865(4)	0.15454(8)	0.0287(4)
O11	0.42313(11)	0.5324(4)	0.42050(8)	0.0269(4)
O6A	0.42090(11)	0.3499(4)	0.20638(8)	0.0323(5)
H6A	0.4172	0.4352	0.2376	0.049*
O12	0.06824(11)	-0.1019(4)	-0.17999(8)	0.0274(4)
N1A	0.31083(12)	0.1811(4)	-0.01596(9)	0.0189(4)
H1AA	0.2759	0.2114	-0.0528	0.023*
N1B	0.18027(12)	0.3604(4)	0.24939(9)	0.0198(4)
H1AB	0.2137	0.3306	0.2869	0.024*
C1B	0.18684(14)	0.2122(4)	0.19911(11)	0.0165(5)
N2B	0.24371(13)	0.0283(4)	0.21094(9)	0.0225(5)
H2AB	0.2751	0.0061	0.2496	0.027*
H2BB	0.2492	-0.0685	0.1799	0.027*
C2B	0.13013(14)	0.2659(4)	0.13757(11)	0.0156(5)
C2A	0.36459(14)	0.2707(5)	0.09571(11)	0.0166(5)
N2A	0.24775(12)	0.5022(4)	0.02580(9)	0.0204(4)
H2AA	0.2145	0.5237	-0.0122	0.025*
H2BA	0.2432	0.5962	0.0576	0.025*
C1A	0.30586(14)	0.3245(4)	0.03538(11)	0.0160(5)
C4A	0.42317(15)	-0.0621(5)	0.04338(12)	0.0239(5)
H4A	0.4618	-0.1915	0.0457	0.029*
C3A	0.42192(15)	0.0799(5)	0.09851(12)	0.0213(5)
H3A	0.4605	0.0447	0.1378	0.026*
C5A	0.36681(15)	-0.0065(5)	-0.01335(12)	0.0223(5)
H5A	0.3666	-0.0978	-0.0507	0.027*
C3B	0.07394(14)	0.4623(5)	0.13287(11)	0.0200(5)
H3B	0.0373	0.4991	0.0927	0.024*
C6A	0.36249(15)	0.4192(5)	0.15434(11)	0.0199(5)
C6B	0.13334(14)	0.1106(5)	0.08066(11)	0.0183(5)
C5B	0.12476(15)	0.5518(5)	0.24461(12)	0.0229(5)
H5B	0.1238	0.6456	0.2813	0.027*
C4B	0.07058(15)	0.6081(5)	0.18698(12)	0.0222(5)
H4B	0.0322	0.7396	0.1833	0.027*

Tableau-7 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cl2	0.0180(3)	0.0159(3)	0.0166(3)	-0.0011(2)	0.0052(2)	0.0000(2)
Cl1	0.0213(3)	0.0159(3)	0.0199(3)	-0.0038(2)	0.0074(2)	-0.0054(2)
O22	0.0216(9)	0.0260(10)	0.0251(9)	-0.0018(7)	0.0028(7)	0.0067(7)
O6B	0.0229(10)	0.0384(11)	0.0194(9)	-0.0085(8)	0.0036(7)	0.0070(8)

O42	0.0463(12)	0.0321(11)	0.0289(10)	-0.0079(8)	0.0242(9)	-0.0153(9)
O21	0.0472(13)	0.0380(12)	0.0356(11)	-0.0084(9)	0.0275(10)	-0.0184(10)
O31	0.0327(11)	0.0164(9)	0.0365(11)	-0.0079(8)	0.0034(9)	-0.0060(8)
O41	0.0268(10)	0.0233(9)	0.0271(9)	-0.0032(8)	0.0050(8)	0.0037(8)
O5B	0.0348(11)	0.0259(10)	0.0228(9)	-0.0040(8)	0.0067(8)	0.0121(8)
O32	0.0322(11)	0.0143(9)	0.0295(10)	-0.0008(7)	0.0019(8)	0.0003(7)
O5A	0.0334(11)	0.0286(10)	0.0225(9)	-0.0031(8)	0.0058(8)	0.0122(8)
O11	0.0237(10)	0.0305(10)	0.0227(9)	-0.0032(8)	0.0013(7)	-0.0036(8)
O6A	0.0249(10)	0.0511(13)	0.0176(8)	-0.0044(9)	0.0010(8)	0.0117(9)
O12	0.0232(9)	0.0331(11)	0.0214(9)	-0.0065(8)	-0.0005(7)	0.0054(8)
N1A	0.0215(11)	0.0188(10)	0.0156(9)	0.0008(8)	0.0044(8)	0.0020(8)
N1B	0.0230(11)	0.0192(10)	0.0165(9)	-0.0026(8)	0.0047(8)	-0.0029(8)
C1B	0.0185(12)	0.0137(11)	0.0182(11)	-0.0022(9)	0.0071(9)	-0.0045(9)
N2B	0.0279(12)	0.0187(10)	0.0182(10)	-0.0005(8)	0.0024(8)	0.0048(9)
C2B	0.0167(12)	0.0127(10)	0.0186(11)	-0.0013(9)	0.0071(9)	-0.0040(9)
C2A	0.0149(12)	0.0162(11)	0.0190(11)	0.0020(9)	0.0055(9)	-0.0007(9)
N2A	0.0227(11)	0.0177(10)	0.0178(9)	-0.0002(8)	0.0012(8)	0.0073(8)
C1A	0.0177(12)	0.0125(10)	0.0186(11)	0.0012(9)	0.0067(9)	-0.0025(9)
C4A	0.0213(13)	0.0204(12)	0.0326(13)	0.0006(11)	0.0120(11)	0.0071(10)
C3A	0.0187(12)	0.0224(12)	0.0222(12)	0.0044(10)	0.0050(10)	0.0015(10)
C5A	0.0267(13)	0.0174(12)	0.0260(12)	-0.0035(10)	0.0127(10)	0.0003(10)
C3B	0.0179(12)	0.0187(12)	0.0230(11)	-0.0005(10)	0.0053(9)	-0.0025(10)
C6A	0.0219(13)	0.0201(12)	0.0175(11)	0.0014(9)	0.0056(10)	-0.0015(10)
C6B	0.0201(12)	0.0169(12)	0.0183(11)	-0.0009(9)	0.0062(9)	-0.0018(10)
C5B	0.0279(14)	0.0193(12)	0.0251(12)	-0.0075(10)	0.0135(10)	-0.0043(11)
C4B	0.0213(13)	0.0174(12)	0.0302(13)	-0.0047(10)	0.0112(11)	0.0012(10)

Tableau-8 : Distances interatomique (Å).

