



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



UNIVERSITE D'OUM EL BOUAGHI

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE
ET DE LA VIE**

DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE

Thèse

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

Doctorat en Sciences

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

***COMPOSES HYBRIDES A BASE DE SELENIUM
SYNTHESE ET CARACTERISATION***

Présentée Par :

BAAZIZ SONIA

Thèse soutenue le 27/06/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Mme. Assia Sid	Professeur	Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi	Présidente
02	Mr. Nourredine Benali-Cherif	Professeur	Université Mohamed SeddiK Benyahia-Jijel	Rapporteur
03	Mr. Ali Benosmane	MCA	Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi	Examineur
04	Mr. Hocine Merazig	Professeur	Université Mentouri-Constantine	Examineur
05	Mr. Radhwane Takouachet	MCA	Université Abbès laghrour-Khenchela	Examineur



*

*Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail. **

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques, LAPSI²A'', Faculté des Sciences et technologies, Université Abbes Laghrour de Khenchela.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements :

À Mr. le Professeur : *Nourredine Benali-Cherif*, en tant que directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée, ses compétences scientifiques dont il a su me faire profiter, Vous m'avez honoré par votre confiance en me confiant cet excellent sujet de travail. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec vous.

À Mme. *Assia Sid*, Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi, vous nous avez accordé un grand honneur en acceptant de présider le jury de notre thèse.

À Mr. *Ali Benosmane*, maître de conférences à l'Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi, je souhaite exprimer ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant de faire partie du jury de ma thèse.

À Mr. *Hocine Merazig*, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury de thèse.

À Mr. *Radhwane Takouachet*, maître de conférences à Université Abbes laghrour-Khenchela qui a eu l'amabilité d'examiner ce travail.

À Mr. le Professeur : *Bendeif El-Eulmi*, pour sa précieuse collaboration et pour la collecte des données de diffraction des RX l'Université de Lorraine-Nancy (France).

À Mr. le Docteur *Necmi DEĞE* et *Emine Berrin POYRAZ*, de l'Université *Ondokuz Mayıs, Samsun, Turquie* qui m'ont permis de passer mon stage au sein de leur laboratoire.

À qui je dois mon amour du travail bien fait,

À qui je dois ma ténacité,

À sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour, mes chères sœurs et consœurs : Mme *RIM BENALI-CHERIF*, Mme *WAHIBA FALEK* et Mme *ZINA BOUETTABA*, maîtres de conférences à l'universitaire de Khenchela, qui ont toujours répondu très favorablement à mes sollicitations, qui m'ont apporté une aide efficace dans la réalisation de cette thèse.

Merci beaucoup : *RIM*, *ZINA* et *WAHIBA* pour votre bonne humeur, votre disponibilité, votre gentillesse, présence, soutien et, surtout, votre amitié.

À mes collègues et amies, Mmes : *Fouzia Hammadi*, *Asma Malki* et *Rim Benyazza* pour leurs encouragements.

À ma petite famille qui a tout fait pour m'aider, qui m'a soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris.

Merci enfin à toutes les personnes que j'ai rencontrées et qui m'ont aidé directement ou indirectement.



À mes très chers PARENTS ...

Mon humble mari ;

La lumière de ma vie ; mes fils :

TAHA, YAZEN, TAIM et DJOUD ;

Mes Frères et mes Sœurs ;

Mes nièces et neveux ;

Toute ma famille.

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
IR-TF	Infrarouge à Transformer de Fourier.
R facteur	Facteur de reliabilité non pondéré.
RW	Facteur de reliabilité pondéré.
SH	Surface Hirshfeld
DFT	Density Functional Theory.
HF	Hartree Fock.
STO	Slater Type Orbitals.
B3LYP	La fonction d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation Lee– Yang– Parr.
FMO	Frontier Molecular Orbitals (Orbitales moléculaires frontières).
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire la plus haute).
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale la plus basse en énergie non occupée).
NBO	Natural Bond Orbital (Orbitale de liaison naturelle).
MEP	Molecular Electrostatic Potential (Potentiel électrostatique moléculaire).
ESP	Electrostatic Potential on the Surface (Potentiel électrostatique à la surface).
DOS	Density of States (Densité d'états électroniques).
str	Stretching (Elongation).
sym. Str	Symmetric stretching (Elongation symétrique).
asym. Str	Asymmetric stretching (Elongation asymétrique).
i.p.def	in phase deformation (En phase de déformation).
i.p.bend	in plane bending (Déformation dans le plan).
wag	wagging (Agitation hors du plan).
rock	rocking (Basculé, rotation)
twist	twisting (Torsion).
sciss	Scissoring (Cisaillement).
Ring	Ring breathing (Vibration dans le cycle).

Table des matières

Introduction générale.....	2
----------------------------	---

Chapitre I

Généralités sur les composés hybrides, Liaisons hydrogène et La surface de Hirshfeld

I. Introduction.....	7
II. L'hybridation : un modèle de la liaison chimique.....	8
II.1. Les composés hybrides.....	9
II.1.1. Définition.....	9
II.1.2. Elaboration.....	9
II.1.3. Applications.....	10
III. Liaison hydrogène.....	11
III.1. Définition.....	11
III.2. Propriétés.....	12
III.3. Les différentes configurations de la liaison hydrogène.....	13
III.4. Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène.....	14
IV. La surface de Hirshfeld (SH).....	16
IV.1. Propriétés de La surface de Hirshfeld.....	18
IV.2. Analyse de la surface de Hirshfeld.....	21
IV.3. Future orientation.....	22
Conclusion.....	23

Chapitre II

Méthodes Expérimentales Et Logiciels Utilisés

I. Introduction.....	27
II. Domaines d'application de la spectroscopie.....	27
III. Rayonnement électromagnétique.....	27
IV. Diffraction des rayons X.....	29
IV.1. La loi de Bragg.....	29
IV.2. Les techniques de diffraction des rayons X.....	30
IV.2.1. Nature de l'échantillon.....	30
IV.2.2. Détermination structurale dans le cas d'un monocristal.....	31

IV.2.3. La technique	31
IV.2.4. Appareillage	31
IV.2.5. La résolution de structure.....	32
IV.2.6. Résolution et affinement de la structure cristalline.....	33
IV.3. Le fichier CIF (Crystallographic Information File)	35
IV.4. Logiciels Utilisés	35
V. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible	37
V.1. Définition.....	37
V.2. Principe de la méthode.....	39
VI. La spectroscopie infrarouge.....	39
VI.1. Définition	39
VI.2. Principe	40
VII. La spectroscopie RAMAN.....	41
VII.1. Principe.....	42
VII.2. Avantages du spectre RAMAN	43
VII.3. Inconvénients du spectre RAMAN.....	43
VII.4. Les différences entre la spectroscopie Raman et infrarouge	43
VIII. La résonance magnétique nucléaire (RMN).....	44
VIII.1. Définition.....	44
VIII.2. Principe.....	45
VIII.3. Avantages et inconvénients de RMN	45
IX. Les Méthodes de Calcul Théorique	46
IX.1. Généralités	46
IX.2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	49
IX.2.1. Généralités	49
IX.2.2. Fonctionnelles et bases utilisées	50
IX.2.2.1. Les fonctionnelles locales (LDA)	50
IX.2.2.2. Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA).....	51
IX.2.2.3. La fonctionnelle hybride B3LYP	51
IX.2.3. Choix de la base des orbitales atomiques.....	51
IX.2.3.1. La base 6-31G	51
IX.2.3.2. La base polarisée.....	52

IX.3. Définition de quelques paramètres calculés par la modélisation.....	52
IX.3.1. Analyse des Orbitales naturelles de liaison (NBO)	52
IX.3.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	53
IX.3.3. Le potentiel électrostatique à la surface (ESP)	54
IX.3.4. Le moment dipolaire	55
IX.3.5. HOMO	55
IX.3.6. LUMO	55
IX.3.7. L'écart énergétique	55
IX.3.8. Descripteurs globaux de réactivité.....	56
IX.3.8.1. Le potentiel d'ionisation (I).....	56
IX.3.8.2. L'affinité électronique (A).....	56
IX.3.8.3. La dureté chimique (η).....	56
IX.3.8.4. L'indice global de douceur chimique (S).....	57
IX.3.8.5. Le potentiel chimique (μ).....	57
IX.3.8.6. L'électronégativité (χ)	57
IX.3.8.7. L'indice d'électrophilie global (ω)	57
IX.3.9. La densité d'états électroniques DOS.....	58
IX.4. Avantages et inconvénients de la DFT	58
IX.5. Le futur de la DFT	59
IX.6. Exemples des logiciels connus et méthodes associées	60
IX.7. Logiciels utilisés	62
IX.7.1. Logiciel Gaussian 09W	62
IX.7.2. GaussView 6.0	63
IX.7.2.1. L'utilisation du logiciel	64
IX.7.3. GaussSum 3.0.....	65
Conclusion.....	66

Chapitre III

Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et Etude Théorique du Composé Guaninium sélénate ADPS

I. Introduction.....	67
II. La chimie du sélénium.....	68
II.1. Généralités.....	70

II.2. Toxicocinétique	70
II.3. Acide Sélénique.....	71
III. ADN, Guanine : généralités.....	73
III.1. Guanine	74
IV. Synthèse du composé Guaninium Sélénate	76
V. Etude cristallographique.....	76
V.1. Enregistrement des intensités de diffraction des rayons X.....	77
V.2. Résolution et affinement de la structure <i>ADPS</i>	78
V.3. Propriétés structurales du composé <i>ADPS</i>	78
V.3.1. Unité asymétrique.....	79
V.3.2. Protonation	79
V.3.3. Description de la structure.....	81
VI. Géométries des différentes entités	84
VI.1. Géométries du cation guaninium	84
VI.2. Géométrie de l'anion du composé <i>ADPS</i>	85
VII. L'empilement des différentes entités	85
VII.1. Le cation guaninium ($C_5H_6N_5O^+$)	85
VII.2. L'anion de sélénate SO_4^{-2}	88
VII.3. La molécule d'eau.....	88
VIII. Environnement des différentes entités	89
VIII.1. Environnement de cation guaninium ($C_5H_6N_5O^+$).....	89
VIII.2. Environnement de l'anion de sélénate SO_4^{-2}	90
VIII.3. Environnement de la molécule d'eau	90
IX. Graphes et Motifs des liaisons hydrogènes du composé <i>ADPS</i>	91
IX.1. Liaisons hydrogènes de type N—H...O	92
IX.2. Liaisons hydrogènes de type O—H...O	92
X. Analyse de la surface Hirshfeld.....	94
X.1. Présentation de la Surfaces de Hirshfeld	95
X.1.1. Contacts de type $O \cdots H/H \cdots O$	96
X.1.2. Contacts de type $H \cdots H$	96
X.1.3. Contacts de type $N \cdots H/H \cdots N$	97
X.1.5. Contacts de type $C \cdots H/H \cdots C$	99

X.1.6. Contacts de type C···O/O···C	99
X.1.7. Contacts de type N···O/O···N	100
X.1.8. Contacts de type O···O, C···C, et N···N	101
X.2. Représentation d _e et d _i de la SH autour des différentes entités du composé <i>ADPS</i>	101
X.2.1. Autour les cations Guaninium	101
X.2.2. Autour des anions Sélénate	104
XI. Calculs quantiques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	105
XI.1. Structure optimisée	105
XI.2. Analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO)	110
XI.3. Potentiel électrostatique	112
XI.4. Analyse des orbitales frontières (HOMO-LUMO)	114
XI.5. Descripteurs globaux de réactivité	115
XI.6. Spectre de densité d'états DOS	116
XI.7. Etude spectroscopique	118
XI.7.1. Spectre UV-Visible	118
XI.7.2. Analyse vibrationnelle	119
XI.7.3. Caractérisation par RMN ¹ H	123
Conclusion	126

Chapitre IV

Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et Etude Théorique du Composé Cytosinium Hydrogènesélénate.

I. Introduction	129
II. Synthèse	131
III. Etude cristallographique	131
III.1. Résolution et Affinement de la structure	131
III.2. Visualisations de la Structure	133
III.2.1. Unité asymétrique	133
III.2.2. L'anion hydrogènesélénate (<i>HSeO₄⁻</i>)	135
III.2.2.1. Les distance et des angles	136
III.2.3. Le cation organique <i>Cytosinium</i>	136
IV. Liaisons hydrogène dans le <i>CytHSeO₄</i>	139

V. Environnement des différentes entités	141
V.1. Environnement de l'anion hydrogènesélénate ($HSeO_4^-$)	141
V.2. Environnement de cation cytosinium	141
VI. Graphes et Motifs des liaisons hydrogène.....	142
VI.1. Liaisons hydrogène de type O-H...O	142
VI.2. Liaisons hydrogène de type N-H...O	142
VI.3. Liaisons hydrogène de type C-H...O	144
VII. Les modèles de Watson-Crick et de Hoogsteen	145
VII.1. Modèle de Watson-Crick/Hoogsteen de guanine et cytosine protonées.....	146
VIII. L'analyse de la surface de Hirshfeld surface	147
VIII.1. Les graphiques des empreintes digitales	150
VIII.2. Contacts de type O...H/H...O	151
VIII.3. Contacts de type O...O	151
VIII.4. Contacts de type H...H	152
VIII.5. Contacts de type C...H/H...C	152
VIII.6. Contacts de type N...H/H...N	153
VIII.7. Contacts de type C...O /O...C	153
VIII.8. Contacts de type N...O /O...N	154
VIII.9. Représentation de de la <i>SH</i> autour des différentes entités dans le composé <i>CytHSeO₄</i>	155
VIII.9.1. Autour le cation Cytosinium	155
VIII.9.2. Autour l'anion	157
IX. Calculs quantiques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	158
IX.1. Structure optimisée.....	159
IX.2. Analyse NBO	161
IX.3. L'analyse des orbitales moléculaires frontières	162
IX.4. Descripteurs globaux de réactivité	164
IX.5. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	165
IX.6. Etude spectroscopique.....	166
IX.6.1. Spectre UV-Visible	166
IX.6.2. Caractérisation par spectroscopie IR et Raman	168
IX.6.3. La spectroscopie RMN théorique.....	171
Conclusion	173
Conclusion Générale.....	176
Annexe.....	179

Liste des Tableaux

Chapitre I

Généralités sur les composés hybrides, Liaisons hydrogène et La surface de Hirshfeld

Tableau I.1 : Glossaire des termes.	15
Tableau I.2 : Résumé des différentes fonctions de distance et de courbure cartographiées sur les surfaces de Hirshfeld.	20

Chapitre II

Méthodes Expérimentales Et Logiciels Utilisés

Tableau II.1 : Techniques de spectroscopie selon les régions du spectre électromagnétique.	27
Tableau II.2 : exemples de quelques logiciels implémentant actuellement la DFT.	60

Chapitre III

Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et Etude Théorique du Composé Guaninium sélénate ADPS

Tableau III.1 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide sélénique.	73
Tableau III.2 : Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement de <i>ADPS</i> .	77
Tableau III.3 : Affinement de la structure du <i>ADPS</i> .	78
Tableau III.4 : Les liaisons hydrogène (Å) et angles (°) du composé <i>ADPS</i> .	83
Tableau III.5 : Longueurs des liaisons (Å) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé <i>ADPS</i>	107
Tableau III.6 : Angles (°) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé <i>ADPS</i> .	108
Tableau III.7 : Angles dièdres (°) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé <i>ADPS</i> .	109
Tableau III.8 : Résultats de l'analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base (NBO) de <i>ADPS</i> en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d, p).	111

Tableau III.9 : Indices globaux de réactivité de l'ADPS.	116
Tableau III.10 : Nombres d'ondes de vibration (cm^{-1}) du ADPS calculées à l'aide des méthodes expérimentales et de DFT.	123

Chapitre IV

Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et Etude Théorique du Composé Cytosinium Hydrogènesélénate

Tableau IV.1 : Données cristallographiques, Conditions d'enregistrement et affinement.	132
Tableau IV.2 : Comparaison les distances (Å) et angles ($^{\circ}$) entre la cytosine neutre et le cation organique <i>cytosinium</i> .	138
Tableau IV.3 : Liaisons hydrogène dans le composé <i>CytHSeO₄</i> (Å , $^{\circ}$).	139
Tableau IV.4 : Longueurs des liaisons (Å) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé <i>CytHSeO₄</i> .	160
Tableau IV.5 : Angles ($^{\circ}$) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé <i>CytHSeO₄</i> .	160
Tableau IV.6 : Angles dièdres ($^{\circ}$) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé <i>CytHSeO₄</i> .	161
Tableau IV.7 : Analyse de la théorie de la perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base <i>NBO</i> de la structure optimisée de <i>CytHSeO₄</i> .	161
Tableau IV.8 : Indices de réactivité globale du <i>CytHSeO₄</i> .	164
Tableau IV.9 : Nombres d'ondes de vibration (cm^{-1}) de <i>CytHSeO₄</i> calculées à l'aide des méthodes expérimentales et de DFT.	170

Liste des Figures

Chapitre I

Généralités sur les composés hybrides, Liaisons hydrogène et La surface de Hirshfeld

Figure I.1 : Représentation schématique des réactions de polymérisation inorganique (hydrolyse-condensation).	8
Figure I.2 : Légiochimie des matériaux hybrides : le cas des oxo-clusters de titane	11
Figure I.3 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.	12
Figure I.4 : Différentes configurations de liaisons hydrogène.	14
Figure I.5 : Exemple montrant l'ensemble de graphes résultant de la liaison hydrogène.	16
Figure I.6 : Vues avant et arrière de la surface de Hirshfeld pour la forme I de l'acide 2-chloro-4-nitrobenzoïque, cartographiées avec shape index et curvedness.	18
Figure I.7 : Empreintes digitales des interactions intermoléculaires.	19
Figure I.8 : Couleurs appropriées à d_{norm} dans la SH.	20
Figure I.9 : Surface Hirshfeld pour l'acide 2-chloro-4-nitrobenzoïque cartographiée avec d_{norm} .	21
Figure I.10 : Surface graphique de logiciel <i>CrystalExplorer</i> .	22
Figure I.11 : Modèles solides des surfaces de Hirshfeld de benzène produit avec une imprimante ZCorp Z510.	23

Chapitre II

Méthodes Expérimentales Et Logiciels Utilisés

Figure II.1 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d.	28
Figure II.2. Image obtenue lors d'une exposition à un faisceau de rayons X	30
Figure II.3 : Goniomètre, Diffractomètre à rayons-X double microsource Cu-Mo SuperNova (Oxford diffraction).	31
Figure II.4 : Sphère d'Ewald et vecteur diffusion K.	32
Figure II.5 : Illustration et Diagramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.	35
Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible (Phénomène d'absorption avec $I_{t\lambda} < I_{0\lambda}$).	36
Figure II.7 : Schéma illustrant la notion de transmittance.	37
Figure II.8 : Spectrophotomètre IR.	39
Figure II.9 : Les modes de vibration.	40
Figure II.10 : Les différents types de diffusion de la lumière	41
Figure II.11 : Principe de l'RMN.	44