Atome1–Atome2	Distance(Å)	Atome1–Atome2	Distance(Å)
Cl2–O12	1.4316(17)	C1B–C2B	1.428(3)
Cl2–O22	1.4427(18)	N2B–H2AB	0.86
Cl2–O42	1.4463(18)	N2B–H2BB	0.86
Cl2–O32	1.4466(18)	C2B–C3B	1.378(3)
Cl1–O11	1.4336(17)	C2B–C6B	1.477(3)
Cl1–O21	1.4427(19)	C2A–C3A	1.378(3)
Cl1–O41	1.4430(18)	C2A–C1A	1.424(3)
Cl1–O31	1.4451(18)	C2A–C6A	1.485(3)

O6B–C6B	1.325(3)	N2A–C1A	1.324(3)
O6B–H6B	0.82	N2A–H2AA	0.86
O5B–C6B	1.214(3)	N2A–H2BA	0.86
O5A–C6A	1.212(3)	C4A–C5A	1.353(3)
O6A–C6A	1.320(3)	C4A–C3A	1.399(3)
O6A–H6A	0.82	C4A–H4A	0.93
N1A–C5A	1.350(3)	C3A–H3A	0.93
N1A–C1A	1.352(3)	C5A–H5A	0.93
N1A–H1AA	0.86	C3B–C4B	1.401(3)
N1B–C5B	1.351(3)	C3B–H3B	0.93
N1B–C1B	1.355(3)	C5B–C4B	1.351(3)
N1B–H1AB	0.86	C5B–H5B	0.93
C1B–N2B	1.328(3)	C4B–H4B	0.93

Tableau-9 : Angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
O13–Cl1–O12	110.08(11)	C3B–C2B–C1B	119.6(2)
O13–Cl1–O14	110.44(13)	O5B–C1B–O6B	123.5(2)
O12–Cl1–O14	108.38(13)	O5B–C6B–C6B	123.7(2)
O13–Cl1–O11	109.82(12)	O6B–C6B–C2B	112.7(2)
O12–Cl1–O11	109.30(12)	N1A–C1A–N2A	118.1(2)
O14–Cl1–O11	108.79(12)	N1A–C1A–C2A	125.6(2)
C6A–O6A–H6A	109.5	N2A–C1A–C2A	116.3(2)
C6B–O6B–H6B	109.5	C2A–C6A–C5A	121.6(2)
C3B–N1B–H1B1	120	C2A–C6A–H6A	119.2
C3B–N1B–H1B2	120	C5A–C6A–H6A	119.2
H1B1–N1B–H1B2	120	N2B–C4B–C5B	120.2(2)
C4A–N2A–C3A	124.5(2)	N2B–O4B–H4B	119.9
C4A–N2A–H2A	117.8	C5B–C4B–H4B	119.9
C2A–N2A–H2A	117.8	C4A–C5A–C6A	118.0(2)
C4B–N2B–C3B	124.4(2)	C4A–C5A–H5A	121
C4B–N2B–H2B	117.8	C6A–C5A–H5A	121
C3B–N2B–H2B	117.8	N2A–C4A–C5A	120.6(2)
O2A–C1A–O1A	123.0(2)	N2A–C4A–H4A	119.7
O2A–C1A–C2A	123.3(2)	C5A–C4A–H4A	119.7
O1A–C1A–C2A	113.7(2)	C2B–C6B–C5B	121.2(2)
C3A–N1A–H1A1	120	C2B–C6B–H6B	119.4
C3A–N1A–H1A2	120	C5B–C6B–H6B	119.4
H1A1–N1A–H1A2	120	C4B–C5B–C6B	118.5(2)
N1B–C3B–N2B	117.9(2)	C4B–C5B–H5B	120.8
N1B–C3B–C2B	125.4(2)	C6B–C5B–H5B	120.8
N2B–C3B–C2B	116.6(2)	O23–Cl2–O21	110.21(12)
C6A–C2A–C3A	119.0(2)	O23–Cl2–O24	109.88(12)
C6A–C2A–C1A	121.7(2)	O21–Cl2–O24	109.15(13)
C3A–C2A–C1A	119.3(2)	O23–Cl2–O22	109.37(12)

C6B–C2B–C3B	119.2(2)	O21–Cl2–O22	108.95(12)
C6B–C2B–C1B	121.3(2)	O24–Cl2–O22	109.26(13)

Tableau-10 : Angles de torsion(°).

Atome1–atome2–atome3–atome4	Angle de torsion(°)
C5B–N1B–C1B–N2B	-179.2(2)
C5B–N1B–C1B–C2B	-0.3(3)
N2B–C1B–C2B–C3B	179.4(2)
N1B–C1B–C2B–C3B	0.7(3)
N2B–C1B–C2B–C6B	-0.8(4)
N1B–C1B–C2B–C6B	-179.6(2)
C5A–N1A–C1A–N2A	-180.0(2)
C5A–N1A–C1A–C2A	0.2(3)
C3A–C2A–C1A–N2A	-179.8(2)
C6A–C2A–C1A–N2A	0.7(4)
C3A–C2A–C1A–N1A	0.0(3)
C6A–C2A–C1A–N1A	-179.6(2)
C1A–C2A–C3A–C4A	-0.3(4)
C6A–C2A–C3A–C4A	179.2(2)
C5A–C4A–C3A–C2A	0.5(4)
C1A–N1A–C5A–C4A	-0.1(4)
C3A–C4A–C5A–N1A	-0.3(4)
C1B–C2B–C3B–C4B	-0.7(4)
C6B–C2B–C3B–C4B	179.5(2)
C3A–C2A–C6A–O5A	-179.1(2)
C1A–C2A–C6A–O5A	0.4(4)
C3A–C2A–C6A–O6A	1.1(3)
C1A–C2A–C6A–O6A	-179.4(2)
C3B–C2B–C6B–O5B	176.9(2)
C1B–C2B–C6B–O5B	-2.8(4)
C3B–C2B–C6B–O6B	-3.2(3)
C1B–C2B–C6B–O6B	177.1(2)
C1B–N1B–C5B–C4B	0.0(4)
N1B–C5B–C4B–C3B	0.0(4)
C2B–C3B–C4B–C5B	0.4(4)

Tableau-11 : graphe des liaisons hydrogène dans le composé (II).

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	
a : N1A-H1AA...O41	$D_1^1(2)$																					
b : N1A-H1AA...O32	$D_1^2(3)$	$D_1^1(2)$																				
c : N1B-H1AB...O22		$D_2^2(5)$	$D_1^1(2)$																			
d : N1B-H1AB...O31	$D_2^2(5)$		$D_1^1(3)$	$D_1^1(2)$																		
e : N1B-H1AB...O41	$D_2^1(3)$		$D_1^2(3)$	$R_1^2(4)$	$D_1^1(2)$																	
f : N2B-H2AB...O31	$D_2^2(5)$		$D_2^2(7)$	$R_2^1(6)$	$R_2^2(8)$	$D_1^1(2)$																
g : N2B-H2AB...O41	$D_1^2(3)$		$D_2^2(7)$	$C_2^2(8)$	$C_2^1(6)$	$C_1^2(4)$	$D_1^1(2)$															
h : N2B-H2BB...O5B								$S_1^1(6)$														
i : N2B-H2BB...O5A	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(5)$			$D_1^1(2)$													
j : N2A-H2AA...O22	$D_2^2(7)$	$C_2^2(8)$	$D_2^1(3)$				$D_2^2(5)$		$D_2^2(8)$	$D_1^1(2)$												
k : N2A-H2AA...O32	$D_2^2(7)$	$C_2^2(8)$	$D_2^2(5)$						$D_2^2(8)$		$D_1^1(2)$											
l : N2A-H2BA...O5A	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$		$R_2^2(12)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_1^1(2)$										
m : N2A-H2BA...O5A													$S_1^1(6)$									
n : O6B-H6B...O42	$D_2^2(5)$	$D_2^2(9)$		$D_2^2(5)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(6)$								$D_1^1(2)$								
o : O6A-H6A...O21	$D_2^2(5)$	$D_2^2(9)$		$D_2^2(5)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(6)$									$D_1^1(2)$							
p : C4A-H4A...O11	$R_4^1(16)$	$D_2^2(7)$		$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$		$D_2^2(8)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$			$C_2^2(10)$	$D_1^1(2)$						
q : C3A-H3A ..O6A																	$S_1^1(5)$					
r : C5A-H5A..O11				$C_2^2(7)$	$D_2^2(6)$		$D_2^2(5)$		$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$		$D_2^2(9)$		$D_2^2(8)$	$C_2^2(11)$	$R_4^2(10)$		$D_1^1(2)$				
s : C3B-H3B...O6B																			$S_1^1(5)$			
t : C5B-H5B...O32		$D_2^1(3)$	$C_2^2(7)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$		$D_2^2(8)$	$D_2^2(5)$	$D_2^1(3)$	$D_2^2(9)$		$C_2^2(11)$							$D_1^1(2)$	
u : C4B-H4B...O12		$D_2^2(5)$	$C_2^2(8)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$		$D_2^2(9)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(8)$		$R_4^4(20)$							$R_4^4(14)$	$D_1^1(2)$

Tableau-12 : Longueurs des liaisons C-O du groupement carboxylique dans les cinq structures étudiées.

structure	Les liaisons C-O	Les distances (Å)
(I)	C6-O6	1.234 (2)
	C6-O5	1.266 (2)
(II)	C6B-O6B	1.325 (3)
	C6B-O5B	1.214 (3)
	C6A-O6A	1.320 (3)
	C6B-O5A	1.212 (3)
(III)	C6-O6	1.304(3)
	C6-O5	1.214(3)
(IV)	C6B-O6B	1.318(3)
	C6B-O5B	1.213(3)
	C6A-O6A	1.317(3)
	C6B-O5A	1.216(3)
(V)	C6-O6	1.319(6)
	C6-O5	1.207(6)

Tableau-13 : les déviations des atomes non hydrogène de l'anneau pyridinique par rapport à son plan dans les cinq structures (I), (II), (III), (IV) et (V).

Structures		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Atomes						
C1	(A)	0.013(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.001(3)	0.000(9)
	(B)		0.002(2)		-0.005(3)	
C2	(A)	-0.019(2)	0.000(2)	0.001(2)	0.011(3)	-0.002(9)
	(B)		-0.004(2)		-0.006(3)	
C3	(A)	0.009(2)	0.002(3)	-0.002(2)	-0.010(3)	0.003(7)
	(B)		0.003(3)		-0.009(2)	
C4	(A)	0.009(2)	-0.002(3)	0.003(3)	-0.001(3)	-0.002(7)
	(B)		0.000(3)		0.002(2)	
C5	(A)	-0.016(2)	0.001(3)	-0.003(3)	0.011(3)	0.001(12)
	(B)		-0.001(3)		0.008(2)	
N1	(A)	0.004(1)	0.001(2)	0.002(2)	-0.010(2)	0.000(5)
	(B)		0.000(2)		0.008(2)	

Tableau-14 : graphe des liaisons hydrogène de la structure (I).

	a	b	c
N1—H1...O5	C ₁ ¹ (6)		
N2—H2A...O6	C ₂ ² (12) [R ₂ ² (8)]	C ₁ ¹ (6)	
N2—H2B...O5			S ₁ ¹ (6)

Tableau-15 : graphe des liaisons hydrogène de la structure (III).

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
N1—H1A...O4	$D_1^1(2)$								
N2—H2A...O1	$R_2^2(8)$	$D_1^1(2)$							
N2—H2B...O5			$S_1^1(6)$						
N2—H2B...O5	$D_3^3(13)$	$D_3^3(13)$		$R_2^2(12)$					
C5—H5...O4	$R_4^2(10)$	$R_4^4(18)$		$D_3^3(15)$	$D_1^1(2)$				
C3—H3...O6						$S_1^1(5)$			
O1—H1...O3	$D_3^3(9)$	$D_3^3(7)$			$D_3^3(9)$		$C_1^1(4)$		
O2—H2...O4	$D_3^2(7)$	$D_3^3(9)$			$D_3^2(7)$		$C_2^2(8)$	$C_1^1(4)$	
O6—H6...O3	$D_2^2(10)$	$C_2^2(10)$		$D_3^3(13)$	$C_2^2(11)$		$D_3^2(7)$	$D_3^3(9)$	$D_1^1(2)$

Tableau-16 : Graphe des liaisons hydrogène de la structure (V).

	a	b	c	d	e	f	j	h
O6-H6...O3	$D_1^1(2)$							
N1-H1A...O3	$R_2^2(8)$	$D_1^1(2)$						
N2-H2A...O2			$S_1^1(6)$					
N2-H2A...O2*	$D_3^3(13)$	$D_3^3(13)$		$R_2^2(12)$				
N2-H2B...O5	$R_4^2(10)$	$R_4^4(18)$		$D_3^3(15)$	$D_1^1(2)$			
C3-H3...O6						$S_1^1(5)$		
C4-H4...O1	$D_3^3(9)$	$D_3^3(7)$			$D_3^3(9)$		$C_1^1(4)$	
C5-H5...O5	$D_3^2(7)$	$D_3^3(9)$			$D_3^2(7)$		$C_2^2(8)$	$C_1^1(4)$

Tableau-17 : Graphe des liaisons hydrogène de la structure (IV).

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t
N2A-H2AA...O4	$D_1^1(2)$																			
N2A-H2AB...O5A		$S_1^1(6)$																		
N2A-H2AB...O5B	$D_2^2(5)$		$D_1^1(2)$																	
N2B-H2AB...O2	$D_2^2(5)$		$D_2^2(8)$	$D_1^1(2)$																
N2B-H2BB...O5A	$D_2^2(8)$		$R_2^2(12)$	$D_2^2(5)$	$D_1^1(2)$															
N2B-H2BB...O5B						$S_1^1(6)$														
N1A-H1AA...O1	$R_2^2(8)$		$D_2^2(7)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(8)$		$D_1^1(2)$													
N1B-H1AB...O1	$D_2^2(5)$		$D_2^2(8)$	$R_2^2(8)$	$D_2^2(7)$		$D_2^1(3)$	$D_1^1(2)$												
C5A-H5A...O3	$C_2^2(9)$		$D_2^2(8)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(9)$		$C_2^2(7)$		$D_1^1(2)$											
C5B-H5B...O3	$D_2^2(5)$		$D_2^2(9)$	$C_2^2(9)$	$D_2^2(8)$		$D_2^2(5)$			$D_1^1(2)$										
C3A-H3A...O6A											$S_1^1(5)$									
C3B-H3B...O6B												$S_1^1(5)$								
O6A-H6A...O3W	$D_2^2(9)$		$D_2^2(9)$		$D_2^2(6)$		$D_2^2(9)$		$D_2^2(10)$				$D_1^1(2)$							
O6B-H6B...O1W			$D_2^2(6)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$			$D_2^2(9)$						$D_1^1(2)$						
O1WH1W...O2W														$D_2^2(4)$	$D_1^1(2)$					
O1W-H2W...O4	$D_2^1(3)$			$D_2^2(5)$			$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$					$D_2^2(4)$	$D_2^2(5)$	$D_1^1(2)$				
O2W-H3W...O3	$D_2^2(5)$			$D_2^2(5)$			$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^1(3)$	$D_1^1(3)$					$D_2^2(4)$	$D_2^2(5)$	$D_1^1(2)$			
O2WH4W...O4	$D_2^1(3)$			$D_2^2(5)$			$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$					$D_2^2(4)$	$D_2^1(3)$	$C_2^2(6)$	$D_1^1(2)$		
O3WH5W...O2W													$D_2^2(4)$		$D_2^1(3)$		$D_2^2(4)$	$D_2^2(4)$	$D_1^1(2)$	
O3W--H6W...O2	$D_2^2(5)$			$D_2^1(3)$			$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$			$D_2^2(4)$			$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_1^1(2)$