Figure II.12 : Echelles caractéristiques de différents systèmes physico-chimiques et comparaison des approches expérimentales et ab-initio.	46
Figure II.13 : Nombre de publications par an concernant la DFT	47
Figure II.14 : Résultat d'une recherche faite sur www.worldwidescience.org avec les mots clés « Density functional theory » et « nano ».	47
Figure II.15 : Carte de potentiel électrostatique moléculaire MEP de $C_{20}H_{34}N_{20}O_{17}Se_2$ (ADPS).	53
Figure II.16 : Interface du programme GAUSSIAN 09W.	61
Figure II.17 : Interface du GaussView 6.0.	63
Figure II.18 : L'utilisation de GaussView 6.0.	64
Figure II.19 : Interface du GaussSum 3.0.	65

Chapitre III

Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et Etude Théorique du Composé Guaninium sélénate ADPS

Figure III.1 : Acide sélénique.	71
Figure III.2 : La molécule guanine (G).	74
Figure III.3 : les tautomères les plus stables de Guanine.	75
Figure III.4 : Les sites très réactifs de la guanine.	76
Figure III.5 : Unité asymétrique du composé ADPS.	79
Figure III.6 : Site de protonation de 2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one.	80
Figure III.7 : Liaisons en (Å) : (a) guanine protonée, (b) guanine neutre.	80
Figure III.8 : Angles en (°) : (a) guanine protonée, (b) guanine neutre.	80
Figure III.9 : Empilement de la structure cristalline du ADPS.	81
Figure III.10 : Projection de l'empilement tridimensionnel de ADPS le long de l'axe <i>a</i> .	82
Figure III.11 : Vue en perspective de la structure ADPS.	83
Figure III.12 : Distances (Å) et angles (°) dans l'entité cationique du composé ADPS.	84
Figure III.13 : Distances (Å) et angles (°) dans l'entité anionique du composé ADPS.	85
Figure III.14 : Projection des couches cationiques dans le plan (<i>ac</i>).	86
Figure III.15 : Projection des couches cationiques dans le plan (<i>ab</i>).	86
Figure III.16 : Les liaisons intramoléculaires dans l'entité cationique.	87
Figure III.17 : Projection de l'entité anionique suivant : (a) le plan (<i>ac</i>), (b) le plan (<i>ab</i>).	88
Figure III.18 : (a) La molécule H ₂ O du composé ADPS dans la maille, (b) l'empilement de la molécule d'eau suivant le plan (<i>ac</i>).	88

Figure III.19 : Environnement de cation <i>Guaninium</i> ($C_5H_6N_5O^+$) dans le composé <i>ADPS</i> .	89
Figure III.20 : Environnement de l'anion de <i>sélénate</i> SeO_4^{-2} dans le composé <i>ADPS</i> .	90
Figure III.21 : Environnement de la molécule d'eau dans le composé <i>ADPS</i> .	91
Figure III.22 : Différentes configurations des liaisons hydrogène observées dans le composé <i>ADPS</i> .	91
Figure III.23 : Cycle $R^2_2(8)$ formés par les liaisons (<i>t, l</i>); (<i>u, v</i>) et (<i>k, q</i>).	92
Figure III.24 : Cycle $R^6_6(16)$ formé par les liaisons(<i>a</i>), (<i>e</i>) et (<i>w</i>) et $R^4_4(12)$ formé par les liaisons (<i>d</i>)et (<i>c</i>).	92
Figure III.25 : Chaines finies $D^2_2(5)$ formés par les liaisons (<i>b</i>) et (<i>w</i>) et $D^4_4(11)$ formés par les liaisons (<i>a</i>), (<i>b</i>), (<i>i</i>) et (<i>d</i>).	93
Figure III.26 : L'interconnexion entre les différents graphes dans le compose <i>ADPS</i> .	93
Figure III.27 :(a) la surface de d_{norm} ,(b) Shape indice et (c) Curvedness du composé <i>ADPS</i> .	94
Figure III.28 : Les interactions $\pi-\pi$ dans <i>ADPS</i> .	94
Figure III.29 : Environnement moléculaire de la <i>SH</i> englobant le composé <i>ADPS</i> .	95
Figure III.30 : Empreinte 2D de la surface Hirshfeld entourant <i>ADPS</i> , illustrant les couples (d_i, d_e) de tous les contacts interatomiques.	95
Figure III.31 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $O \cdots H/H \cdots O$.	96
Figure III.32 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $H \cdots H$.	97
Figure III.33 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $N \cdots H/H \cdots N$.	98
Figure III.34 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $C \cdots N/N \cdots C$.	98
Figure III.35 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $C \cdots H/H \cdots C$.	99
Figure III.36 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $C \cdots O/O \cdots C$.	100
Figure III.37 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $N \cdots O/O \cdots N$.	100
Figure III.38 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $O \cdots O$, $C \cdots C$, et $N \cdots N$.	101
Figure III.39 : La répartition du pourcentage des contacts intermoléculaires du composé <i>ADPS</i> .	101
Figure III.40 : Mode de représentation : (a) d_e et (b) d_i de la <i>SH</i> visualisant l'environnement du cation <i>Guaninium</i> .	102
Figure III.41 : Diagramme 2D représentant les points (d_i, d_e) des contacts interatomiques contribuant à la surface Hirshfeld englobant les cations <i>Guaninium</i> du composé <i>ADPS</i> .	104
Figure III.42 : Mode de représentation : (a) d_e et (b) d_i de la <i>SH</i> visualisant l'environnement du l'anion <i>sélénate</i> .	104
Figure III.43 : Diagramme 2D représentant les points (d_i, d_e) des contacts interatomiques contribuant à la surface Hirshfeld englobant les anions <i>sélénate</i> du composé <i>ADPS</i> .	105

Figure III.44 : Structure moléculaire optimisée du <i>ADPS</i> .	106
Figure III.45 : (a) La densité totale cartographiée avec la surface électrostatique potentielle du <i>ADPS</i> .	113
Figure III.45 : (b) La carte de contour du potentiel électrostatique du <i>ADPS</i> .	114
Figure III.46 : Orbitales moléculaires frontières du <i>ADPS</i> .	115
Figure III.47 : Spectre DOS de <i>ADPS</i> .	117
Figure III.48 : Spectre UV de <i>ADPS</i> .	118
Figure III.49 : Un spectromètre optique « Spectrum two » de PerkinElmer.	119
Figure III.50 : Spectres IR : (a) expérimental, (b) théorique, (c) Spectre Raman (théorique) du composé <i>ADPS</i> .	121
Figure III.51 : Spectres RMN ¹ H : (a) RMN ¹ H guanine neutre, (b) RMN ¹ H guanine protonée, (c) RMN ¹ H du composé <i>ADPS</i> .	125

Chapitre IV

Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et Etude Théorique du Composé Cytosinium Hydrogènesélénate

Figure IV.1 : Structure de la cytosine.	130
Figure IV.2 : Unité asymétrique du composé <i>CytHSeO₄</i> .	133
Figure IV.3 : Couches cationiques et couches anioniques dans le <i>CytHSeO₄</i> .	134
Figure IV.4 : Empilement cristallin de la structure suivant la direction [010].	134
Figure IV.5 : Empilement cristallin de la structure suivant la direction [001].	134
Figure IV.6 : Liaisons hydrogène dans le <i>CytHSeO₄</i> .	135
Figure IV.7 : Projection des anions suivant l'axe <i>b</i> .	135
Figure IV.8 : Les Angles et les distances interatomiques dans l'anion hydrogènesélénate.	136
Figure IV.9 : Projection des cations sur le plan (<i>bc</i>).	136
Figure IV.10 : Projection des cations sur le plan (<i>ab</i>).	137
Figure IV.11 : Projection des cations entre les deux couches des anions.	137
Figure IV.12 : Projection des deux cations.	137
Figure IV.13 : Site de protonation de <i>CytHSeO₄</i> .	138
Figure IV.14 : Réseau de liaisons hydrogène dans le <i>CytHSeO₄</i> .	140
Figure IV.15 : Liaisons hydrogène tandem.	140
Figure IV.16 : Environnement de l'anion <i>HSeO₄⁻</i> .	141
Figure IV.17 : Environnement de cation <i>cytosinium</i> .	141
Figure IV.18 : Liaisons hydrogène de type O-H...O.	142
Figure IV.19 : Les graphes binaires et la combinaison entre eux.	143
Figure IV.20 : Cycles $R^5_3(26)$ formés par les liaisons (<i>d</i>), (<i>f</i>), (<i>g</i>) ou (<i>c</i>), (<i>e</i>), (<i>g</i>) et les Cycles $R^2_1(3)$ formés par les liaisons (<i>d</i>), (<i>c</i>) et (<i>e</i>), (<i>f</i>).	143
Figure IV.21 : Chaîne finie $D^2_1(3)$ formés par les liaisons (<i>i</i>) et (<i>j</i>).	144
Figure IV.22 : Chaines infinies formées par les liaisons (<i>e</i>), (<i>i</i>) et (<i>j</i>).	144
Figure IV.23 : les cycles $R^2_2(6)$ et $R^1_2(6)$.	145

Figure IV.24 : Modèle de Watson-Crick/Hoogsteen de guanine et cytosine protonées.	147
Figure IV.25 : Deux vues différentes de la <i>SH</i> du composé <i>CytHSeO₄</i> mappées avec <i>d_{norm}</i> .	148
Figure IV.26 : Evidence de la présence des interactions $C_{ring} \cdots C_{ring}$ entre les couches sur la surface <i>d_{norm}</i>	149
Figure IV.27 : La surface de Hirshfeld cartographiée avec (à droite) <i>curvedness</i> , (au milieu) <i>shape index</i> et <i>fragment patch</i> (à gauche).	149
Figure IV.28 : Le tracé des empreintes digitales (FP) du <i>CytHSeO₄</i> représentant l'ensemble des interactions (100%).	150
Figure IV.29 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $O \cdots H/H \cdots O$.	151
Figure IV.30 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $O \cdots O$.	151
Figure IV.31 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $H \cdots H$.	152
Figure IV.32 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $C \cdots H/H \cdots C$.	152
Figure IV.33 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $N \cdots H/H \cdots N$.	153
Figure IV.34 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $C \cdots O/O \cdots C$.	153
Figure IV.35 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $C \cdots O/O \cdots C$.	154
Figure IV.36 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du faible contact.	154
Figure IV.37 : La répartition du pourcentage des contacts intermoléculaires du composé <i>CytHSeO₄</i> .	155
Figure IV.38 : Représentation du mode <i>d_e</i> et <i>d_i</i> la <i>SH</i> autour du cation cytosinium.	156
Figure IV.39 : Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la <i>SH</i> entourant le cation <i>cytosinium</i> .	156
Figure IV.40 : Représentation du mode <i>d_e</i> et <i>d_i</i> de la <i>SH</i> autour de l'anion $HSeO_4^-$.	157
Figure IV.41 : Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la <i>SH</i> entourant l'anion hydrogène sélénate.	158
Figure IV.42 : Structure moléculaire optimisée du <i>CytHSeO₄</i> .	159
Figure IV.43 : Orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) de <i>CytHSeO₄</i> .	163
Figure IV.44 : Spectre DOS de <i>CytHSeO₄</i> .	164
Figure IV.45 : Contour et surface du Potentiel Électrostatique Moléculaire (MEP) de <i>CytHSeO₄</i> .	166
Figure IV.46 : Ordre relatif des niveaux électroniques dans une molécule.	167
Figure IV.47 : Spectre UV de <i>CytHSeO₄</i> .	168
Figure IV.48 : Le spectre IR expérimental (a), le spectre IR calculé par DFT (b), et le spectre(c) Raman de <i>CytHSeO₄</i> .	169
Figure IV.49 : Spectre de RMN : (a) Spectre de RMN 1H de la cytosine protonée, (b) Spectre de RMN de la cytosine protonée, (c) Spectre de RMN 1H de la cytosine neutre.	172

Liste des Schémas

<i>Schéma III.1 : Synthèse du composé ADPS.</i>	76
<i>Schéma IV.1 : Synthèse de composé hybride cytosinium hydrogéné-sélénate ($C_4H_6N_3O^+$)($HSeO_4^-$).</i>	131



Introduction générale

*“Toute nouvelle vérité naît malgré l'évidence”
Gaston Bachelard*

La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples courants de composites organiques-inorganiques naturels carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques¹.

En parallèle, la science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés structurales et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (polymères, semiconducteurs, céramiques, composites, ...etc.). Notre époque est marquée par une explosion de la création de nouvelles molécules, de plus en plus conçues pour répondre à un besoin très précis. La flexibilité des molécules permet de produire pratiquement de nouvelles molécules et de nouveaux édifices moléculaires en variant de manière subtile les conditions de synthèse, en la guidant selon les besoins.

Au cours des dernières années, des nombreux travaux de recherche ont été consacrés à la préparation des composés hybrides organique-inorganiques. Ces matériaux sont l'objet d'un intérêt croissant²⁻³⁻⁴⁻⁵. La grande variété des structures qui résultent de l'association de différents types d'entités organiques et minérales a permis de préparer de nombreux matériaux dont la diversité des propriétés (électrique⁶⁻⁷, magnétique⁸⁻⁹, optique¹⁰⁻¹¹, électroluminescence¹² et ionique¹³⁻¹⁴⁻¹⁵) leur offre un très grand potentiel pour différents domaines d'applications. L'objectif de cette combinaison organique-inorganique est de tirer parti des propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant précisément la composition et la microstructure des matériaux résultants¹⁶⁻¹⁷.

Actuellement, la synthèse des matériaux inorganiques-organiques se concentre sur quatre thèmes principaux : l'ingénierie moléculaire, la manipulation à l'échelle nanométrique et

¹ C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 3559.

² C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* 18 (1994) 1007-1047.

³ J. Wen, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8(1996) 1667-1681.

⁴ A. Mazeaud, Y. Dromzee, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6152-6158.

⁵ L. J. Baker, G. A. Bowmaker, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton tras.* (1992) 989-998. ⁶ C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, *Science*. 286 (1999) 945-947.

⁷ J. L. Knutson, J. D. Martin, D. B. Mitzi, *Inorg. Chem.* 44(2005)4699-4705.

⁸ S. Taketoshi, O. Tsunehisa, A. Kunio, *Sci. Technol. SectA* 279(1996) 65-72.

⁹ C. Aruta, F. Licci, A. Zappettini, F. Bolzoni, F. Rastelli, P. Ferro, T. Besagni, *Appl. Phys. A.* 81(2005) 963-968. ¹⁰ D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, L. L. Kosbar, *Chem. Mater.* 13(2001)3728-3740.

¹¹ C. P. Raptopoulou, A. Terzis, G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou, *Z. Naturforsch. Teil B.* 57(2002)645-650.

¹² K. Chondroudis, D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* 11(1999)645-650. 3028-3030.

¹³ Y. Tominaga, H. Ohno, *Electrochimica Acta* .45(2000)3081-3086.

¹⁴ V. Di Noto, M. Fauri, M. Vittadello, S. Lavina, S. Biscazzo, *Electrochimica Acta* .46(2001)1587-1594.

¹⁵ S. Haruo, S. Yuka, *Electrochemistry (Tokyo, Japan)* 72(2004) 111-116.

¹⁶ Mehrotra, V., & Rahman, M. T. (Eds.). (2015). *Hybrid Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Applications*. John Wiley & Sons.

¹⁷ V. Soghomonian, V. Q. Chem, R.C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* 107 (1995) 229-232.

l'organisation micrométrique, la transition des hybrides fonctionnels vers les hybrides multifonctionnels, ainsi que leur association avec des composants bioactifs¹⁸⁻¹⁹.

Par ailleurs, Les composés hybrides sont des matériaux organo-minéraux où les phases organiques (molécules, oligomères ou polymères) et inorganiques interagissent de manière coordonnée, souvent par des liaisons telles que des liaisons hydrogène, des interactions de van der Waals, ou des liaisons ioniques.

Ces interactions synergiques permettent de combiner les propriétés distinctes des deux types de composants pour créer des matériaux avec des propriétés nouvelles ou améliorées.¹⁶

Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio inorganiques. Elles peuvent être élastiques et présentent de fortes réponses optiques, elles sont thermiquement fragiles²⁰, elles sont aussi identiques aux interactions qui régissent les réactions entre les acides aminés et les phosphates et qui sont à la base d'une multitude de mécanismes réactionnels faisant participer l'ADN, l'ARN, l'ATP et l'ADP²¹.

D'autre part, les composés azotés, dont les acides aminés, les amines et les hétérocycles, saisissent l'attention parce qu'ils représentent des composés de choix pour la conception de dérivés chimiques à propriétés biologiques et physiques intéressantes. L'association de ces molécules avec des acides inorganiques²²⁻²³⁻²⁴ suscite un intérêt immense vu la possibilité de combinaison de leurs propriétés via le contrôle de la stœchiométrie, afin d'obtenir des matériaux de synthèse aux propriétés intéressantes.

Outre leurs topologies structurales intéressantes, les matériaux développés à partir de ces recherches, dits composés à transfert de protons, couvrent un vaste champ d'utilisation dans différents domaines d'applications²⁵ tels que l'industrie des appareils d'analyse spectroscopiques²⁶⁻²⁷, la préparation d'antibactériens²⁸, d'agents antiviraux et anticancéreux²⁹, des matériaux anticorrosifs³⁰ ...ect.

¹⁸ R. Bourzami, H. C. Ait Youcef, N. Hamdouni, M. Sebais, *Chem. Phys. Lett.* 711 (2018) 226.

¹⁹ H. C. Ait Youcef, R. Bourzami, *J. Mol. Struct.* 1191 (2019) 224.

²⁰ H. Nishihara, *Bull. Chem. Soc.* 77 (2004) 407.

²¹ Kotsyubynskyy, D., Molchanov, S. & Gryff-Keller. (2004). *Polish J. Chem.* 78, 239-248.

²² Sanchez, C. & Ribot, F. (1994). *New J. Chem.* 18, 1007-1047.

²³ Wen, J. & Wilkes, G. L. (1996). *Chem. Mater.* 8, 1667-1681.

²⁴ Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12000-12007.

²⁵ Hill, C. L. (1998). *Chem. Rev.* 98, 1-2.

²⁶ Ravi, G., Anbukumar, S. & Ramasamy, P. (1994). *Mater. Chem. Phys.* 37, 180-183.

²⁷ Wang, M. & Fang, C. S. (1989). *Ferroelectrics.* 91, 341.

²⁸ Yamase, T., Fukuda, N. & Tajima, Y. (1996). *Biol. Pharm. Bull.* 19, 459-65.

²⁹ Krebs, B. (1995). In *Bioinorganic Chemistry*. Kessissoglou, D. P. Ed. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.

³⁰ Besecker, C. J. & Marritt, W. A. (1990). *Chem. Abstr.* 113, 134256.

Pour cette raison, de nouveaux composés avec de nouveaux types de liaisons hydrogènes ont été synthétisés par des réactions de transfert de proton³¹ entre les acides carboxyliques et des variétés de bases azotées, donnant parfois naissance à des propriétés intéressantes telles que le comportement optique non linéaire³².

Dans ce contexte, le travail effectué dans cette thèse comprend deux parties. La première est consacrée à la synthèse d'un nouveau composé hybride à base de l'acide sélénique et la base azotée "Guanine". La deuxième est liée à la synthèse d'un nouveau composé hybride à base de l'acide sélénique et la base azotée "Cytosine".

Les structures cristallines des deux nouveaux composés hybrides, ont été déterminées à partir d'une analyse aux rayons X sur monocristal et leurs structures électroniques ont été calculées par DFT avec une analyse détaillée des surfaces de Hirshfeld et des tracés d'empreintes digitales facilitent une comparaison des interactions intermoléculaires dans les différents édifices.

Ce travail est divisé en quatre chapitres distincts :

Le premier chapitre propose une revue de la littérature portant sur les composés hybrides, les liaisons hydrogène et la surface de Hirshfeld.

Le deuxième présente des informations générales sur les méthodes expérimentales et les logiciels utilisés, notamment la spectroscopie DRX (diffractomètre pour monocristaux), la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les techniques de calcul théorique effectuées à l'aide des logiciels Gaussian 09W, Gauss View 6.0 et GaussSum.

Le troisième et quatrième chapitre sont consacrés à l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des composés obtenus. Cette étude permet une description approfondie des réseaux cristallins observés, mettant particulièrement en évidence les liaisons hydrogène formées au sein des nouvelles structures du *guaninium sélénate* et du *cytosinium hydrogènesélénate*.

Une description des réseaux de liaisons hydrogène a été systématiquement réalisée à l'aide de la méthode des graphes. Aussi, les composés obtenus ont été caractérisés par spectroscopie FT-IR et UV-Visible et une analyse des interactions intermoléculaires par l'étude de la surface d'Hirshfeld (HS) avec leurs différentes représentations.

Pour compléter et comparer les résultats expérimentaux obtenus pour les deux composés hybrides à base d'acide sélénique, nous avons fait appel à la modélisation moléculaire par la méthode DFT en utilisant la méthode B3LYP et l'ensemble de base 6-31G (d, p).

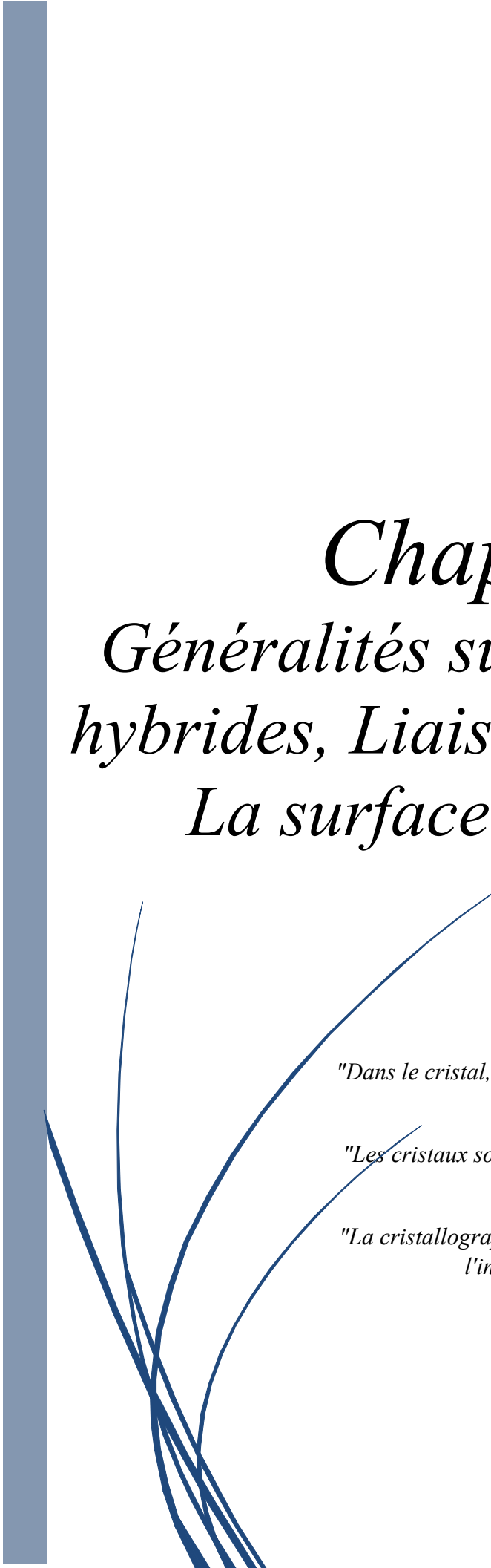
³¹ V. Thayanithi, P. Praveen Kumar, B. Gunasekaran, IUCrData 1, (2016) p. x160989.

³² R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, J. Mol. Struct, 1149 (2017) 48-57.

Une analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO) et des orbitales moléculaires frontières, la carte de potentiel électrostatique moléculaire (MEP), et les descripteurs de réactivité globale, a été appliquée pour analyser la stabilité de la molécule résultant de l'interaction hyperconjugative et de la délocalisation de charge.

Nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale rassemblant le bilan des travaux présentés.

Ce travail a fait l'objet d'une publication internationale intitulée : « *Crystal Structure, Hirshfeld surface Analysis and IR Analysis of 2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one-selenate-water* » (Journal of Structural chemistry, 2023. Tome 64, N°7, 113392 (C. 1–3)).



Chapitre I

Généralités sur les composés hybrides, Liaisons hydrogène et La surface de Hirshfeld

*"Dans le cristal, nous trouvons la beauté, la symétrie et la structure
qui révèlent les mystères de la nature."*

*"Les cristaux sont les bijoux de la nature, symboles de pureté et de
perfection géométrique."*

*"La cristallographie nous permet de voir l'invisible, de comprendre
l'inconnu et d'explorer les profondeurs de la matière."*

I. Introduction

Ces dernières années, les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur la « chimie douce » suscitent un très fort intérêt, aussi bien dans la recherche fondamentale qu'en industrie.

Des méthodes de synthèse ont été conçues par les chercheurs spécialisés dans les matériaux solides, principalement pour élaborer des systèmes exclusivement minéraux (verres, céramiques, les composites minéral-minéral, etc)³³, ont permis par la suite de créer simultanément dans un seul matériau des composantes à la fois organiques et minérales. Cela aboutit à la formation d'authentiques hybrides ou de nanocomposites organo-minéraux et biominéraux.

Ces matériaux, appelés MOF (Metal Organic Framework)³⁴, sont souvent le fruit de la combinaison de deux éléments distincts : une composante inorganique et une composante organique. L'union de ces éléments disparates confère généralement aux composites de nouvelles propriétés que chaque constituant serait incapable de manifester individuellement.

Ces composés trouvent leur utilisation dans une vaste gamme d'applications, notamment en optique³⁵, en électronique³⁶, en mécanique³⁷, dans les domaines de l'énergie et du développement durable (stockage d'hydrogène³⁸, batteries³⁹, l'environnement⁴⁰), en biologie⁴¹, en médecine⁴² etc.

Dans ces composés hybrides, il existe une liaison non covalente d'une importance considérable en chimie et en biochimie : la liaison hydrogène.

La liaison hydrogène influe sur la dynamique des liquides en raison de sa durée de vie intrinsèque⁴³, elle joue un rôle central dans les processus biologiques au niveau moléculaire, notamment en contribuant aux propriétés de l'eau en tant que solvant universel dans les systèmes biologiques. Elle détermine également la structure et les caractéristiques de nombreuses molécules et macromolécules biologiques. En particulier, elle stabilise les segments d'une protéine, conférant ainsi sa conformation et par extension ses fonctions, tout en maintenant la stabilité de l'ADN en liant les brins. La liaison hydrogène est à base de la découverte par Watson et Crick⁴⁴ de la structure

³³ Kickelbick G. (éd.), *Hybrid Materials*, Wiley-VCH, 2006.

³⁴ G. Férey, *L'actualité chimique*, (2007) 304.

³⁵ K.C. Krogman, T. Druffel, M.K. Sunkara, *Nanotechnology*, 16 (2005) S338.

³⁶ C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 696.

³⁷ V.A. Soloukhin, W. Posthumus, J.C.M. Brokken-zijp, J. Loos, G. De With, 43 (2002) 6169.

³⁸ D.J. Collins, H.C. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3154.

³⁹ G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M. Doublet, J.M. Grenèche, J.M. Tarascon, *Angew. Chem.*, 46 (2007) 3259.

⁴⁰ S. Takahashi, H.A Goldberg, C.A Feeney, D.P. Kaim, M. Farrell, K. O'Leary, D.R. Paul, *Polymer*, 47 (2006) 3083.

⁴¹ G. Schottner, K. Rose, U. Posset, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, 27 (2003) 71.

⁴² P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2006) 5974. 45.

⁴³ Cavillon F., (2007). Thèse d'état. Université des sciences et technologies de Lille.

⁴⁴ Watson J. D., Crick F. H. Structures of deoxyribose nucleic acid. *Nature (London)* 171:737-38, 1953.

en double hélice de l'ADN, lorsqu'ils ont identifié que c'était cette liaison qui associait les bases azotées (adénine-thymine et cytosine-guanine). Ce qui a valu à la liaison hydrogène le surnom de "liaison de la vie".

II. L'hybridation : un modèle de la liaison chimique

En chimie, l'utilisation la plus commune du terme *hybridation* est associée au modèle des orbitales hybrides dénommées, pour les plus simples : sp^3 , sp^2 , sp^1 .

Linus Pauling, prix Nobel en 1954, proposa le modèle de l'hybridation pour décrire les liaisons chimiques entre atomes.

Aujourd'hui, les termes *hybride* et *hybridation* sont devenus courants aussi bien dans les secteurs des sciences chimiques, physiques et biologiques, que dans ceux des nouvelles technologies, de l'économie, du multimédia, du droit, de l'art ou du management. Dans certains cas, ils deviennent synonymes de *composite*, *mélange intime*, *mixité*, *métissage*, *intégration* (Figure I.1).

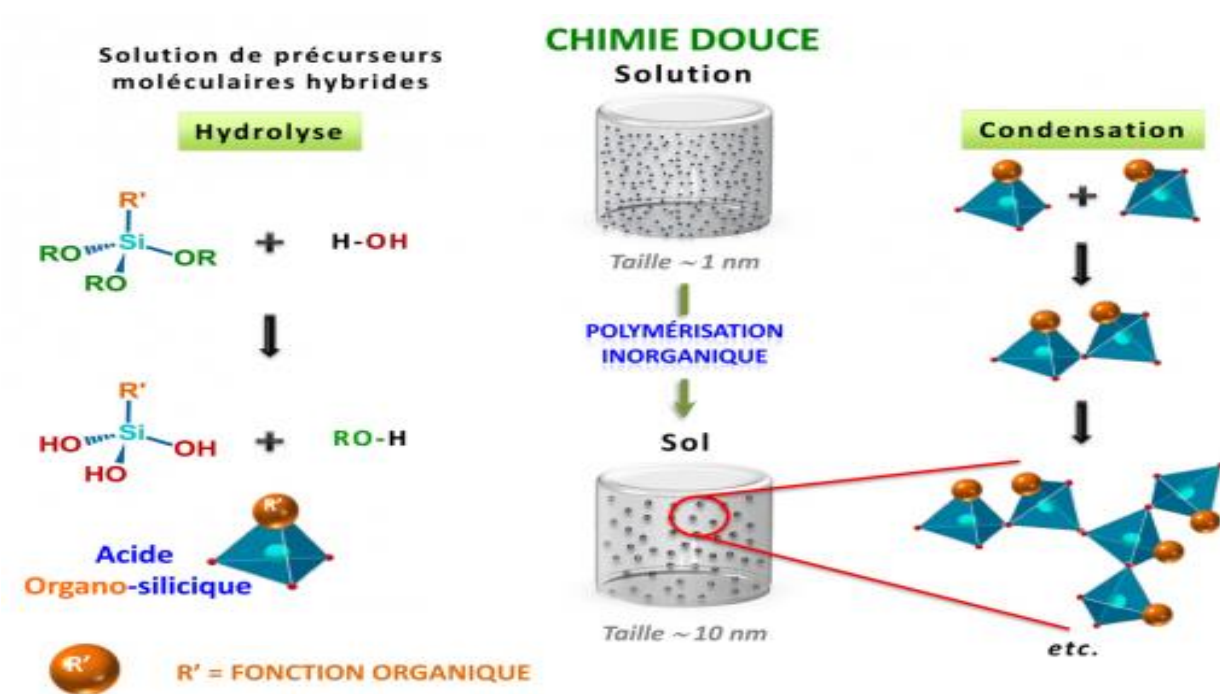


Figure I.1 : Représentation schématique des réactions de polymérisation inorganique (hydrolyse-condensation).

II.1. Les composés hybrides

II.1.1. Définition

Les composés hybrides organique-inorganique peuvent être définis comme des nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une de leurs composantes organiques (biologiques) et inorganiques dans un domaine de taille nanométrique (quelques Å à quelques dizaines de nm). Les propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue qui joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques, etc.). C'est pourquoi les différents composés hybrides ont été classés en deux grandes familles en fonction de la nature de l'interface qui associe les composantes organiques (biologiques) et minérales⁴⁵.

a. La classe I correspond à des systèmes hybrides dans lesquels les composantes organiques et minérales interagissent par des liaisons faibles, Van der Waals, liaisons hydrogènes ou électrostatiques⁴⁶.

b. La classe II correspond à des composés hybrides dans lesquels ces composantes sont liées par des liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes.

II.1.2. Elaboration

Il existe aujourd'hui quatre grandes voies d'élaboration de composés hybrides : par insertion, intercalation ou imprégnation de composantes organiques moléculaires ou macromoléculaires dans un réseau hôte minéral préformé lamellaire ou poreux ; par dispersion de nanocomposantes minérales préformées dans une matrice polymère ; en formant le réseau hôte minéral autour de la composante organique ou biologique et réciproquement ; en faisant croître simultanément les deux composantes organiques et minérales. Le degré d'homogénéité de ces composés est contrôlé en ajustant les cinétiques de croissance des différentes composantes, en optimisant les interactions supramoléculaires (liaisons Van der Waals, hydrogènes ou électrostatiques) ou en créant des liaisons chimiques fortes de nature covalente ou ionocovalente entre les entités minérales et organiques⁴⁷.

⁴⁵ Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 1006.

⁴⁶ Leroux F. *et al.*, *Mater Chem J.*, 15, 2005, 3628 ; *J. Mater Chem*, n° 42, 2008, 20.

⁴⁷ Ruiz- Hitzky E. *et al.*, *Nature*, 1978 ; *Review in Inorganic Chemistry*, 21, 2001, 129.

II.1.3. Applications

Les composés hybrides jouent déjà un rôle essentiel dans la création de revêtements fonctionnels anticorrosion, anti-salissures, anti-rayures, anti-reflets, autonettoyants, ainsi que dans le domaine de la décoration. Les hybrides sont également de plus en plus présents dans les domaines de la micro-optique, de la micro-électronique et de la photonique. Leur utilisation en tant que couches diélectriques, isolants et formateurs de nanostructures est en constante expansion. Des exemples (Figure I.2) concrets de leur application incluent les circuits imprimés, les microlentilles, les guides d'onde, les cristaux photoniques et les miroirs pour cavité laser⁴⁸.

Dans l'industrie automobile, des nanocomposites hybrides sont intégrés dans les pneus respectueux de l'environnement, les systèmes de protection, les renforts et les structures légères. Ces matériaux contribuent à optimiser les performances énergétiques des véhicules. Les matériaux hybrides ont également pénétré les domaines du textile, de l'emballage, de la construction et de l'isolation thermique et acoustique⁴⁹.

Certains hybrides émergent également dans le secteur de l'énergie sous la forme de piles flexibles, de cellules photovoltaïques hybrides et de membranes pour piles à combustible. Les sciences environnementales bénéficient des avancées dans les matériaux hybrides, notamment dans les domaines des capteurs et biocapteurs, de la catalyse et de la biocatalyse, de la séparation et des membranes sélectives⁵⁰.

Dans le domaine médical et cosmétique, les hybrides sont développés pour les implants et les ciments dentaires, les soins et la protection capillaire et cutanée, les prothèses, l'imagerie médicale et les vecteurs thérapeutiques. En particulier, les nano-sondes et les nano-vecteurs pour les applications biomédicales sont un domaine scientifiquement passionnant et d'une grande importance sociétale. Les vecteurs hybrides intelligents offrent des perspectives prometteuses dans les domaines de l'imagerie magnétique ou optique, des soins médicaux et du traitement localisé des tumeurs⁵¹.

⁴⁸ Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M., *Chem. Soc. Rev.*, 15, 2005, 3559.

⁴⁹ Aegerter M., Almeida R., Soutar A., Tadanaga K., Yang H., Watanab T., *J. Sol-Gel Sci Technology*, 2008.

⁵⁰ Cotí K.K., Belowich M.E., Liong M., Ambrogio M.W., Lau Y.A., Khatib H.A., Zink J.I., Khashab N.M., Stoddart J.F., *Nanoscale*, 1, 2009, 16-39.

⁵¹ Minelli C., Lowe S.B. et Stevens M.M., *Small*, 6 (21), 2010, 2336.

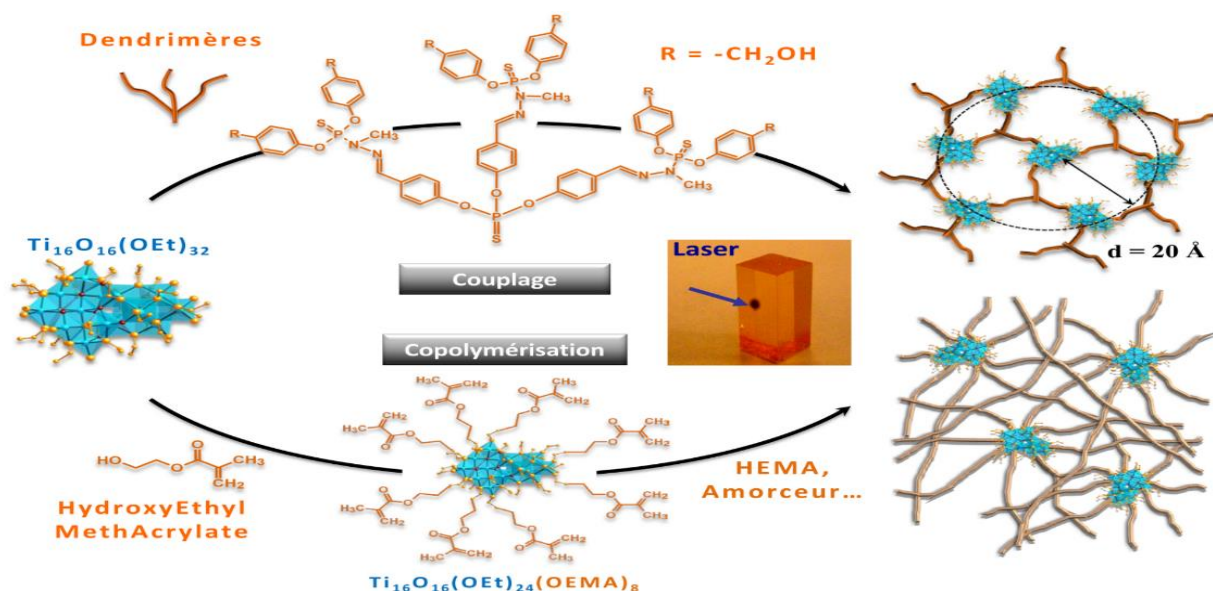


Figure I.2 : Légiochimie des matériaux hybrides : le cas des oxo-clusters de titane⁵²⁻⁵³.