Publication

Publication

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

2-Amino-3-carboxypyridinium perchlorate

 Fadila Berrah,^{a*} Sofiane Bouacida,^b Hayet Anana^a and Thierry Roisnel^c

^aLaboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux (LCATM), Université d'Oum El Bouaghi 04000, Algeria, ^bUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri Constantine 25000, Algeria, and ^cCentre de Difractométrie X, UMR 6226 CNRS Unité Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes I, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes, France

Correspondence e-mail: fadilaber@yahoo.fr

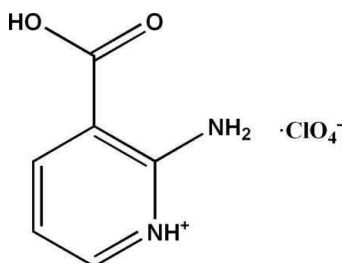
Received 11 April 2012; accepted 26 April 2012

 Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 150$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$ Å; R factor = 0.049; wR factor = 0.110; data-to-parameter ratio = 15.2.

The asymmetric unit includes two crystallographically independent equivalents of the title salt, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2^+\cdot\text{ClO}_4^-$. The cations and anions form separate layers alternating along the c axis, which are linked by $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds into a two-dimensional network parallel to (100). Further $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ contacts connect these layers, forming a three-dimensional network, in which $R_4^4(20)$ rings and $C_2^2(11)$ infinite chains can be identified.

Related literature

For structural studies of hybrid compounds of 2-aminonicotinic acid, see: Akriche & Rzaigui (2007); Berrah *et al.* (2011a,b). For related perchlorate compounds, see: Toumi Akriche *et al.* (2010); Bendjeddou *et al.* (2003). For hydrogen-bond motifs, see: Etter *et al.* (1990); Grell *et al.* (1999).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2^+\cdot\text{ClO}_4^-$
 $M_r = 238.59$
 Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 17.3573$ (12) Å

$b = 5.0800$ (4) Å
 $c = 21.6293$ (17) Å
 $\beta = 107.239$ (2)°
 $V = 1821.5$ (2) Å³

$Z = 8$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.43$ mm⁻¹

$T = 150$ K
 $0.48 \times 0.17 \times 0.08$ mm

Data collection

Bruker APEXII diffractometer
 Absorption correction: multi-scan
 (SADABS; Sheldrick, 2002)
 $T_{\min} = 0.847$, $T_{\max} = 0.966$

13822 measured reflections
 4142 independent reflections
 3305 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.044$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$
 $wR(F^2) = 0.110$
 $S = 1.11$
 4142 reflections

273 parameters
 H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\max} = 0.34$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.40$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{O1A}-\text{H1A}\cdots\text{O21}$	0.82	1.99	2.810 (3)	173
$\text{O1B}-\text{H1B}\cdots\text{O42}$	0.82	1.96	2.779 (3)	176
$\text{N2A}-\text{H2A}\cdots\text{O32}$	0.86	2.24	2.968 (3)	142
$\text{N2B}-\text{H2B}\cdots\text{O31}$	0.86	2.31	3.005 (3)	138
$\text{N2B}-\text{H2B}\cdots\text{O22}^{\text{i}}$	0.86	2.34	2.992 (3)	133
$\text{N1A}-\text{H11A}\cdots\text{O22}^{\text{ii}}$	0.86	2.50	3.211 (3)	141
$\text{N1A}-\text{H11A}\cdots\text{O32}$	0.86	2.58	3.231 (3)	133
$\text{N1B}-\text{H11B}\cdots\text{O31}$	0.86	2.32	3.000 (3)	136
$\text{N1B}-\text{H11B}\cdots\text{O41}^{\text{iii}}$	0.86	2.54	3.268 (3)	143
$\text{N1A}-\text{H12A}\cdots\text{O2B}^{\text{ii}}$	0.86	2.19	2.928 (3)	144
$\text{N1B}-\text{H12B}\cdots\text{O2A}^{\text{iii}}$	0.86	2.22	2.971 (3)	145
$\text{C4A}-\text{H4A}\cdots\text{O11}^{\text{iv}}$	0.93	2.57	3.312 (3)	137
$\text{C4B}-\text{H4B}\cdots\text{O32}^{\text{v}}$	0.93	2.53	3.433 (3)	165
$\text{C5A}-\text{H5A}\cdots\text{O11}^{\text{vi}}$	0.93	2.37	3.277 (3)	164
$\text{C5B}-\text{H5B}\cdots\text{O12}^{\text{vii}}$	0.93	2.52	3.450 (3)	177

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

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SAINT (Bruker, 2006); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SIR2002 (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997) and Mercury (Macrae *et al.*, 2006); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 1999).

We are grateful to the LCATM laboratory, Université d'Oum El Bouaghi, Algeria, for financial support.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: LD2056).

References

- Akriche, S. & Rzaigui, M. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, o3460.
 Bendjeddou, L., Cherouana, A., Berrah, F. & Benali-Cherif, N. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o574–o576.
 Berrah, F., Bouacida, S. & Roisnel, T. (2011b). *Acta Cryst.* **E67**, o2057–o2058.
 Berrah, F., Ouakkaf, A., Bouacida, S. & Roisnel, T. (2011a). *Acta Cryst.* **E67**, o953–o954.
 Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
 Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 256–262.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.

- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Grell, J., Bernstein, J. & Tinhofer, G. (1999). *Acta Cryst.* **B55**, 1030–1043.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Toumi Akriche, S., Rzaigui, M., Al-Hokbany, N. & Mahfouz, R. M. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o300.

supplementary materials

Acta Cryst. (2012). E68, o1601–o1602 [doi:10.1107/S1600536812018922]

2-Amino-3-carboxypyridinium perchlorate

Fadila Berrah, Sofiane Bouacida, Hayet Anana and Thierry Roisnel

Comment

As a continuation of the systematic studies on synthesis and structural characterization of the products of derivatives of nicotinic acid with inorganic acids, and as an attempt to establish a relationship between the nature of the anion and the resulting hydrogen-bonding pattern, we report here the crystal structure of the title compound obtained by reaction between 2-aminonicotinic and perchloric acids. Related compounds obtained with dihydrogen phosphate, sulfate and nitrate anions, have been reported previously (Akriche & Rzaigui 2007; Berrah *et al.* 2011a,b).