III. Liaison hydrogène

III.1. Définition

La liaison hydrogène est une interaction entre deux atomes électronégatifs appelés donneur ; D et accepteur ; A, elle est donc définie par ; la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H de type σ , la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A. L'interaction entre le groupe D-H et l'atome A est de type électrostatique (Figure I.3).

Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par l'atome donneur qui est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène⁵⁴ créant ainsi une charge partielle positive sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par l'atome accepteur donnant ainsi naissance à une interaction désignée par pont hydrogène.

En général, une liaison hydrogène a une énergie de liaison de 2-60 KJ/mol, elle est maximale lorsque les trois atomes impliqués $X-H...Y$ sont alignés. Les liaisons hydrogène sont intermoléculaires ou intramoléculaires⁵⁷.

⁵² L. Rozès, L. Nicole et C. Sanchez d'après : – G. J. de A. A. Soler-Illia, L. Rozès, M. K. Boggiano, C. Sanchez, C.-O. Turrin, A.-M. Caminade et J.-P. Majoral (2000).

⁵³ M. K. Boggiano, C. Sanchez, C.-O. Turrin, A.-M. Caminade et J.-P. Majoral (2000). –K. Boubekeur et C. Sanchez (2005),

⁵⁴ Pauling, L., (1939). The nature of the chemical bond. Ithaca, NY : Cornell University Press.

⁵⁵ A. Anthony, G. R. Desiraju, R. K. R. Jetti, S. S. Kuduva, N. N. L. Madhavi, A. Nangia, R. Thaimattam, et V. R. Thalladi. Cryst. Engng. 1, Mater. Res. Bull. Suppl. S (1998) 18.

⁵⁶ G.R. Desiraju. Chem. Commun. pp (1997) 1476.

⁵⁷ R. Yamdagni, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc, 95 (1973) 3504.

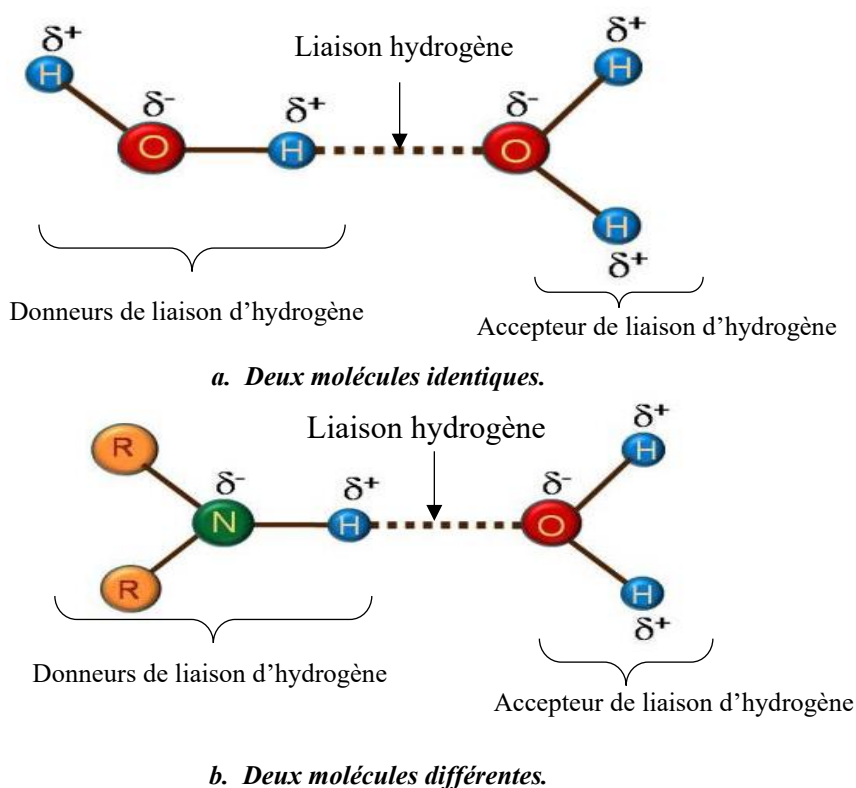


Figure I.3 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

Il existe une relation entre l'interaction $H...A$ et l'angle $D-H...A$, plus l'angle $D-H...A$ est grand, plus l'interaction $H...A$ est forte.

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

III.2. Propriétés

La liaison hydrogène est définie par les trois variables suivantes :

- La distance donneur-hydrogène : $A-H$.
- La distance hydrogène-accepteur : $H \cdots A$.
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur : $D-H \cdots A$.

Parmi, l'ensemble des méthodes qui ont permis l'étude de la liaison hydrogène on cite ; les méthodes spectroscopiques, de diffraction, thermodynamiques et théoriques l'absorption infrarouge et la diffusion. Ces méthodes spectroscopiques sont privilégiées pour la localisation des

liaisons hydrogène, caractérisées par des fréquences de vibration élevées dues à la légèreté de l'atome d'hydrogène, qui influencent celles des atomes proches de la liaison hydrogène⁵⁸.

L'analyse de structure par diffraction des rayons X et des neutrons fournit des informations directes et très précises concernant la stéréochimie, la localisation des atomes d'hydrogène et le type de liaison ainsi que les différentes configurations.

III.3. Les différentes configurations de la liaison hydrogène

Les variations dans la géométrie et la force des liaisons hydrogène jouent un rôle clé dans la détermination des structures cristallines et l'empilement des molécules.

En effet, les liaisons hydrogène fortes ont tendance à être plus linéaires et à impliquer un accepteur unique, tandis que les liaisons hydrogène modérées peuvent être moins linéaires et impliquer plusieurs accepteurs.

Si la liaison présente la configuration de (I) elle est dite liaison hydrogène à deux centres : elle est forte et presque linéaire avec un seul atome accepteur et un seul atome donneur.

La configuration (II) correspond à une liaison hydrogène à trois centres où l'atome d'hydrogène est engagé dans trois liaisons, une covalente, et deux de type liaison hydrogène. Elle devrait être proche du plan de A, B1 et B2 ; et la somme des angles est proche de 360°. Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques ou r_1 différent de r_2 ⁵⁹ (Figure I.4).

Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs), configuration (III), sont rarement observées dans les structures cristalline (<5%). Les distances H...A sont généralement plus longues que les liaisons d'hydrogène à trois centres et tous les angles A-H...A_i doivent être supérieurs à 90°⁶⁰.

Les liaisons hydrogène à trois centres présentant la configuration (IVa) sont dites chélatées où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X, La configuration (IVb) correspond à des liaisons hydrogène à deux centres où l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente et une liaison hydrogène elles sont aussi dites bifurquées.

⁵⁸ Pauling, L., (1936). J. Am. Chem. Soc. 94: 58.

⁵⁹ E. M. Arnett & E. J. Mitchell, (1971), Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding. J Am Chem Soc 93: 4052-53,

⁶⁰ G. R. Desiraju & T. Steiner, (1999), The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press. pp. 2-3, p. 24.

La combinaison de liaisons hydrogène à trois centres et chélatées (Va) et (Vb) est aussi observée dans les structures cristallines mais elle est à très faible taux.

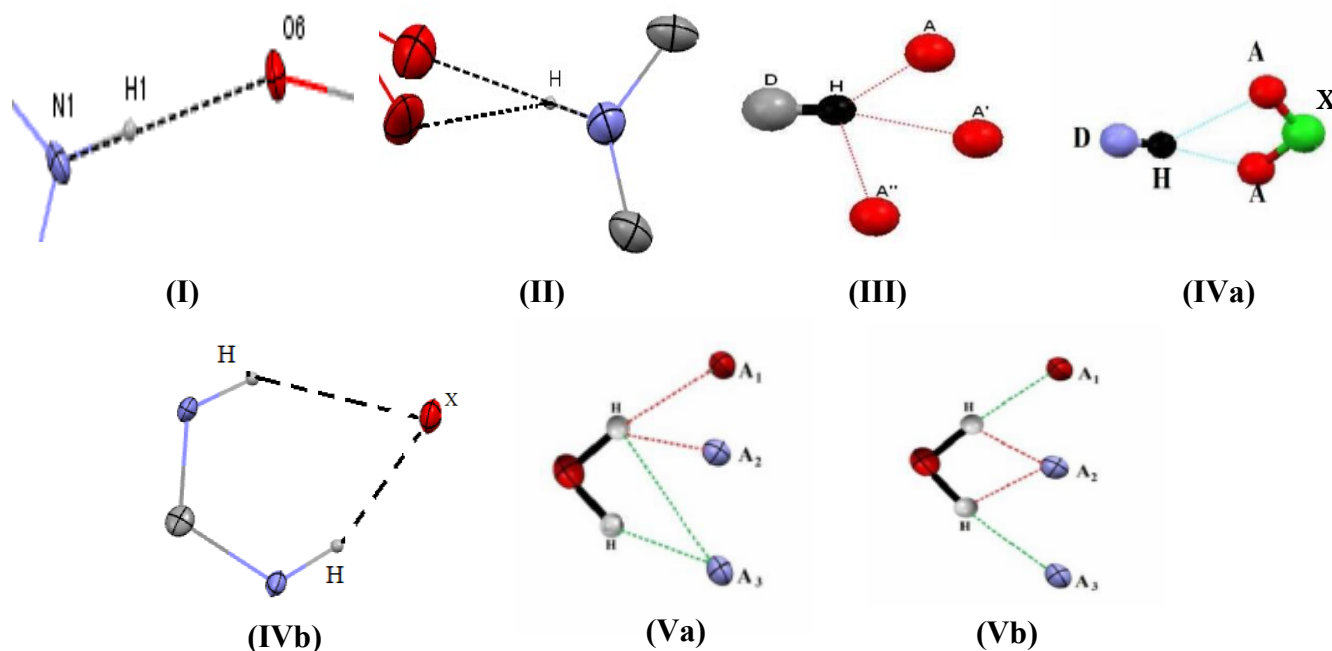


Figure I.4 : Différentes configurations de liaisons hydrogène.

III.4. Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène

Une classification des motifs de reconnaissance a été proposée en 1990⁶¹⁻⁶², afin de faciliter la description et de mieux comprendre comment sont impliquées les liaisons hydrogène.

Etter et al a proposé en 1990 une méthode d'établissement d'un graphe de liaison hydrogène⁷⁶, cette méthode a été développée par la suite par Etter, MacDonald et Bernstein⁶³, puis par Etter en 1991⁶⁴, Bernstein en 1991⁶⁵ et Bernstein et ces collaborateurs en 1995⁶⁶ en re-étudiant de nombreuses structures.

⁶¹ M.C. Etter. Chem. Res. 23 (1990) 120-26.

⁶² J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang. Chem.Int .Ed .Engl. 34 (1995) 1555.

⁶³ M. C. Etter, J. C. MacDonald and J. Bernstein.(1990). ActaCryst. B46, 256-262.

⁶⁴ Etter,M.C, (1991).J.Phys.Chem.95: 4610-10

⁶⁵ Bernstein,J, (1991). ActaCryst B74: 1004-10.

⁶⁶ Bernstein,J., R.,E. Davis, L.Shimoni, and N-L.Chang, (1995).AngewChem Ind. Ed. Engl. 34: 1555-73.

Cette méthode a permis l'identification de l'enchaînement des différents types des liaisons hydrogène, qui nécessite en premier lieu la compréhension de la coopération de ces liaisons dans une structure cristalline (connectivité) et par conséquent réduire les complications de compréhension souvent observées avec les structures cristallines complexes.

Des notations spécifiques sont proposées par Bernstein et Etter pour identifier les différents types de liaisons hydrogène dans un cristal, qui peuvent être sous forme de chaînes finies, chaînes infinies, cycles ou interaction intramoléculaire.

Le principe pour définir un modèle de liaison hydrogène est d'utiliser des chiffres et des lettres (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Glossaire des termes⁶⁷.

Degré (n)	Nombre de liaisons indépendantes
G	Le graphe des liaisons hydrogène, peut être désigné par : C = Chaîne, R = Chaîne finie, S = liaison intermoléculaire ou D = pour les complexes ou modèles finies.
$G_d^a(n)$	d = nombre de donneurs, a = nombre d'accepteurs, n = le nombre d'atome constituant le motif.
Motif	Réseau de liaisons hydrogène ou un seul type est présent.
$N_1[a]$	Graphe unitaire, [a] : liste de motifs ou un seul type de liaisons est présent.
$N_2[a, b]$	Graphe binaire, [a, b] : liste de motifs ou deux types de liaisons sont présents.
Graphe de base	Met en jeu le plus petit degré dans un même type de liaison.
Graphe complexe	Met en jeu le plus grand degré dans un même type de liaison.

Afin de décrire d'une manière simple, complète et sans ambiguïté les différents modèles d'interactions, la méthode de graphe utilise selon le type et le nombre de liaisons hydrogène des niveaux. Ces niveaux sont décrits par : $N_n(a, b, c, \dots)$ où n est le niveau (unitaire, binaire, ternaire, etc...) et a, b, c, dénotent les différents types de liaisons hydrogène.

Dans le cas d'un graphe formé par les mêmes liaisons hydrogène avec deux degrés différents, on utilise le terme de base et le terme complexe pour décrire respectivement le graphe avec le degré le plus bas et le degré le plus haut⁶⁸ (Figure I.5).

⁶⁷ J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, and N.L. Chang, (1995), Chem. Int. Ed. Engl., 34, 1555-1573.

⁶⁸ El. Bendeif, Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés : Etude des interactions intermoléculaires, Thèse de Doctorat, Université d' Henri Poincaré, Nancy-1, (2006).

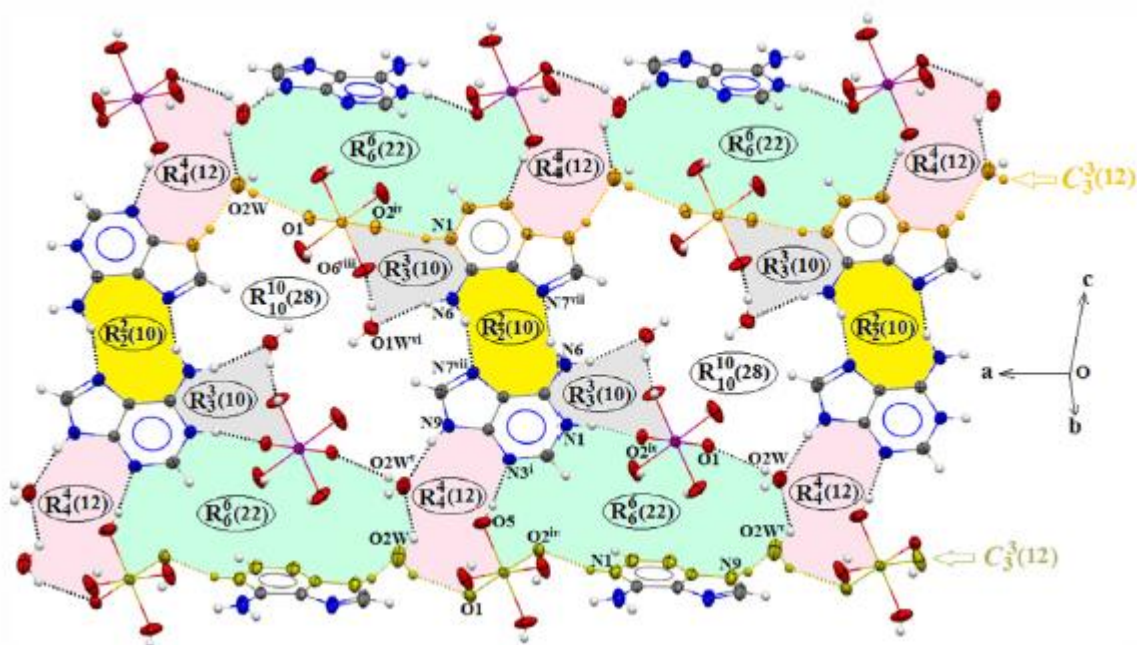


Figure 1.5 : Exemple montrant l'ensemble de graphes résultant de la liaison hydrogène⁶⁹.

IV. La surface de Hirshfeld (SH)

L'idée des surfaces de Hirshfeld est née de l'extension de l'approche de "partitionnement des actionnaires" de F.L. Hirshfeld, initialement utilisée pour définir les atomes individuels au sein des molécules⁷⁰. Ce concept a été élargi pour définir comment les molécules sont situées au sein des réseaux cristallins. Ces dernières années, les surfaces de Hirshfeld sont devenues de plus en plus populaires, avec de nombreuses citations dans la littérature scientifique, notamment dans le domaine de la cristallographie. La méthode consiste à attribuer un poids à chaque atome d'une molécule, ce qui facilite la décomposition de la densité électronique du cristal et la compréhension de la distribution des propriétés atomiques.

$$\omega_a(r) = \rho_a^{at}(r) / \sum_{i \in \text{molécule}} \rho_i^{at}(r) \quad (1)$$

Où les individuels $\rho_i^{at}(r)$ sont des densités électroniques moyennées sphériquement des différents atomes. De cette manière, la densité électronique d'un fragment atomique peut être définie comme suit :

$$\rho_a(r) = \omega_a(r) \rho^{mol}(r) \quad (2)$$

⁶⁹ R. Benali-Cherif, R. Takouachet and W. Falek et al. / Journal of Molecular Structure 1224 (2021) 129034.

⁷⁰ F. L. Hirshfeld, Theor. Chim. Acta, 1977, 44, 129–138

Où $\rho^{mol}(r)$ représente la densité électronique moléculaire.

Par analogie avec l'idée de Hirshfeld, une fonction de poids peut être définie pour une molécule dans un cristal :

$$\omega_a(r) = \sum_{i \in \text{molécule}} \rho_i^{at}(r) / \sum_{i \in \text{crystal}} \rho_i^{at}(r) \quad (3)$$

$$= \rho_{promolécule}(r) / \rho_{procrystal}(r) \quad (4)$$

Où le numérateur est une somme sur les atomes dans la molécule d'intérêt (la promolécule) et le dénominateur est une somme analogue sur le cristal (le procrystal). Tout comme dans le partitionnement original, $\omega_a(r)$ est une fonction continue avec $0 < \omega_a(r) < 1$. D'après Hirshfeld, la définition d'une fonction du poids moléculaire $\omega(r)$ est :

$$\omega(r) = \frac{\rho_{promolécule}(r)}{\rho_{procrystal}(r)} = \frac{\sum \rho A(r) [A \epsilon_{promolécule}]}{\sum \rho A(r) [A \epsilon_{procrystal}]} \quad (5)$$

Où $\omega(r)$ est le rapport de la moyenne des sommes de densité électronique atomique A ⁷¹⁻⁷².

$\rho_{promolécule}$ centrée sur le noyau de la promolécule entre la moyenne des sommes de densité électronique atomique $A \rho_{procrystal}$ centrée sur le noyau du procrystal.

Donc La SH dans un cristal est la région autour d'une molécule où $\omega(r) \geq 0,5$.

La distribution de la densité électronique d'une promomolécule/procrystal étant très proche de celle d'une molécule/cristal réel, Spackman et al. a utilisé cette similitude pour développer une nouvelle méthode d'exploration des modes de compactage et des interactions intermoléculaires dans les cristaux moléculaires⁷³. Dans cette méthode, une carte de densité électronique continue d'un cristal est calculée en additionnant les densités électroniques d'atomes isolés à symétrie sphérique placés aux positions déterminées expérimentalement dans l'approximation l' IAM (Identity and Access Management) ou GIA en français (Gestion des Identités et des Accès). La structure est ensuite partitionnée en utilisant l'approche stockholder de Hirshfeld : chaque molécule est entourée d'une surface (surface de Hirshfeld) de sorte qu'en tout point de celui-ci, la moitié ou plus de la densité électronique provient des atomes de cette molécule. Propriétés topologiques de cette surface, à savoir : courbure, curvedness, shape index (variant de -1 pour concave umbilic à +1 pour un convexe umbilic), distances de la surface au noyau externe (d_e) et interne (d_i) le plus

⁷¹ K. Patel, S. Tailor, U. Patel, IJIRSET, 5 (2016) 2319-8753.

⁷² M. A. Spackman, P. G. Byrom, "A novel definition of a molecule in a crystal", Chemical Physics Letters, 267 (3-4) (1997) 215-220

⁷³ A.S. Batsanov, X-Ray Diffraction, Small Molecule Applications ; in Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), 2017

proche, pourcentages de la surface correspondant à différents types de contacts (c.-à-d. H...H, C...C), peut révéler d'importantes caractéristiques de conditionnement. Ainsi, les distances d_e , lorsqu'elles sont cartographiées en couleur sur la surface, visualisent des interactions intermoléculaires proches, en particulier des liaisons hydrogène, ainsi que des vides où les interactions sont les plus faibles. Un nuage de points de d_e vs d_i , fournit une « empreinte » 2D unique de packing cristallin⁷⁴ (Figure I.6).

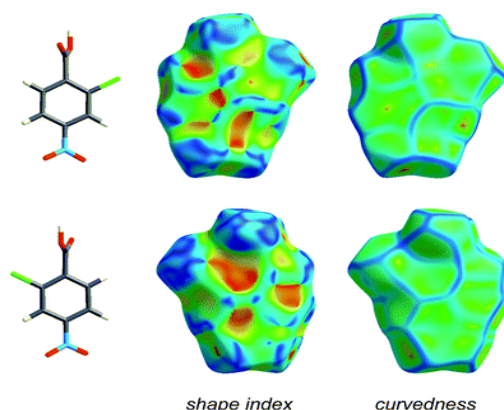


Figure I.6 : Vues avant et arrière de la surface de Hirshfeld pour la forme I de l'acide 2-chloro-4-nitrobenzoïque, cartographiées avec shape index et curvedness.

IV.1. Propriétés de La surface de Hirshfeld

Les distances de la surface de Hirshfeld au noyau le plus proche à l'intérieur de la surface (ou interne, d_i) et à l'extérieur de la surface (ou externe, d_e) ont été les premières fonctions de distance explorées pour la cartographie sur les surfaces (Tableau I.2)⁷⁵. De nombreuses applications de ces mesures à une large gamme de cristaux moléculaires ont été constatées⁷⁶ que la combinaison de d_i et de d_e sous la forme d'une représentation graphique en 2D (empreinte digitale) fournit une utilisation plus informative de ces grandeurs. L'empreinte digitale a été inventée pour surmonter la difficulté de représenter en format 2D (page imprimée ou écran d'ordinateur) deux mesures de distance différentes mais potentiellement utiles, chacune étant cartographiée sur une surface moléculaire en 3D. Le graphique résultant - désormais standard - est créé en regroupant les paires (d_i , d_e) en intervalles de 0,01 Å et en colorant chaque groupe (essentiellement un pixel) de l'histogramme 2D résultant en fonction de la fraction de points de surface dans ce groupe, allant du bleu (peu de points) au vert et jusqu'au rouge (beaucoup de points)⁷⁷.

⁷⁴ McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S., *Acta Crystallogr.* **2004**, *B60*, 627–668. (C) International Union of Crystallography, 2004.

⁷⁵ M. A. Spackman and J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 2002, 4, 378–392.

⁷⁶ J. J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2004, 60, 627–668.

⁷⁷ A. Direm, *Composés A Transfert De Protons : Synthèse, Structure Et Etude Des Différentes Interactions Interatomiques*, Université des Frères Mentouri, Constantine 1, (2016).

Par défaut, les points sont de couleur bleue et lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ces derniers. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse (Figure I.7).

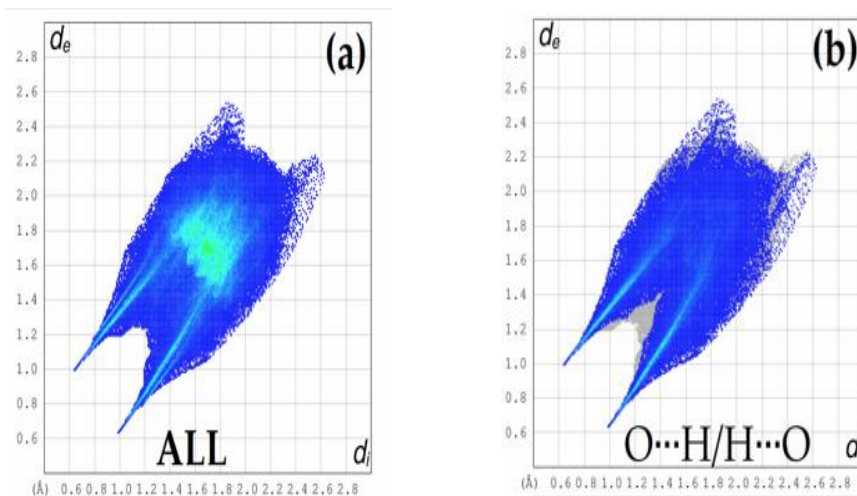


Figure I.7 : Empreintes digitales des interactions intermoléculaires³³.

Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes⁷⁸. Cela permet de mettre en évidence des interactions non covalentes de type C–H... π , halogène...halogène, C–halogène...H et des empilements π ... π ayant lieu dans les arrangements étudiés⁷⁹.

Une autre façon de figurer les surfaces de Hirshfeld est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse, cette façon de dépeindre la surface est nommée d_{norm} ⁸⁰.

³³ Baaziz S., Poyraz E.B., Benali-Cherif R., Falek W, Benali-Cherif N, et al. / Journal of Structural Chemistry; 2023. Tom64, N° 7.

⁷⁸ Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* **4**, 378-392.

⁷⁹ Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). *Cryst. Eng. Comm.* **9**, 648-652.

⁸⁰ J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* (2007) 3814-3816.

Donc, il est possible de constater, à partir de la définition de d_{norm} (Figure I.8), que son calcul à chaque point de la surface de Hirshfeld triangulée nécessite l'identification des types d'atomes associés aux distances d_e et d_i . Cela signifie qu'il est relativement simple de décomposer la surface en sections associées à des paires de types d'atomes spécifiques, afin de mettre en évidence uniquement ces régions sur la surface.

Tableau I.2 : Résumé des différentes fonctions de distance et de courbure cartographiées sur les surfaces de Hirshfeld.

Fonction	Symbole et définition	Gamme de cartographie
Distance d'un point sur la surface au noyau le plus proche à l'extérieur de la surface	d_e	Rouge (courtes distances), passant par le vert pour arriver au bleu (longues distances).
Distance d'un point sur la surface au noyau le plus proche à l'intérieur de la surface	d_i	Rouge (courtes distances), passant par le vert pour arriver au bleu (longues distances).
"Shape index" (Indice de forme), S, une mesure de la "quelle" forme, définie en termes de courbures principales κ_1 et κ_2 .	$S = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \right)$	-1.0 (concave) à travers 0.0 (surface minimale) jusqu'à +1.0 (convexe).
"Curvedness" (Courbure), C, une mesure de "combien" de courbure, définie en termes de courbures principales κ_1 et κ_2 .	$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{\kappa_1^2 + \kappa_2^2} / 2$	-4.0 (plat) à travers 0.0 (sphère unitaire) jusqu'à +0.4 (singulier).
Distance de contact normalisée, définie en termes de d_e , d_i et des rayons de Van der Waals des atomes.	$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$	Rouge (distances plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals) à travers le blanc jusqu'au bleu (distances plus longues que la somme des rayons de Van der Waals).

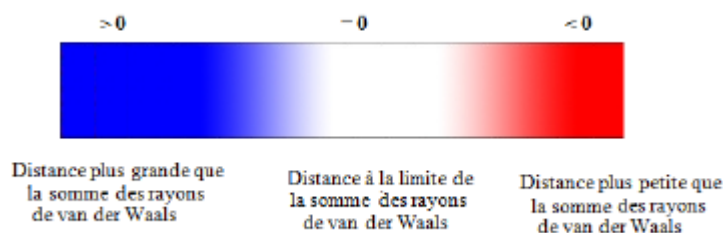


Figure I.8 : Couleurs appropriées à d_{norm} dans la SH.

Il est même possible de sommer les surfaces des sections de la surface associées à diverses interactions et de construire un histogramme des surfaces relatives pour comparer les molécules dans différents environnements (Figure I.9).

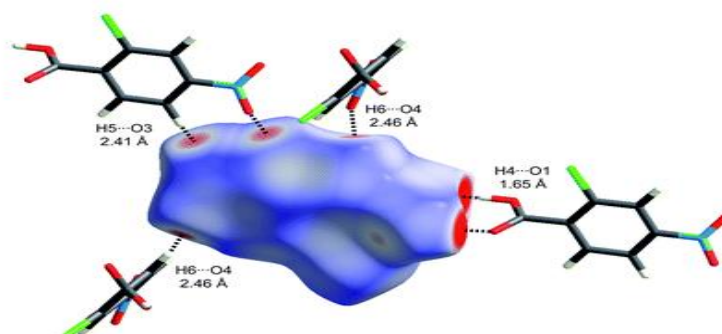


Figure I.9: Surface Hirshfeld pour l'acide 2-chloro-4-nitrobenzoïque cartographiée avec d_{norm} . Les molécules voisines associées à des contacts proches sont indiquées, ainsi que les distances entre les atomes impliqués ⁸¹.

IV.2. Analyse de la surface de Hirshfeld

L'analyse des surfaces de Hirshfeld représente une approche radicalement nouvelle et visuellement attrayante pour l'étude des interactions entre les molécules dans les cristaux. Avant environ 15ans, l'analyse des interactions entre les molécules dans les cristaux se concentrait presque exclusivement sur la discussion des distances et des angles spécifiques entre les noyaux, les diagrammes packing cristallin avec des molécules représentées par des modèles de sphères et bâtonnets, et l'identification des contacts proches entre les atomes des molécules voisines considérées comme indicatifs d'interactions importantes.

Les recherches collaboratives au cours des dernières années, en particulier les publications et la mise en œuvre de toutes les idées et outils originaux dans *CrystalExplorer* (Figure I.10), constituent une tentative de sortir de ce paradigme et de considérer les molécules comme des "entités organiques", modifiant ainsi fondamentalement la discussion sur les interactions intermoléculaires en offrant une image impartiale de tous les contacts proches et des graphiques en 3D. La relation synergique développée entre la programmation et la création graphique de haut niveau, la chimie quantique et l'ingénierie cristalline représente une approche rare (voire unique).

Bien que la majeure partie de cette recherche n'ait été publiée que ces dernières années et que *CrystalExplorer* soit disponible gratuitement, il est déjà évident, d'après le nombre de publications

⁸¹ M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.* 11(2009) 19-32.]

tierces, que cette approche est rapidement adoptée en tant qu'approche nouvelle et importante pour l'analyse de packing cristallin et des interactions intermoléculaires dans les cristaux.

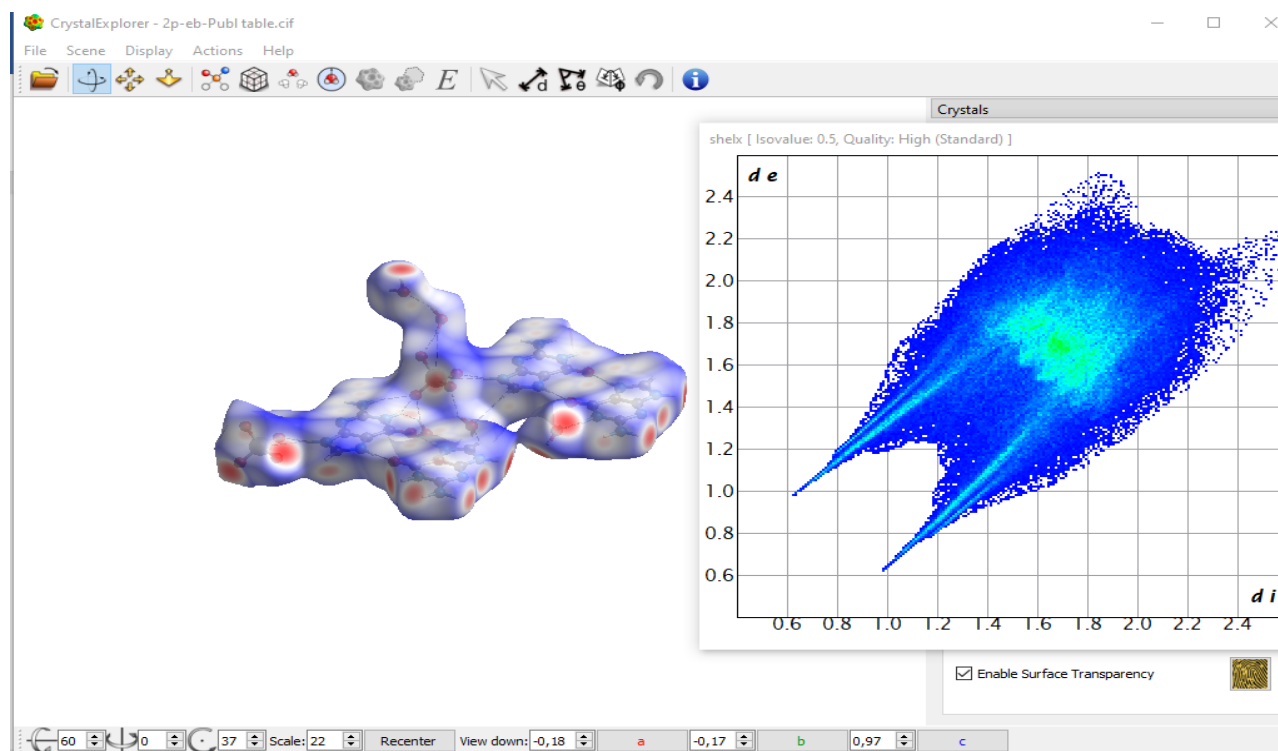


Figure I.10 : Surface graphique de logiciel CrystalExplorer⁸².

En effet, *CrystalExplorer*, est un logiciel puissant permet, également l'analyse quantitative des contacts intermoléculaires en cartographiant les paramètres structuraux, tels que shape index, curvedness et les distances aux atomes externes.

IV.3. Future orientation

Les future directions, en ce qui concerne les outils basés sur les surfaces de Hirshfeld sera axée sur la cartographie des vides et de leurs propriétés dans les cristaux moléculaires, ainsi que sur l'étude d'une gamme de fonctions supplémentaires cartographiées sur les surfaces de Hirshfeld, dérivées des fonctions d'onde théoriques (par exemple, les énergies d'ionisation locales, les densités d'orbitales moléculaires et les affinités électroniques locales), des fonctions qui devraient fournir des informations complémentaires à celles déjà disponibles. L'interface actuelle de *CrystalExplorer* avec le puissant logiciel de chimie quantique Gaussian offre un moyen d'ouvrir l'ingénierie

⁸²Baaziz S., Poyraz E.B., Benali-Cherif R., Falek W, Benali-Cherif N, et al. / Journal of Structural Chemistry; 2023. Tom64, N° 7.

crystalline à une approche quantique rigoureuse, et les chercheurs ont l'intention de l'exploiter en incorporant le calcul des énergies d'interaction intermoléculaire dans *CrystalExplorer*. Ce développement rendra le logiciel suffisamment puissant non seulement pour explorer et visualiser de manière routinière les schémas d'interactions auxquels sont soumises les molécules dans les cristaux, mais aussi pour fournir des énergies d'interaction significatives entre des paires de molécules pertinentes. De cette manière, les chercheurs seront en mesure d'attacher aisément une signification réelle - en termes énergétiques - à ce qui était jusqu'à présent simplement un contact proche et qui, pour cette raison, était supposé être fortement attractif.

Les surfaces de Hirshfeld cartographiées en couleur avec diverses fonctions ont un attrait visuel considérable, et nous avons pour objectif de développer davantage ce genre d'approches en explorant les moyens de tirer parti de la puissance des outils modernes de graphisme et de visualisation informatique, tels que les vidéos, la réalité virtuelle et les environnements graphiques immersifs. Et il y a aussi du plaisir à avoir en produisant de vrais modèles tangibles des surfaces de Hirshfeld - en couleur - sur des imprimantes de prototypage⁸³ (Figure I.11).