The dimers of 2-aminonicotinium cations are formed *via* N—H \cdots O h-bonds (NH of the amine group with the O of the carboxylic group). Similar dimers have been also observed in the structures with dihydrogen phosphate and sulfate anions (Akriche & Rzaigui 2007; Berrah *et al.* 2011a), while cations in the nitrate structure adopt a different configuration (Berrah *et al.* 2011b).

In the crystal structure, cationic and anionic layers alternate along the *c* axis and are linked by intermolecular N—H \cdots O, O—H \cdots O and weak C—H \cdots O hydrogen bonds (see table 1) resulting in a two-dimensional network parallel to (100) (Fig.2). Further C—H \cdots O contacts connect these layers, forming a three-dimensional network in which $R_4^4(20)$ rings and $C_2^2(11)$ infinite chains are generated (Etter *et al.* 1990; Grell *et al.* 1999).

Experimental

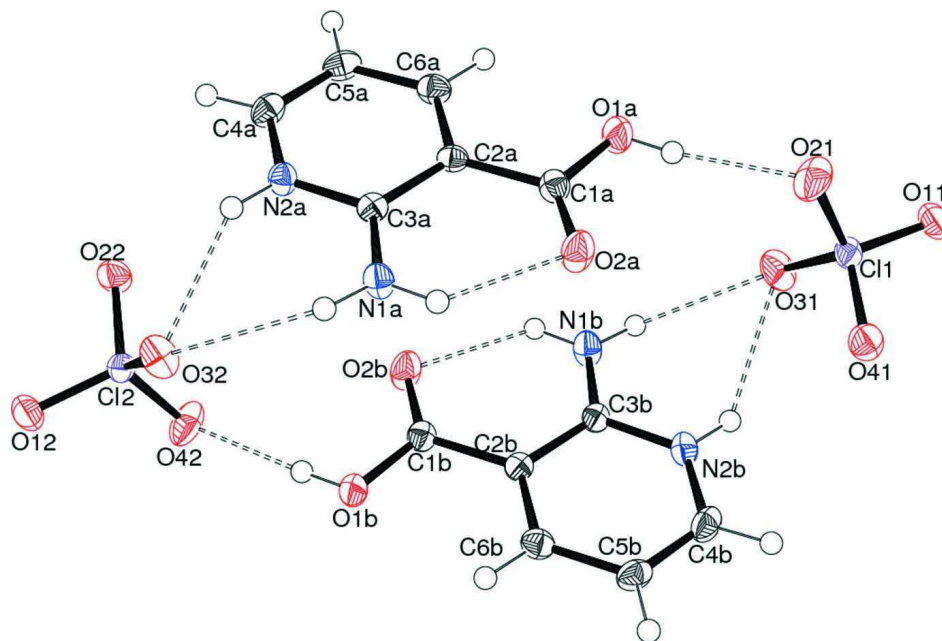
Colourless crystals of compound (I) were grown by slow evaporation of an aqueous solution of 2-amino-pyridine-3-carboxylic acid and perchloric acid in an 1:1 stoichiometric ratio.

Refinement

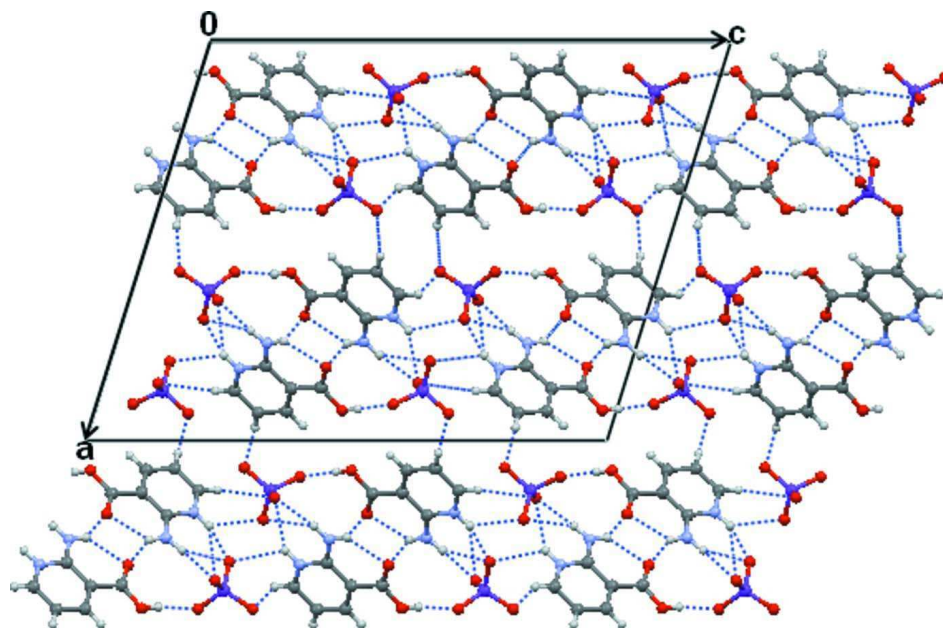
All H atoms were located in a difference Fourier maps but introduced at calculated positions and treated as riding on their parent atoms (C,N or O) with C—H = 0.93 Å, N—H = 0.88 Å and O—H = 0.82 Å with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C or N})$ and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Computing details

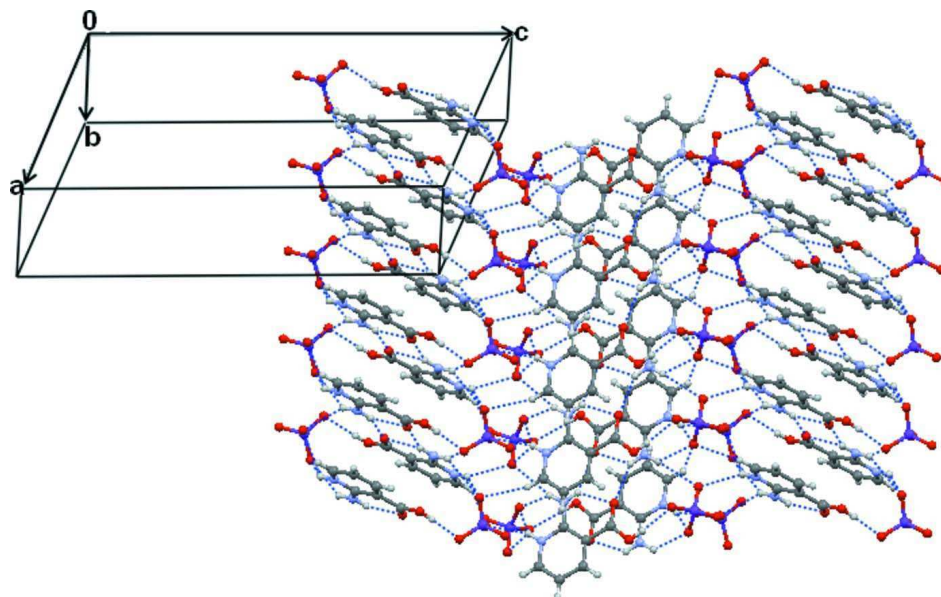
Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINTE* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997) and Mercury (Macrae *et al.*, 2006); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

**Figure 1**

asymmetric unit of the title compound with the atomic labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen bonds are shown as dashed lines.