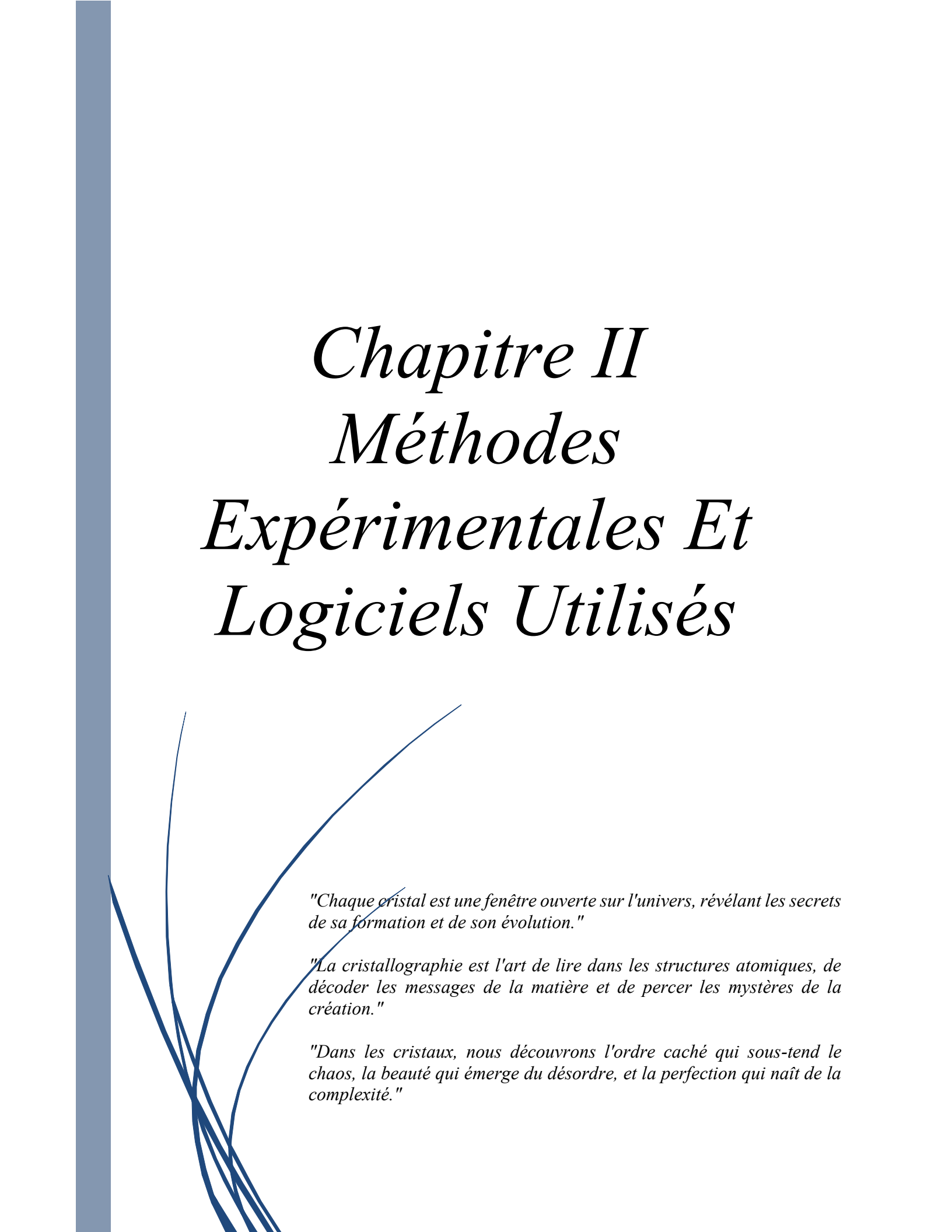
Figure I.11 : Modèles solides des surfaces de Hirshfeld de benzène produit avec une imprimante ZCorp Z510.

Conclusion

Ces dernières années les études des cristallographes sont basées sur les nouveaux composés hybrides produits par les réactions de transfert de protons riches en liaisons hydrogène et aux interactions intermoléculaires, ils sont basés sur des calculs de surfaces moléculaires à partir de la partition de Hirshfeld, la spectroscopie et les calculs théoriques (DFT).

⁸³ 3D Mark A. Spackman and Dylan Jayatilaka Hirshfeld surface analysis Chemistry - M313, School of Biomedical, Biomolecular & Chemical Sciences, University of Western Australia, Crawley, WA, Australia. First published on 21st November 2008

Les surfaces de Hirshfeld sont utiles pour étudier les interactions intermoléculaires au sein des cristaux. Elles offrent des aperçus des fragments moléculaires, des charges atomiques et d'autres propriétés grâce à des calculs numériques. Les surfaces de Hirshfeld possèdent des attributs qui les rendent particulièrement adaptées à l'étude de la cristallographie et à la compréhension de la manière dont les molécules interagissent au sein des cristaux.



Chapitre II

Méthodes

Expérimentales Et

Logiciels Utilisés

"Chaque cristal est une fenêtre ouverte sur l'univers, révélant les secrets de sa formation et de son évolution."

"La cristallographie est l'art de lire dans les structures atomiques, de décoder les messages de la matière et de percer les mystères de la création."

"Dans les cristaux, nous découvrons l'ordre caché qui sous-tend le chaos, la beauté qui émerge du désordre, et la perfection qui naît de la complexité."

I. Introduction

Chaque atome, chaque ion, et même chaque molécule ou radical libre, possède une signature spectrale caractéristique : la disposition des raies spectrales, leur largeur, leur netteté et leur éventuelle séparation en plusieurs composantes (ce qu'on appelle leur structure fine) sont ainsi des paramètres riches d'informations sur le milieu traversé par le rayonnement analysé entre sa source et sa détection.

II. Domaines d'application de la spectroscopie

La spectroscopie permet d'expliquer un grand nombre de phénomènes qui nous entourent en permanence : la couleur de nos habits, du ciel... Dans les laboratoires, elle permet :

- l'identification des molécules.
- la détermination des structures.
- l'étude des cinétiques de réaction.
- la détermination des mécanismes réactionnels.
- les dosages.
- les analyses médicales (IRM, scintigraphie, mammographie...).

III. Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique, dont la lumière est un exemple, est une forme d'énergie constituée d'ondes, c'est-à-dire de phénomènes vibratoires caractérisés par : une vitesse de propagation, une fréquence ν et une longueur d'onde λ . Ces trois grandeurs sont liées par la relation $\lambda = c / \nu$ (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Techniques de spectroscopie selon les régions du spectre électromagnétique.

Domaine de longueur d'onde	Longueur d'onde	Type de spectroscopie	Commentaires
Radiofréquence	> 100 μm	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	Liaison chimique, conformation moléculaire, distances interatomiques
		Résonance paramagnétique électronique	Entités paramagnétiques (radicaux, espèces transitoires...)
		Résonance ferromagnétique	Aimantation matériaux ferromagnétiques
Micro-ondes	> 30 μm	Spectroscopie rotationnelle	Structure petites molécules (eau, ozone, chlorure d'hydrogène gazeux...) avec une haute précision
Infrarouge	De 1 à une vingtaine de μm	Spectroscopie infrarouge	Groupements fonctionnels d'une molécule organique, liaisons chimiques, structure de la molécule
		Spectroscopie proche infrarouge	
		Spectroscopie vibrationnelle	
Visible et ultraviolet	10^2 nm	Spectroscopie ultraviolet-visible	Dosage des composés organiques conjugués et métaux de transition
		Spectrophotométrie	
		Spectroscopie Raman	Fréquences des modes de vibration du cristal/de la molécule, énergie des ondes de spin
		Spectroscopie de fluorescence	Molécules fluorescentes, environnement local de la molécule (conformation et interactions)
		Spectroscopie de corrélation de fluorescence	
		Spectroscopie Brillouin	Constantes élastiques et caractéristiques magnétiques d'un matériau (aimantation,
Rayons X	< 100 nm	Spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES)	EXAFS : environnement local d'un atome, distances avec les plus proches voisins XANES : état d'oxydation, coordinence XPS : composition chimique à la surface d'un matériau (état d'oxydation, quantification d'éléments...)
		Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	
		Spectrométrie de fluorescence X classique et en réflexion totale	Quantification d'éléments chimiques
		Microsonde de Castaing	Quantification d'éléments chimiques (analyse locale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$)
Rayons gamma	0.01 nm	Spectrométrie gamma	Éléments radioactifs
		Spectroscopie Mössbauer	État d'oxydation, ordre magnétique

IV. Diffraction des rayons X

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Les RX utilisés dans cette étude ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

La diffraction des rayons X (DRX) par les cristaux représente un phénomène crucial pour déterminer les positions relatives des atomes au sein d'un solide⁸⁴. Les techniques basées sur la diffraction des rayons X sont largement employées pour identifier la nature chimique ainsi que la structure des composés cristallisés. Ces méthodes sont spécifiquement applicables aux substances (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, etc.)

La découverte des rayons X a indubitablement marqué un tournant majeur dans l'histoire scientifique, exerçant une influence significative sur le progrès de la cristallographie. La technique de diffraction des rayons X s'est avérée être un outil d'analyse non destructif indispensable, permettant l'identification et la quantification des différentes structures cristallines présentes dans les matériaux solides.

Depuis cette découverte, les méthodes de diffraction des rayons X se sont érigées en outils puissants et polyvalents pour élucider la structure des cristaux, avec une adoption généralisée dans tous les domaines de la physique des solides pour la caractérisation des matériaux⁸⁵⁻⁸⁶⁻⁸⁷.

IV.1. La loi de Bragg

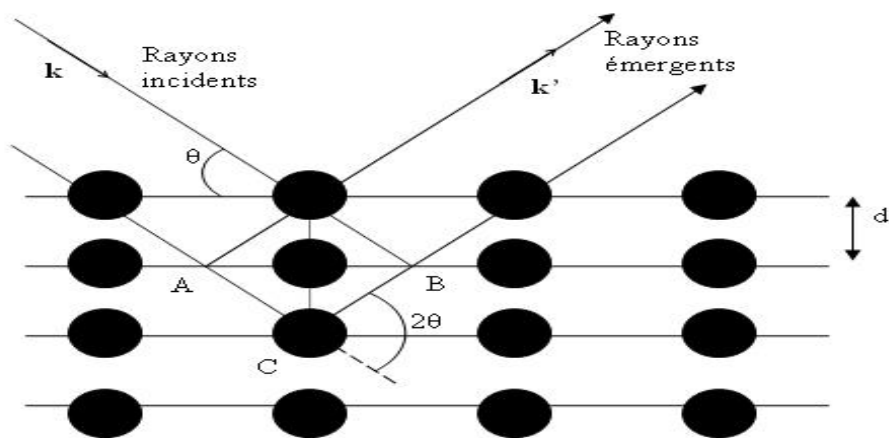


Figure II.1 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d .

Un cristal peut être envisagé comme la répétition tridimensionnelle périodique d'éléments, tels que des atomes ou des molécules, désignés comme des nœuds. Dans la Figure II.1, ces nœuds sont

⁸⁴ Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.

⁸⁵ Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112–122.

⁸⁶ Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Version 3.1e. Crystal Impact, Bonn, Germany.

⁸⁷ Farrugia L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30.565.

représentés par des disques noirs. Le schéma illustre une coupe des plans de la structure cristalline qui passent par les centres de ces éléments, et ces plans sont espacés par une distance d . L'angle θ , également connu sous le nom *d'angle de Bragg*, détermine comment un faisceau de rayons X parallèles interagit avec ces plans cristallins. Il est important de noter que θ est le complément de l'angle d'incidence conventionnel en optique⁸⁸.

La différence de parcours optique entre deux rayons lumineux spécifiques, tels que représentés, est équivalente à $AC + CB = 2d \sin\theta$. Ces rayons lumineux interagissent de manière constructive lorsque la différence de parcours optique est un multiple entier n de la longueur d'onde. Cette relation reflète la loi de Bragg, qui est fondamentale pour la compréhension de la diffraction des rayons X par les cristaux.

$$n.\lambda = 2d.\sin(\theta) \quad (6)$$

Où :

n est l'ordre de la diffraction,

λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d la distance entre deux plans réticulaires et

θ l'angle d'incidence des rayons X.

IV.2. Les techniques de diffraction des rayons X

IV.2.1. Nature de l'échantillon

Expérimentalement il existe deux méthodes distinctes, en fonction de la nature de l'échantillon à analyser : soit un monocristal, soit une poudre cristalline (un ensemble de cristaux microscopiques). Lorsqu'un monocristal est exposé à un faisceau de rayons X, cela génère une image constituée de taches de diffraction bien définies (Figure II.2.a). En revanche, les multiples orientations des petits cristaux présents dans une poudre engendrent un grand nombre de taches regroupées en cercles concentriques autour du point $\theta = 0$. Ceci résulte de la symétrie de révolution autour de la direction du faisceau incident (Figure II.2.b).

⁸⁸ <http://cdalpha.univ-lyon1.fr/>.

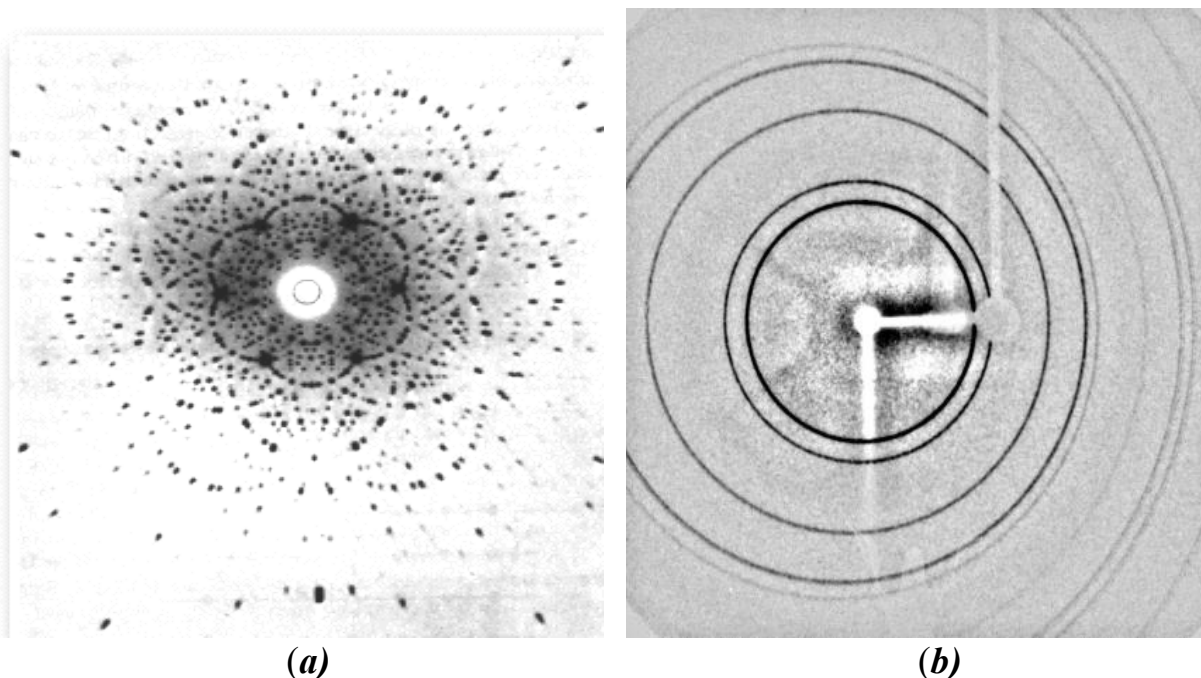


Figure II.2. Image obtenue lors d'une exposition à un faisceau de rayons X :

(a) : d'un monocristal

(b) : d'une poudre cristalline

IV.2.2. Détermination structurale dans le cas d'un monocristal

La détermination de la structure dans le cas d'un monocristal implique l'analyse de la réaction du monocristal exposé à des rayons X. Cette réaction se traduit par la formation des figures de diffraction. L'interprétation de ces figures la résolution de la structure.

IV.2.3. La technique

Le cristal sélectionné (de l'ordre de 0.1mm) collé sur une tige en verre ou est monté sur le diffractomètre. Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère. Cela évite tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte⁸⁹.

IV.2.4. Appareillage

Pour l'acquisition des données utilisées dans les affinements structuraux, nous avons utilisé un diffractomètre 4 cercles haute résolution (SuperNova d'oxford diffraction) équipé de deux

⁸⁹ De Matos Gomes, E., Beja, A. M., Paixao, J.A., De Veiga, L.A., Silva, M. R., Martin-Gil, J., Martin-Gil, F.J. (1995). Z.Kristallogr. 210, 929.

micro-sources de rayons X *Mo* et *Cu*, avec d'un détecteur bidimensionnel ATLAS⁹⁰(Figure II.3). Le système est également équipé d'un dispositif de refroidissement à jet d'azote gazeux (soufflette d'azote) permettant de travailler de 90K à 500K, installé au laboratoire de Lorraine-Nancy (France).

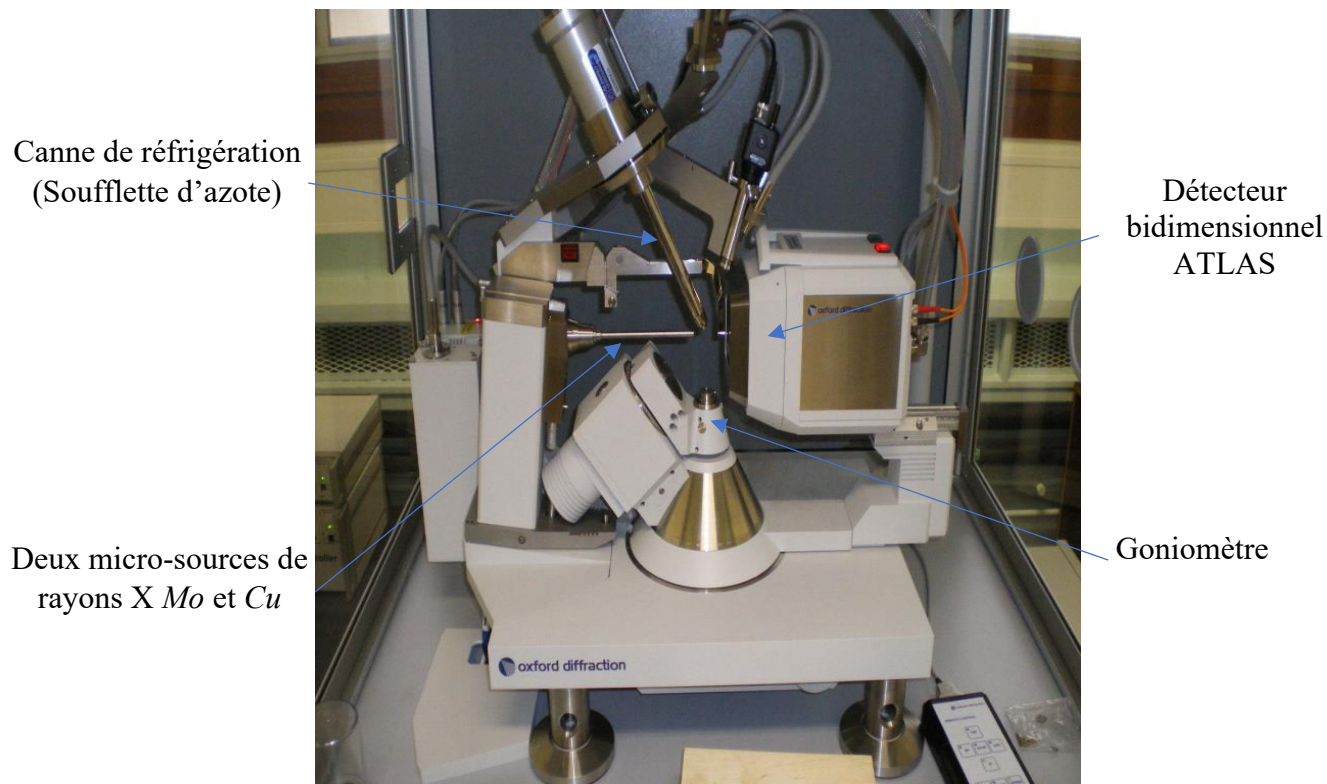


Figure II.3 : Goniomètre, Diffractomètre à rayons-X double microsource Cu-Mo SuperNova (Oxford diffraction).