**Figure 2**

A view parallel to (010) showing cationic and anionic layers alternation along the *c* axis. Hydrogen bonds are shown as dashed lines.


Figure 3

A view of the two-dimensional network showing how dimers are stacked within cationic layers. Hydrogen bonds are shown as dashed lines.

2-Amino-3-carboxypyridinium perchlorate

Crystal data

$C_6H_7N_2O_2^+ \cdot ClO_4^-$

$M_r = 238.59$

Monoclinic, $P2_1/c$

Hall symbol: $-P\ 2_1/c$

$a = 17.3573\ (12)\ \text{\AA}$

$b = 5.0800\ (4)\ \text{\AA}$

$c = 21.6293\ (17)\ \text{\AA}$

$\beta = 107.239\ (2)^\circ$

$V = 1821.5\ (2)\ \text{\AA}^3$

$Z = 8$

$F(000) = 976$

$D_x = 1.74\ \text{Mg m}^{-3}$

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

Cell parameters from 3823 reflections

$\theta = 2.5\text{--}27.4^\circ$

$\mu = 0.43\ \text{mm}^{-1}$

$T = 150\ \text{K}$

Stick, colourless

$0.48 \times 0.17 \times 0.08\ \text{mm}$

Data collection

Bruker APEXII

diffractometer

Graphite monochromator

CCD rotation images, thin slices scans

Absorption correction: multi-scan

(*SADABS*; Sheldrick, 2002)

$T_{\min} = 0.847$, $T_{\max} = 0.966$

13822 measured reflections

4142 independent reflections

3305 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.044$

$\theta_{\max} = 27.5^\circ$, $\theta_{\min} = 2.0^\circ$

$h = -22 \rightarrow 12$

$k = -6 \rightarrow 6$

$l = -27 \rightarrow 28$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$

$wR(F^2) = 0.110$

$S = 1.11$

4142 reflections

273 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant

direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier

map

Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites
H-atom parameters constrained

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0377P)^2 + 1.7007P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.40 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cl2	0.12456 (3)	-0.07231 (11)	-0.11690 (3)	0.01685 (14)
Cl1	0.37576 (3)	0.54151 (11)	0.35382 (3)	0.01875 (14)
O22	0.19785 (10)	-0.2141 (4)	-0.11310 (8)	0.0251 (4)
O1B	0.07544 (11)	0.1702 (4)	0.02704 (8)	0.0275 (4)
H1B	0.0786	0.0731	-0.0024	0.041*
O42	0.09107 (12)	-0.1755 (4)	-0.06809 (9)	0.0330 (5)
O21	0.42254 (13)	0.6540 (4)	0.31530 (9)	0.0369 (5)
O31	0.35147 (11)	0.2777 (3)	0.33137 (9)	0.0300 (4)
O41	0.30450 (11)	0.6993 (4)	0.34659 (8)	0.0264 (4)
O2B	0.18407 (11)	-0.0563 (4)	0.08267 (8)	0.0282 (4)
O32	0.14319 (11)	0.2034 (3)	-0.10376 (9)	0.0269 (4)
O2A	0.31277 (11)	0.5865 (4)	0.15454 (8)	0.0287 (4)
O11	0.42313 (11)	0.5324 (4)	0.42050 (8)	0.0269 (4)
O1A	0.42090 (11)	0.3499 (4)	0.20638 (8)	0.0323 (5)
H1A	0.4172	0.4352	0.2376	0.049*
O12	0.06824 (11)	-0.1019 (4)	-0.17999 (8)	0.0274 (4)
N2A	0.31083 (12)	0.1811 (4)	-0.01596 (9)	0.0189 (4)
H2A	0.2759	0.2114	-0.0528	0.023*
N2B	0.18027 (12)	0.3604 (4)	0.24939 (9)	0.0198 (4)
H2B	0.2137	0.3306	0.2869	0.024*
C3B	0.18684 (14)	0.2122 (4)	0.19911 (11)	0.0165 (5)
N1B	0.24371 (13)	0.0283 (4)	0.21094 (9)	0.0225 (5)
H11B	0.2751	0.0061	0.2496	0.027*
H12B	0.2492	-0.0685	0.1799	0.027*
C2B	0.13013 (14)	0.2659 (4)	0.13757 (11)	0.0156 (5)
C2A	0.36459 (14)	0.2707 (5)	0.09571 (11)	0.0166 (5)
N1A	0.24775 (12)	0.5022 (4)	0.02580 (9)	0.0204 (4)
H11A	0.2145	0.5237	-0.0122	0.025*
H12A	0.2432	0.5962	0.0576	0.025*
C3A	0.30586 (14)	0.3245 (4)	0.03538 (11)	0.0160 (5)
C5A	0.42317 (15)	-0.0621 (5)	0.04338 (12)	0.0239 (5)
H5A	0.4618	-0.1915	0.0457	0.029*