IV.2.5. La résolution de structure

La résolution de la structure cristalline se base sur l'observation des taches de diffraction, qui correspondent à l'ensemble des directions des vecteurs k' satisfaisant les conditions de Laue. Dans l'espace du réseau réciproque, une *sphère d'Ewald* est définie. Cette sphère, centrée sur le cristal et ayant un rayon de $1/\lambda$ (où λ est la longueur d'onde des rayons X), joue un rôle crucial. En fonction de la direction de diffraction par rapport au réseau du cristal, la sphère d'Ewald intersecte différents nœuds du réseau réciproque. À chaque intersection, le vecteur de diffusion K correspond à un vecteur n^* du réseau réciproque, et une tache de diffraction apparaît dans la direction correspondante (Figure II.4).

⁹⁰ CrysAlis CCD and CrysAlis RED (Versions 1.171.35.21). Oxford Diffraction. 2010. Abingdon, Oxfordshire, England, Oxford Diffraction Ltd.

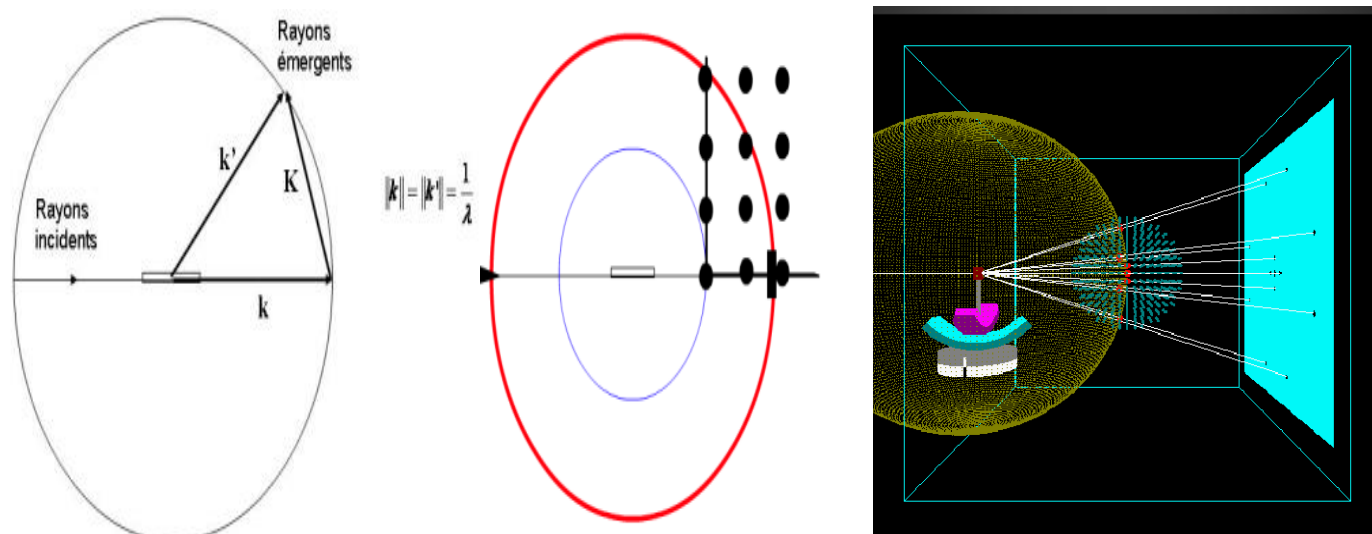


Figure II.4 : Sphère d'Ewald et vecteur diffusion K .

Le monocristal est représenté par le rectangle au centre.

Quand un nœud du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald, une tache de diffraction apparaît.

Le traitement numérique des positions observées des tâches de diffraction et de leurs intensités permet de remonter à la structure moléculaire complète. Il faut donc enregistrer un grand nombre de taches pour couvrir tout l'espace réciproque du cristal⁹¹.

IV.2.6. Résolution et affinement de la structure cristalline

Les structures cristallines des composés étudiés ont été résolues au moyen des méthodes directes en utilisant le programme Sir2004⁹², qui est intégré dans la suite logicielle WinGX⁹³. Les divers paramètres structuraux, comprenant les positions atomiques, les déplacements atomiques anisotropes et les occupations statiques des sites cristallographiques, ont été affinés en utilisant la méthode des moindres carrés. Cette méthode a été appliquée au carré des modules de facteur de structure $|F|^2$ en utilisant le programme SHELXL97⁹⁴. Les modèles structuraux obtenus ont été

⁹¹ <http://perso.ens-lyon.fr/christophe.aronica/>.

⁹² Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Cryst.* 38, 381-388.

⁹³ Farrugia, L. J. J. (1999). *Appl. Crystallogr.* 32, 837-838.

⁹⁴ Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112

rigoureusement examinés et validés au travers des facteurs d'accord non pondérés (R1) et pondérés (wR2), ainsi qu'à travers une estimation de la variance (Goodness Of Fit : GoF).

Dans le but d'évaluer l'efficacité de l'affinement, plusieurs facteurs ont été introduits pour mesurer la concordance entre le modèle calculé et le modèle observé. Parmi les facteurs les plus couramment utilisés figurent :

a. Facteur de structure

Le facteur de structure est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées dont chacune est dépendante par son déphasage direct de la position d'atome dans la maille. Il dépend de la nature chimique des atomes présents dans le plan de diffraction (hkl).

La qualité du modèle dépend également d'autres paramètres, notamment le facteur de mise à l'échelle des intensités observées, les intensités calculées, et les facteurs d'agitation thermique. Ces variables sont cruciales pour réajuster les facteurs de structure en utilisant une formulation analytique spécifique qui intègre des facteurs de température anisotropes, facilitant ainsi la détermination des valeurs de leurs phases.

L'expression analytique du facteur de structure est formulée comme suit⁹⁵ :

$$F(hkl) = \sum f_j \exp(i2\pi(h x_j + k y_j + l z_j)) \quad (7)$$

Où f_j : Le facteur de diffusion de l'atome j ;

x_j, y_j et z_j sont les coordonnées de l'atome j.

b. Facteur de fiabilité R

Les facteurs de fiabilité R et WR guident et valident l'avancement de l'affinement. Il faut alors avoir un avis critique sur la qualité de la mesure en comparant les facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c). On cherche à minimiser les écarts R et WR qui doivent être inférieurs à 10 % et maximiser un facteur de « Goodness of Fit », noté S, qui doit être le plus proche de la valeur 1.

$$R = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{cal}||}{\sum |F_{obs}|} \quad (8)$$

$$WR = \sqrt{\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2}{\sum W(F_{obs}^2)}} \quad (9)$$

⁹⁵ R. Ouahes, Revue, Eléments de Radiocristallographie, 2^{ème} édition, Office des publications universitaires, Alger, (1995) 197.

Où

F_{obs} , F_{cal} : les facteurs de structure observés et calculés.

W : le facteur de pondération défini par :

$$W = \sigma^2(F_{obs}^2) + (aP_{hk})^2 + (bP_{hkl})^2 \quad (10)$$

Et :

$$p_{hkl} = \frac{1}{3} [\text{Max}((F_{hk}^2)_{obs}, 0) + 2(F_{hkl}^2)_{cal}] \quad (11)$$

σ : est l'écart type et a et b étant des paramètres ajustables, néanmoins, il ne faut pas nécessairement se focaliser sur la valeur la plus faible qui peut être « artificielle ».

En plus de ces facteurs, il faut voir le sens « chimique » pour discuter la vraisemblance des agencements de la structure déterminée.

En résumé, les étapes de résolution complète d'une structure sont les suivantes :

- Sélectionner un cristal de bonne qualité ;
- Centrer le cristal pour pouvoir explorer toutes les directions de l'espace ;
- Déterminer la maille élémentaire ;
- Acquérir les données complètes ;
- Traiter numériquement les mesures ;
- Générer le fichier des informations cristallines (Crystallographic Information File, appelé fichier CIF).

IV.3. Le fichier CIF (Crystallographic Information File)

Le fichier CIF (Crystallographic Information File) est un format de fichier conçu pour archiver les données cristallographiques d'un composé. Il permet de transférer ces données entre différents laboratoires ou entre différents programmes. Ce format est également utilisé pour soumettre électroniquement des articles à des revues scientifiques, en particulier dans le cas des revues de l'Union internationale de cristallographie (IUCr), ou pour transférer les résultats de la détermination structurale à des bases de données. Les logiciels d'affinement, tels que SHELXTL (XL) et Mopro, génèrent automatiquement ce fichier à la fin de chaque processus d'affinement.

IV.4. Logiciels Utilisés

- Acquisition, Difrac (CAD4), APEX II (BRUKER APEX DUO).
- Réduction de données et préparation du fichier .INS, NRCVAX (CAD4), SAINT (BRUKER APEX DUO).
- Solution et affinement, WinGX Package (SHELX, SIR, SUPERFLUR, ect)
- Visualisation, empilement, spectres de poudres calculés etc (Mercury, ORTEP, PLATON, ect).

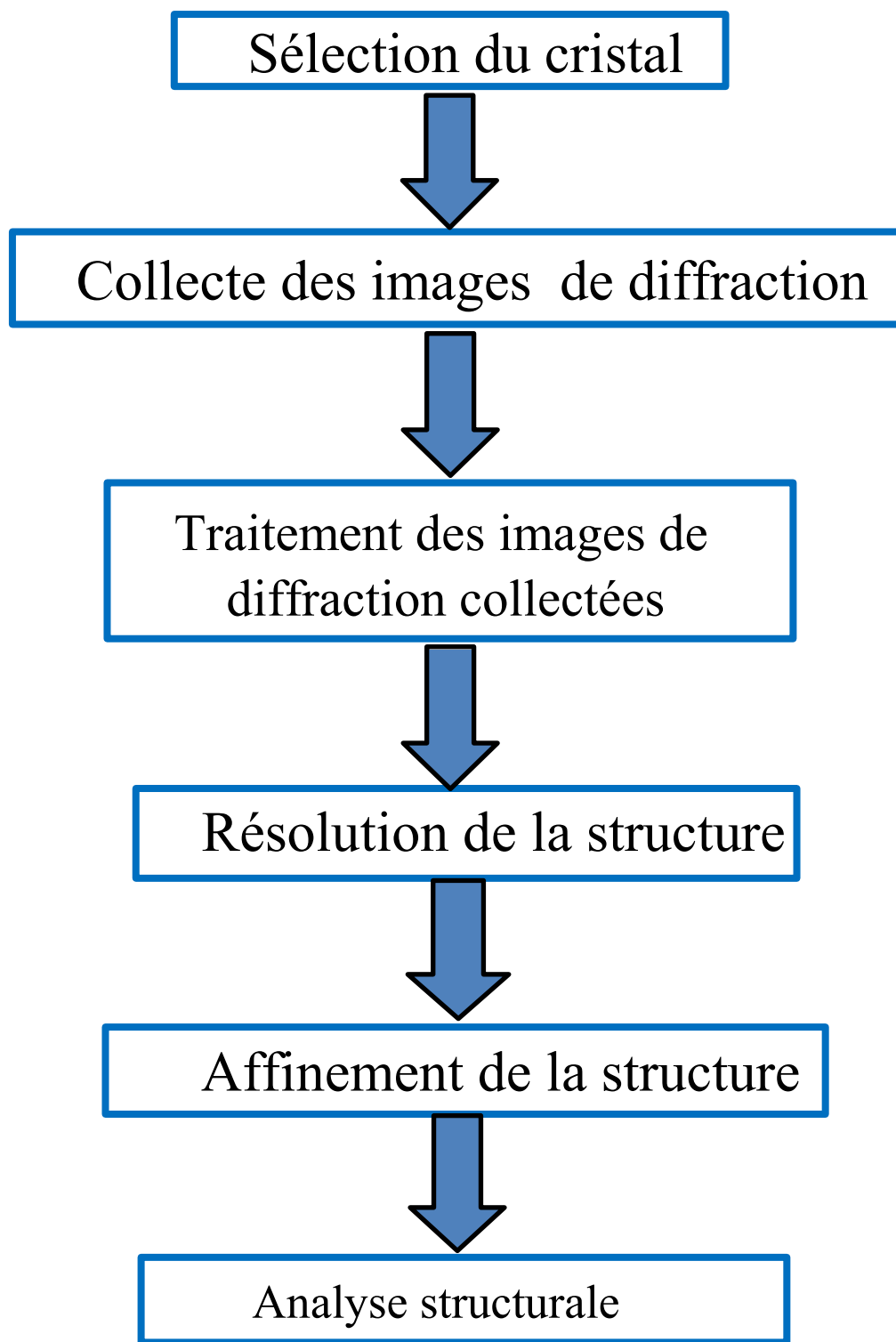


Figure II.5 : Illustration et Diagramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.

V. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible

V.1. Définition

La spectrophotométrie ultra-violette et visible est à la fois une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance donnée⁹⁶.

Le spectre UV-visible est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet ou visible. Le tracé de cette courbe représente en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence⁹⁷.

La loi de Beer-Lambert est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse. Lorsqu'un faisceau d'intensité $I_{0\lambda}$ traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmis présente une intensité $I_{t\lambda}$ inférieure à $I_{0\lambda}$, donc il y a une absorption énergétique (photons) par les molécules en solutions (Figure II.6).

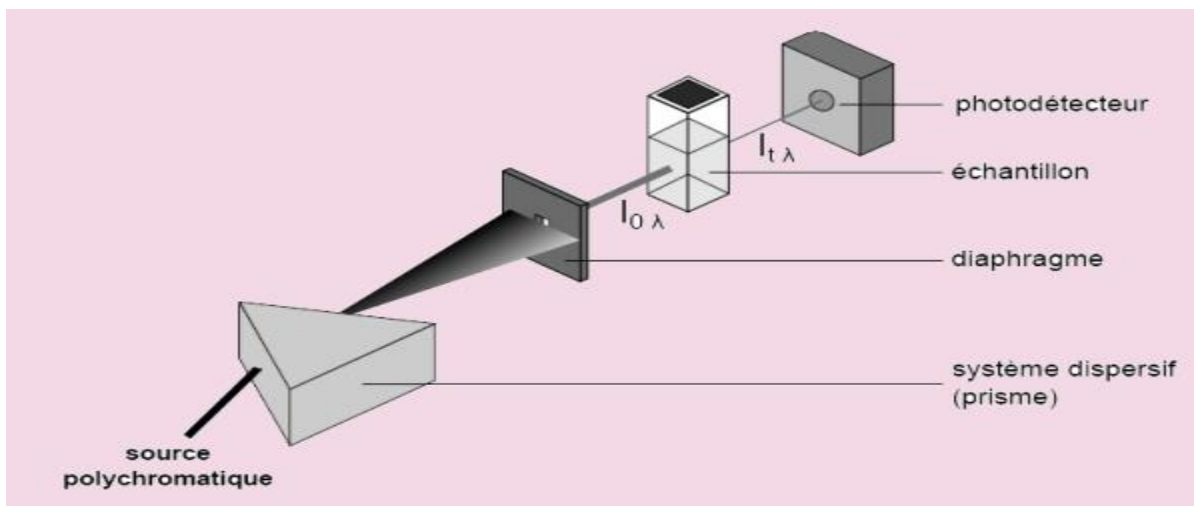


Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible (Phénomène d'absorption avec $I_{t\lambda} < I_{0\lambda}$).

Expérimentalement, l'appareil extrait comme donnée brute l'intensité $I_{t,\lambda}$, obtenue après traversée de la solution. Celle-ci étant dépendante de la source, on préfère calculer deux grandeurs dérivées : l'absorbance A et la transmittance T (Figure II.7).

⁹⁶C. Herman chimie organique,Édition dunode, Paris, (1997).

⁹⁷ M.Chavanne, Aullien et G J.Odermao :chimie organique expérimentale. (1991).

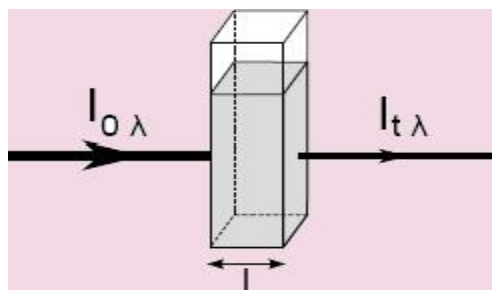


Figure II.7 : Schéma illustrant la notion de transmittance.

La transmittance T est définie par :

$$T = I_{t\lambda} / I_{0\lambda} \quad (12)$$

On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par :

$$A = \log(I_{0\lambda} / I_{t\lambda}) = -\log T \quad (13)$$

C'est une grandeur positive⁹⁸.

En plus, la loi de Beer-Lambert établit une relation de proportionnalité entre la concentration d'une substance chimique en solution, l'absorbance de cette solution, et la longueur du trajet parcouru par la lumière à travers celle-ci. Cette loi fut initialement formulée par Pierre Bouguer en 1729, puis développée par Lambert en 1760. Finalement, en 1852, August Beer y introduisit la notion de concentration, laissant ainsi sa forme la plus couramment utilisée.

L'absorption d'énergie par les matériaux en réponse à une interaction rayonnement-matière est gouvernée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = k \cdot C \quad (14)$$

L'absorbance A est proportionnelle à la concentration C , et k est un coefficient de proportionnalité qui dépend de la longueur d'onde, de la nature de la solution et de l'épaisseur de la solution traversée (en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$). On peut écrire encore :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot C \quad (15)$$

$A(\lambda)$ est l'absorbance de la solution considérée pour une lumière monochromatique de longueur d'onde λ . C'est une grandeur positive, sans unité, prenant en général des valeurs comprises entre 0 (milieu totalement transparent) et quelques unités aux maximums.

⁹⁸ Techniques expérimentales en Chimie, Anne-Sophie Bernard et al., Dunod, 2012.

- $\varepsilon(\lambda)$ (lettre grecque epsilon minuscule) est le coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde mais aussi du solvant, du soluté responsable de l'absorption, de la température et dans une moindre mesure de la pression. Son unité est le litre par mole et par centimètre ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).
- L : est la longueur du trajet parcouru par le rayonnement dans la solution, ce qui correspond à l'une des dimensions du récipient. Son unité est le centimètre (cm).
- C : est la concentration de l'espèce chimique colorée pour des solutions diluées, dissoute responsable de l'absorption du rayonnement, elle s'exprime en mole par litre ($mol \cdot L^{-1}$).