C6A	0.42192 (15)	0.0799 (5)	0.09851 (12)	0.0213 (5)
H6A	0.4605	0.0447	0.1378	0.026*
C4A	0.36681 (15)	-0.0065 (5)	-0.01335 (12)	0.0223 (5)
H4A	0.3666	-0.0978	-0.0507	0.027*
C6B	0.07394 (14)	0.4623 (5)	0.13287 (11)	0.0200 (5)
H6B	0.0373	0.4991	0.0927	0.024*
C1A	0.36249 (15)	0.4192 (5)	0.15434 (11)	0.0199 (5)
C1B	0.13334 (15)	0.1106 (5)	0.08066 (11)	0.0183 (5)
C4B	0.12476 (15)	0.5518 (5)	0.24461 (12)	0.0229 (5)
H4B	0.1238	0.6456	0.2813	0.027*
C5B	0.07058 (15)	0.6081 (5)	0.18698 (12)	0.0222 (5)
H5B	0.0322	0.7396	0.1833	0.027*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl2	0.0180 (3)	0.0159 (3)	0.0166 (3)	0.0000 (2)	0.0052 (2)	-0.0011 (2)
Cl1	0.0213 (3)	0.0159 (3)	0.0199 (3)	-0.0054 (2)	0.0074 (2)	-0.0038 (2)
O22	0.0216 (9)	0.0260 (10)	0.0251 (9)	0.0067 (7)	0.0028 (7)	-0.0018 (7)
O1B	0.0229 (10)	0.0384 (11)	0.0194 (9)	0.0070 (8)	0.0036 (7)	-0.0085 (8)
O42	0.0463 (12)	0.0321 (11)	0.0289 (10)	-0.0153 (9)	0.0242 (9)	-0.0079 (8)
O21	0.0472 (13)	0.0380 (12)	0.0356 (11)	-0.0184 (10)	0.0275 (10)	-0.0084 (9)
O31	0.0327 (11)	0.0164 (9)	0.0365 (11)	-0.0060 (8)	0.0034 (9)	-0.0079 (8)
O41	0.0268 (10)	0.0233 (9)	0.0271 (9)	0.0037 (8)	0.0050 (8)	-0.0032 (8)
O2B	0.0348 (11)	0.0259 (10)	0.0228 (9)	0.0121 (8)	0.0067 (8)	-0.0040 (8)
O32	0.0322 (11)	0.0143 (9)	0.0295 (10)	0.0002 (7)	0.0019 (8)	-0.0008 (7)
O2A	0.0334 (11)	0.0286 (10)	0.0225 (9)	0.0122 (8)	0.0058 (8)	-0.0031 (8)
O11	0.0237 (10)	0.0305 (10)	0.0227 (9)	-0.0036 (8)	0.0013 (7)	-0.0032 (8)
O1A	0.0249 (10)	0.0511 (13)	0.0176 (9)	0.0117 (9)	0.0010 (8)	-0.0044 (9)
O12	0.0232 (9)	0.0331 (11)	0.0214 (9)	0.0054 (8)	-0.0005 (7)	-0.0064 (8)
N2A	0.0215 (11)	0.0188 (10)	0.0156 (9)	0.0020 (8)	0.0044 (8)	0.0008 (8)
N2B	0.0230 (11)	0.0192 (10)	0.0165 (9)	-0.0029 (8)	0.0047 (8)	-0.0026 (8)
C3B	0.0185 (12)	0.0137 (11)	0.0182 (11)	-0.0045 (9)	0.0071 (9)	-0.0022 (9)
N1B	0.0279 (12)	0.0187 (10)	0.0182 (10)	0.0048 (9)	0.0024 (8)	-0.0005 (8)
C2B	0.0167 (12)	0.0127 (10)	0.0186 (11)	-0.0040 (9)	0.0071 (9)	-0.0013 (9)
C2A	0.0149 (12)	0.0162 (11)	0.0190 (11)	-0.0007 (9)	0.0055 (9)	0.0020 (9)
N1A	0.0227 (11)	0.0177 (10)	0.0178 (9)	0.0073 (8)	0.0012 (8)	-0.0002 (8)
C3A	0.0177 (12)	0.0125 (10)	0.0186 (11)	-0.0025 (9)	0.0067 (9)	0.0012 (9)
C5A	0.0213 (13)	0.0204 (12)	0.0326 (13)	0.0071 (10)	0.0120 (11)	0.0006 (11)
C6A	0.0187 (12)	0.0225 (12)	0.0222 (12)	0.0015 (10)	0.0050 (10)	0.0044 (10)
C4A	0.0267 (13)	0.0174 (12)	0.0260 (12)	0.0003 (10)	0.0127 (10)	-0.0035 (10)
C6B	0.0179 (12)	0.0187 (12)	0.0230 (11)	-0.0025 (10)	0.0053 (9)	-0.0005 (10)
C1A	0.0219 (13)	0.0201 (12)	0.0176 (11)	-0.0015 (10)	0.0056 (10)	0.0014 (9)
C1B	0.0201 (12)	0.0169 (12)	0.0183 (11)	-0.0018 (10)	0.0062 (9)	-0.0009 (9)
C4B	0.0279 (14)	0.0193 (12)	0.0251 (12)	-0.0043 (11)	0.0135 (10)	-0.0075 (10)
C5B	0.0213 (13)	0.0174 (12)	0.0302 (13)	0.0012 (10)	0.0112 (11)	-0.0047 (10)

Geometric parameters (Å, °)

C12—O12	1.4316 (17)	C3B—C2B	1.428 (3)
C12—O22	1.4427 (18)	N1B—H11B	0.86
C12—O42	1.4463 (18)	N1B—H12B	0.86
C12—O32	1.4466 (18)	C2B—C6B	1.378 (3)
C11—O11	1.4336 (17)	C2B—C1B	1.477 (3)
C11—O21	1.4427 (19)	C2A—C6A	1.378 (3)
C11—O41	1.4430 (18)	C2A—C3A	1.424 (3)
C11—O31	1.4451 (18)	C2A—C1A	1.485 (3)
O1B—C1B	1.325 (3)	N1A—C3A	1.324 (3)
O1B—H1B	0.82	N1A—H11A	0.86
O2B—C1B	1.214 (3)	N1A—H12A	0.86
O2A—C1A	1.212 (3)	C5A—C4A	1.353 (3)
O1A—C1A	1.320 (3)	C5A—C6A	1.399 (3)
O1A—H1A	0.82	C5A—H5A	0.93
N2A—C4A	1.350 (3)	C6A—H6A	0.93
N2A—C3A	1.352 (3)	C4A—H4A	0.93
N2A—H2A	0.86	C6B—C5B	1.401 (3)
N2B—C4B	1.351 (3)	C6B—H6B	0.93
N2B—C3B	1.355 (3)	C4B—C5B	1.351 (3)
N2B—H2B	0.86	C4B—H4B	0.93
C3B—N1B	1.328 (3)	C5B—H5B	0.93
O12—C12—O22	110.08 (10)	C3A—C2A—C1A	119.5 (2)
O12—C12—O42	110.43 (12)	C3A—N1A—H11A	120
O22—C12—O42	108.41 (12)	C3A—N1A—H12A	120
O12—C12—O32	109.81 (11)	H11A—N1A—H12A	120
O22—C12—O32	109.27 (11)	N1A—C3A—N2A	118.0 (2)
O42—C12—O32	108.81 (11)	N1A—C3A—C2A	125.4 (2)
O11—C11—O21	109.92 (11)	N2A—C3A—C2A	116.5 (2)
O11—C11—O41	110.16 (11)	C4A—C5A—C6A	118.4 (2)
O21—C11—O41	109.17 (12)	C4A—C5A—H5A	120.8
O11—C11—O31	109.34 (11)	C6A—C5A—H5A	120.8
O21—C11—O31	109.36 (12)	C2A—C6A—C5A	121.2 (2)
O41—C11—O31	108.87 (11)	C2A—C6A—H6A	119.4
C1B—O1B—H1B	109.5	C5A—C6A—H6A	119.4
C1A—O1A—H1A	109.5	N2A—C4A—C5A	120.2 (2)
C4A—N2A—C3A	124.5 (2)	N2A—C4A—H4A	119.9
C4A—N2A—H2A	117.8	C5A—C4A—H4A	119.9
C3A—N2A—H2A	117.8	C2B—C6B—C5B	121.7 (2)
C4B—N2B—C3B	124.5 (2)	C2B—C6B—H6B	119.2
C4B—N2B—H2B	117.8	C5B—C6B—H6B	119.2
C3B—N2B—H2B	117.8	O2A—C1A—O1A	123.5 (2)
N1B—C3B—N2B	118.1 (2)	O2A—C1A—C2A	123.8 (2)
N1B—C3B—C2B	125.6 (2)	O1A—C1A—C2A	112.7 (2)
N2B—C3B—C2B	116.3 (2)	O2B—C1B—O1B	123.0 (2)
C3B—N1B—H11B	120	O2B—C1B—C2B	123.3 (2)
C3B—N1B—H12B	120	O1B—C1B—C2B	113.6 (2)
H11B—N1B—H12B	120	C5B—C4B—N2B	120.6 (2)

C6B—C2B—C3B	119.0 (2)	C5B—C4B—H4B	119.7
C6B—C2B—C1B	121.7 (2)	N2B—C4B—H4B	119.7
C3B—C2B—C1B	119.3 (2)	C4B—C5B—C6B	118.0 (2)
C6A—C2A—C3A	119.1 (2)	C4B—C5B—H5B	121
C6A—C2A—C1A	121.3 (2)	C6B—C5B—H5B	121
C4B—N2B—C3B—N1B	-179.2 (2)	C3A—N2A—C4A—C5A	-0.1 (4)
C4B—N2B—C3B—C2B	-0.3 (3)	C6A—C5A—C4A—N2A	-0.3 (4)
N1B—C3B—C2B—C6B	179.4 (2)	C3B—C2B—C6B—C5B	-0.7 (4)
N2B—C3B—C2B—C6B	0.7 (3)	C1B—C2B—C6B—C5B	179.5 (2)
N1B—C3B—C2B—C1B	-0.8 (4)	C6A—C2A—C1A—O2A	-179.1 (2)
N2B—C3B—C2B—C1B	-179.6 (2)	C3A—C2A—C1A—O2A	0.4 (4)
C4A—N2A—C3A—N1A	-180.0 (2)	C6A—C2A—C1A—O1A	1.1 (3)
C4A—N2A—C3A—C2A	0.2 (3)	C3A—C2A—C1A—O1A	-179.4 (2)
C6A—C2A—C3A—N1A	-179.8 (2)	C6B—C2B—C1B—O2B	176.9 (2)
C1A—C2A—C3A—N1A	0.7 (4)	C3B—C2B—C1B—O2B	-2.8 (4)
C6A—C2A—C3A—N2A	0.0 (3)	C6B—C2B—C1B—O1B	-3.2 (3)
C1A—C2A—C3A—N2A	-179.6 (2)	C3B—C2B—C1B—O1B	177.1 (2)
C3A—C2A—C6A—C5A	-0.3 (4)	C3B—N2B—C4B—C5B	0.0 (4)
C1A—C2A—C6A—C5A	179.2 (2)	N2B—C4B—C5B—C6B	0.0 (4)
C4A—C5A—C6A—C2A	0.5 (4)	C2B—C6B—C5B—C4B	0.4 (4)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O1A—H1A...O21	0.82	1.99	2.810 (3)	173
O1B—H1B...O42	0.82	1.96	2.779 (3)	176
N2A—H2A...O32	0.86	2.24	2.968 (3)	142
N2A—H2A...O41 ⁱ	0.86	2.41	3.004 (3)	126
N2B—H2B...O31	0.86	2.31	3.005 (3)	138
N2B—H2B...O41	0.86	2.54	3.057 (3)	120
N2B—H2B...O22 ⁱⁱ	0.86	2.34	2.992 (3)	133
N1A—H11A...O22 ⁱⁱⁱ	0.86	2.50	3.211 (3)	141
N1A—H11A...O32	0.86	2.58	3.231 (3)	133
N1B—H11B...O31	0.86	2.32	3.000 (3)	136
N1B—H11B...O41 ^{iv}	0.86	2.54	3.268 (3)	143
N1A—H12A...O2A	0.86	2.09	2.711 (3)	129
N1A—H12A...O2B ⁱⁱⁱ	0.86	2.19	2.928 (3)	144
N1B—H12B...O2A ^{iv}	0.86	2.22	2.971 (3)	145
N1B—H12B...O2B	0.86	2.07	2.693 (3)	128
C4A—H4A...O11 ^v	0.93	2.57	3.312 (3)	137
C4B—H4B...O32 ^{vi}	0.93	2.53	3.433 (3)	165
C5A—H5A...O11 ^{vii}	0.93	2.37	3.277 (3)	164
C5B—H5B...O12 ^{viii}	0.93	2.52	3.450 (3)	177
C6A—H6A...O1A	0.93	2.38	2.711 (3)	100
C6B—H6B...O1B	0.93	2.41	2.735 (3)	100

Symmetry codes: (i) *x*, -*y*+1, *z*-1/2; (ii) *x*, -*y*, *z*+1/2; (iii) *x*, *y*+1, *z*; (iv) *x*, *y*-1, *z*; (v) *x*, -*y*, *z*-1/2; (vi) *x*, -*y*+1, *z*+1/2; (vii) -*x*+1, *y*-1, -*z*+1/2; (viii) -*x*, -*y*+1, -*z*.

Résumé :

Les liaisons hydrogènes dans les composés hybrides font l'objet de plusieurs études qui visent à élucider leur influence sur les empilements dans ces composés et sur leurs propriétés. La pyridine et ses 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 le composé 2-amino-3-carboxypyridinium perchlorate (sa synthèse, sa caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal et la description de sa structure cristalline ...). La comparaison entre cette structure originale et celles de l'acide 2-amino-3-carboxypyridine et de trois autres composés homologues (obtenus avec la même entité organique et les anions dihydrogène phosphate, sulfate et nitrate), en utilisant entre autres la théorie des graphes, a établi que la substitution anionique peut influencer considérablement les modèles de liaisons hydrogènes formés dans ce type de composés.

Les mots clés : Composés hybrides, Dérivés pyridiniques, Liaisons hydrogène, DRX sur monocristal, Théorie des graphes.

Abstract :

Hydrogen bonds in hybrid compounds are subject of several studies which aim to elucidate their influence upon packing in these compounds and their properties. Pyridine and its derivatives like several N-heterocycles, involving a great number of potentials hydrogen donor and acceptor, are interesting units in the construction of new crystal structures. It is in this purpose that we have studied the compound 2-amino-3-carboxypyridinium perchlorate (its synthesis, its characterization by single crystal XRD and the description of its crystalline structure...). The comparison between this original structure and those of the acid 2-amino-3-carboxypyridine and three others homologues (obtained with the same organic entity and the dihydrogenephosphate, sulfate and nitrate anions), using the graph set analysis of hydrogen bonds patterns, established that anion substitution can influence considerably the models of hydrogen bonds formed in this type of compounds.

Key words: Hybrid compounds, Pyridine derivatives, Hydrogen bonds, single crystal XRD, Graph set theory.

ملخص:

لقد شكلت الروابط الهيدروجينية في المركبات الهجينة موضوعا للكثير من الدراسات التي تركز على تفسير تأثيراتها على تراص وخواص هذه المركبات.

البيريدين ومشتقاته مثل الكثير من الحلقات الأروية غير المتجانسة التي تتضمن عددا كبيرا من الذرات التي يمكن أن تكون مانحة أو جاذبة للهيدروجين، تعتبر وحدات مهمة في تركيب بنيات بلورية جديدة. وهذا هو الغرض الذي من أجله قمنا بدراسة المركب 2-أمينو-3-كاربوكسي بيريدينيوم باركلورات (من ناحية تصنيعه، تصويره بحيود الأشعة السينية على بلورة أحادية ووصف بنيته البلورية).

المقارنة بين هذه البنية الجديدة و البنية الخاصة بالحمض 2-أمينو-3-كاربوكسي بيريدين وثلاث مركبات أخرى مماثلة (متحصل عليها باستعمال نفس الجزء العضوي والأيونات: ثنائي هيدروجين الفوسفات، السيلفات والنترات)، وباستخدامنا لنظرية المخططات أثبتت أن استبدال أيون بأخر بإمكانه أن يؤثر إلى حد كبير على نماذج الروابط الهيدروجينية المتشكلة في هذا النوع من المركبات.

الكلمات المفتاحية : المركبات الهجينة، مشتقات البيريدين، الروابط الهيدروجينية، حيود الأشعة السينية على بلورة أحادية ، نظرية المخططات.