Un spectre UV-Visible est pour l'essentiel un graphe d'une absorbance en fonction de la longueur d'onde.

V.2. Principe de la méthode

Les spectres d'absorption et d'émission des molécules organiques, enregistrés dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre. Ce dispositif compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise par rapport à l'énergie incidente.

Lorsqu'une molécule est irradiée par la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron excité passe de l'orbitale qu'il occupe à l'état fondamental à une orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé. La fréquence de la radiation absorbée correspond à la différence énergétique $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, entre les deux orbitales concernées⁹⁹.

VI. La spectroscopie infrarouge

VI.1. Définition

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse physico-chimique qui explore les liaisons et les arrangements atomiques au sein des molécules. Elle offre un accès direct à une gamme d'informations moléculaires, y compris la nature chimique, l'organisation et la structure des matériaux étudiés. Lorsque les molécules de l'échantillon sont exposées au rayonnement infrarouge, elles subissent des changements dans leurs états vibratoires, avec des fréquences de vibration spécifiques à chaque groupe moléculaire.¹⁰⁰

⁹⁹ A. J.Bard et L.R.Faulkner; Electrochimie : méthodes et applications Ed Masson Paris(1983).

¹⁰⁰ G. Herzberg, (1945), "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y, (1945), chapitre II.

VI.2. Principe

Lorsque l'énergie de l'onde est proche de celle de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et cela se manifeste par une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Le domaine infrarouge, situé entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (à $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$), correspond à la plage d'énergie de vibration des molécules. Lorsqu'un faisceau de lumière infrarouge traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise est dispersée par un prisme ou un réseau, éléments de base d'un monochromateur. Ensuite, un détecteur convertit le rayonnement en un signal électrique, qui est amplifié à l'aide d'un amplificateur. Les spectres infrarouges peuvent être obtenus à partir de substances indépendamment de leurs propriétés physiques.

Les nombres d'onde (en cm^{-1}) sont portées en abscisse selon l'échelle, également linéaire. La plupart des appareils modernes sont pilotés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet différentes présentations des résultats. Avant l'avènement de ce type d'équipement, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure basée sur la spectroscopie d'absorption. Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être utilisé pour l'analyse quantitative d'échantillons complexes, y compris les spectres d'absorption et d'émission.



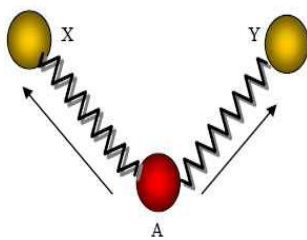
Figure II.8 : Spectrophotomètre IR.

Les positions relatives des atomes dans une molécule ne sont pas rigidement déterminées mais fluctuent continuellement en raison de divers types de vibrations. Dans le cas des molécules diatomiques ou triatomiques, il est relativement simple de définir le nombre et la nature de ces vibrations, ainsi que de les relier aux énergies d'absorption correspondantes. Cependant, pour les molécules polyatomiques, cette analyse devient plus complexe, voire impossible, en raison non seulement du grand nombre de centres de vibration, mais aussi des interactions complexes entre ces centres.¹⁰¹

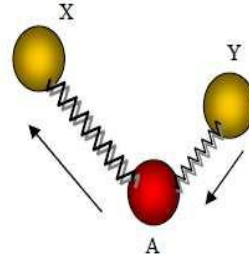
¹⁰¹ P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer, « Physique des Transitions de phases », 2ème édition, Dunod, Paris, (1999).

Comme illustré dans la Figure II.9, on distingue deux types principaux de modes de vibrations :

1) Vibration d'allongement ou élongation (stretching) dite vibration de valence,

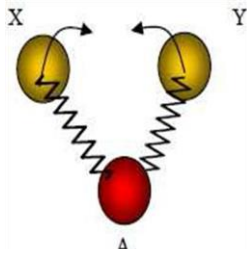


a) *Vibration d'élongation symétrique ν_s*

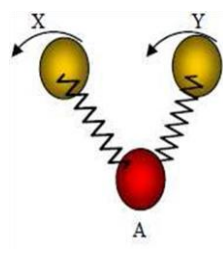


b) *Vibration d'élongation asymétrique ν_{as}*

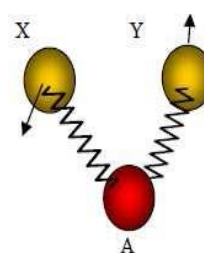
2) Les vibrations de déformation angulaire (Bending)



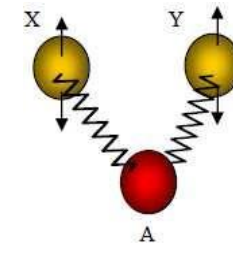
Cisaillement



Rotation plane



Torsion



Balancement

c) *Déformation dans le plan*

d) *Déformation hors plan*

Figure II.9 : a), b), c) et d) : Les modes de vibration.

VII. La spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation qui étudie les transitions vibrationnelles d'un système soumis à un faisceau de lumière. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge.

Cette technique a été permise par l'utilisation de la diffusion Raman, un phénomène optique découvert en 1928, par le physicien indien Chandrasekhar Venkata Raman, prix Nobel de physique en 1930.

La découverte de l'effet Raman date des années 1928, mais ce type de spectroscopie n'a d'abord été qu'un objet de recherche fondamentale, à cause de difficultés expérimentales. La commercialisation de lasers comme sources excitatrices et la conception d'appareils munis de microscopes ont rendu cette technique plus maniable.



La spectroscopie Raman est complémentaire de l'analyse infrarouge¹⁰².

VII.1. Principe

Le principe physique de cette méthode repose sur les différentes manières dont la lumière est renvoyée lorsqu'elle arrive sur la surface de l'objet.

- Une partie de cette lumière est réfléchi par la première couche d'atome ;
- Une seconde est transmise dans les cristaux isotropes ou anisotropes selon des règles d'optique ;
- Une troisième est absorbée et transformée en chaleur ;
- Et enfin une quatrième est diffusée dans toutes les directions de l'espace.

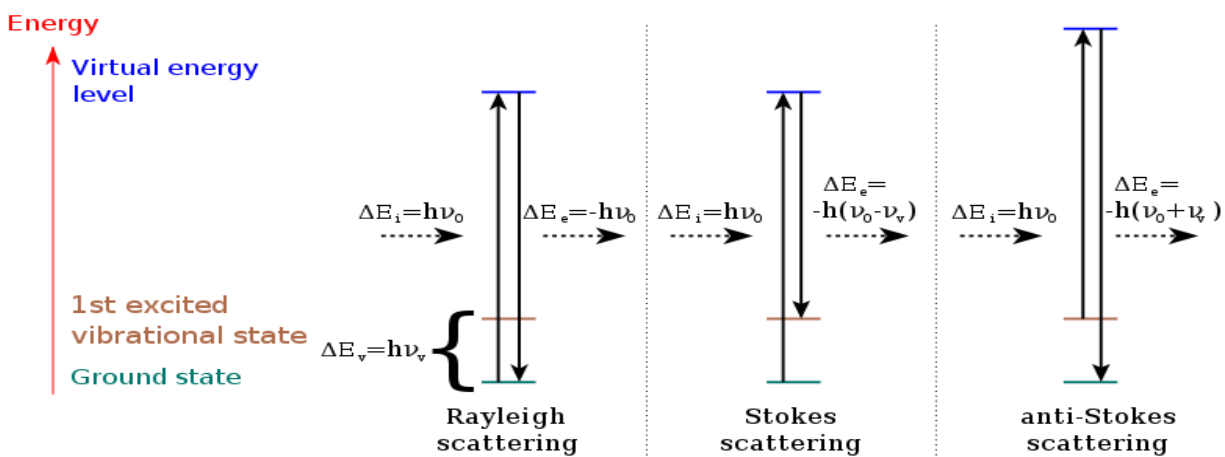


Figure II.10 : Les différents types de diffusion de la lumière : 1) Diffusion Rayleigh : aucun échange d'énergie, les photons incidents et diffusés ont la même énergie. 2) Diffusion Raman avec décalage Stokes : la molécule absorbe de l'énergie et le photon diffusé a moins d'énergie que le photon incident. 3) Diffusion Raman avec décalage anti-Stokes : la molécule perd de l'énergie et le photon diffusé a plus d'énergie que le photon incident.

¹⁰² Keresztury, G.; Chalmers, J. M.; Griffith, P. R., Raman. Spectroscopy: Theory, in Hand book of Vibrational Spectroscopy, Vol. I, John Wiley & Sons Ltd. (2002Eds.), New York.

VII.2. Avantages du spectre RAMAN

Les avantages de la spectroscopie Raman sont résumés ci-dessous :

- Méthode non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- Facile à mettre en œuvre.
- La nature des échantillons (solides, liquides, ou gaz) n'intervient pas. De plus, elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillons (1 µg).
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 1µm³).
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).

VII.3. Inconvénients du spectre RAMAN

- A priori, toutes les molécules sont susceptibles à l'effet Raman. Toutefois, les limites de la sensibilité (liées à la dispersion des spectrographes utilisés dans le visible) et dans la précision des observations reliées à cet effet entraînent un nombre d'applications plus restreint.
- Le système Raman coûte beaucoup plus cher qu'un système infrarouge.
- Une source laser est nécessaire pour observer une faible diffusion Raman. Cela peut provoquer un échauffement local ou une photodécomposition.
- Certains composés deviennent fluorescents lorsqu'ils sont irradiés par le faisceau laser (problème de la fluorescence).
- Structure de rotation difficile à obtenir, ceci étant dû à la présence d'une forte diffusion Rayleigh et aux caractéristiques des sources lumineuses utilisées, bien que l'introduction de sources lasers monochromatiques a permis d'accroître sensiblement les performances des appareils Raman¹⁰³.

VII.4. Les différences entre la spectroscopie Raman et infrarouge

Bien que les expériences de spectroscopie infrarouge et Raman soient différentes, mais les deux techniques fournissent les mêmes informations sur la vibration des liaisons atomiques. De nombreux avantages et inconvénients existent pour chaque technique, on énumère certains d'entre eux¹⁰⁴.

Les règles de sélection sont différentes entre l'infrarouge et le Raman. Ainsi, certaines bandes de vibration sont actives uniquement en Raman ou uniquement en infrarouge (où la règle d'exclusion mutuelle est valable). D'une manière générale, une vibration est active dans l'infrarouge, active dans le Raman ou active dans les deux cas. Les vibrations totalement

¹⁰³ Émile Biémont. Spectroscopie moléculaire : Structures moléculaires et analyse spectrale ; de boeck (2008).

¹⁰⁴ John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown: Introductory Raman Spectroscopy (Second edition), Elsevier, (2003), p. 1-122.

symétriques sont toujours actives uniquement en Raman, car leur moment dipolaire permanent est toujours égal zéro comme :

- $N_2 \rightarrow$ Active en Raman \rightarrow pas en infrarouge.
- $^{14}_7N$ et $^{15}_7N \rightarrow$ Active en infrarouge.

- Certaines vibrations sont faibles en infrarouge et fortes en spectres Raman. En général, les vibrations sont fortes en Raman si la liaison est covalente et fortes dans l'infrarouge si la liaison est ionique. Les vibrations d'angulation (bending) sont généralement plus faibles que les vibrations d'élongations (stretching) dans les spectres Raman.
- Le diamètre du faisceau laser étant normalement compris entre 1 et 2 mm, seule une petite zone d'échantillon est nécessaire pour obtenir les spectres Raman. C'est un avantage considérable par rapport à la spectroscopie infrarouge.
- L'eau étant un faible diffuseur Raman, il est possible d'obtenir des spectres Raman d'échantillon en solution aqueuse sans interférence majeure avec les vibrations de l'eau. Ainsi, la spectroscopie Raman est idéale pour les études de composés biologiques en solution aqueuse. En contraire, la spectroscopie infrarouge souffre d'une forte absorption d'eau.
- En spectroscopie Raman, on peut couvrir la région de 4000 à 50 cm^{-1} par un seul enregistrement. En revanche, les réseaux, les séparateurs de faisceau, les filtres et les détecteurs doivent être changés pour couvrir la même région par spectroscopie infrarouge.
- La spectroscopie Raman présente de nombreux avantages que la spectroscopie infrarouge. Le plus important avantage du Raman concerne un petit échantillon nécessaire pour étudier un matériau, ceci donne des facilités dans les domaines comme la médecine, dans les enquêtes de police criminelle (ou police scientifique), pour tester aussi les pièces d'art originales ou d'imitation et dans le domaine de l'archéologie¹⁰⁵.

VIII. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

VIII.1. Définition

La résonance magnétique nucléaire « RMN » est une technique spectroscopique en relation avec les transitions induites des niveaux d'énergie du « magnétisme nucléaire ». Ce phénomène a pour origine absorption résonante d'onde électromagnétique, de radiofréquence typiquement entre 100 MHz et 1GHz, par des noyaux possédants un spin nucléaire non nul, placés dans un

¹⁰⁵Eddy Romain-Latu : Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-électroniques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, (2006), p. 10-35.

champ magnétique statique. Le signal enregistré est ensuite transformé en spectre RMN par un traitement mathématique (transformée de fourrier).

VIII.2. Principe

L'échantillon est placé dans un champ magnétique statique intense (B_0). Les molécules de cet échantillon sont soumises à un champ magnétique appliqué B_1 qui provoque une perturbation des atomes considérés. L'application de ce champ de radiofréquence (RF) choisie (impulsion ou "pulse") est de courte durée, quelques microsecondes. Les noyaux génèrent à leur tour un microchamp magnétique qui sera capté par une bobine réceptrice, c'est le signal RMN (Données)¹⁰⁶.

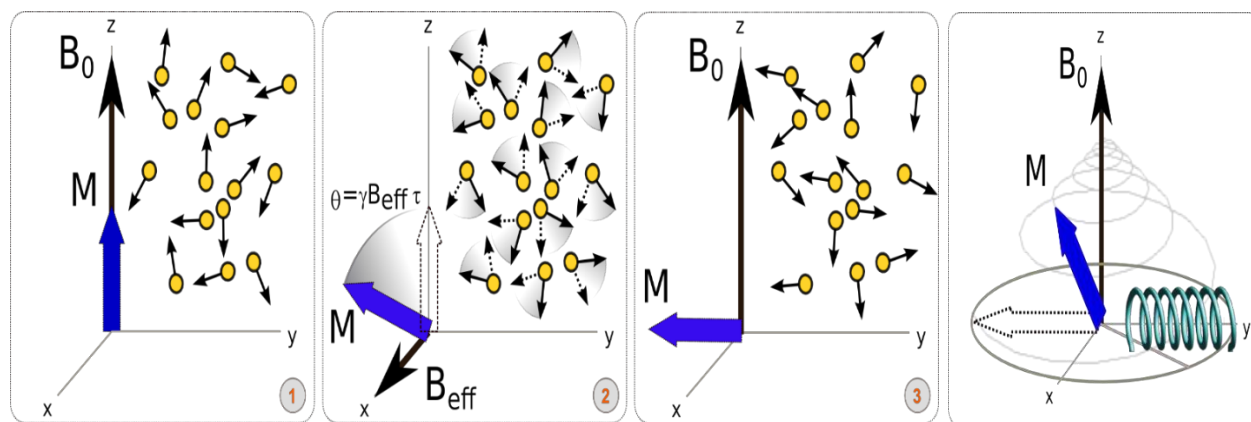


Figure II.11 : Principe de l'RMN.

Application d'une impulsion de durée t à la résonance, vue dans le référentiel tournant :

- 1) Avant l'impulsion ($\tau = 0$) ;
- 2) Impulsion de durée τ ;
- 3) Arrêt de l'impulsion de durée τ telle que l'aimantation a basculé de 90° .
- 4) Retour à l'équilibre de l'aimantation après la fin de l'impulsion, vue dans le référentiel du Laboratoire. La bobine, généralement placée perpendiculairement au champ B_0 , mesure un signal périodique décroissant de manière exponentielle avec la constante de temps T_2 .

VIII.3. Avantages et inconvénients de RMN

Les deux gros avantages de la RMN sont le fait que la résolution est très haute, d'une part, et que l'on a une grande versatilité dans les expériences (expériences de corrélations multidimensionnelles, manipulations des Hamiltoniens moyens etc). Ce dernier point est en fait ce

¹⁰⁶Van Halbeek et Sheng, NMR Studies of the Structure and Dynamics of Carbohydrates in Aqueous Solution.

qui rend la RMN si intéressante car elle permet de faire un tri dans les interactions qui s'expriment, ce qui n'est possible nulle part ailleurs¹⁰⁷.

Malgré ses avantages, la RMN est souvent coûteuse et exige l'utilisation de champs magnétiques forts. Incompatibles avec de nombreux matériaux qui doivent être étudiés.

IX. Les Méthodes de Calcul Théorique

La modélisation moléculaire est définie comme l'application des méthodes théoriques de calcul (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *ab-initio* ou *semi-empirique*...) pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique¹⁰⁸.

La théorie de la structure électronique *ab initio* offre des moyens pratiques pour calculer l'énergie électronique totale des molécules de taille moyenne. Une hiérarchie de techniques est disponible, variant à la fois en termes de précision et de coût de calcul, de la simple approche Hartree-Fock à

celles avec des traitements de haut niveau de corrélation électronique. Des méthodes semi-empiriques, comme la théorie fonctionnelle de la densité, sont également disponibles. Ces outils permettent de calculer les propriétés thermochimiques et, en principe, de cartographier la surface d'énergie potentielle complète qui gouverne le mouvement des noyaux atomiques. Par conséquent, il est possible d'évaluer la dynamique des réactions chimiques, les coefficients de vitesse et d'autres observables.¹⁰⁹

IX.1. Généralités

Les approches expérimentales sont généralement orientées du macroscopique vers le microscopique (approche top-down). En revanche, les approches *ab initio* s'orientent plutôt du microscopique vers le macroscopique (approche bottom-up). Cette orientation découle de l'objectif de déduire les propriétés des systèmes complexes à partir des lois fondamentales régissant les constituants élémentaires de ces systèmes. Les méthodes expérimentales sont principalement axées sur l'obtention de valeurs de paramètres caractérisant les systèmes à partir de mesures effectuées. En revanche, dans les calculs *ab initio*, la démarche consiste généralement à d'abord déterminer les structures électroniques et ioniques du système, puis à en déduire les valeurs des paramètres caractéristiques (Figure II.12).

¹⁰⁷ Silverstein - Basler - Morill. Identification Spectrométrique de composés organiques. DeBoeck Université. 1998.

¹⁰⁸ SAHRA, K. Contribution à l'étude des complexes moléculaires du diclofénac : Etudes expérimentales et par modélisation moléculaire, Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 de Guelma, 2015.

¹⁰⁹ Deev, V. Collins, M.A. Approximate *ab initio* energies by systematic molecular fragmentation. Journal of Chemical Physics, 122, 2005, 154-102.

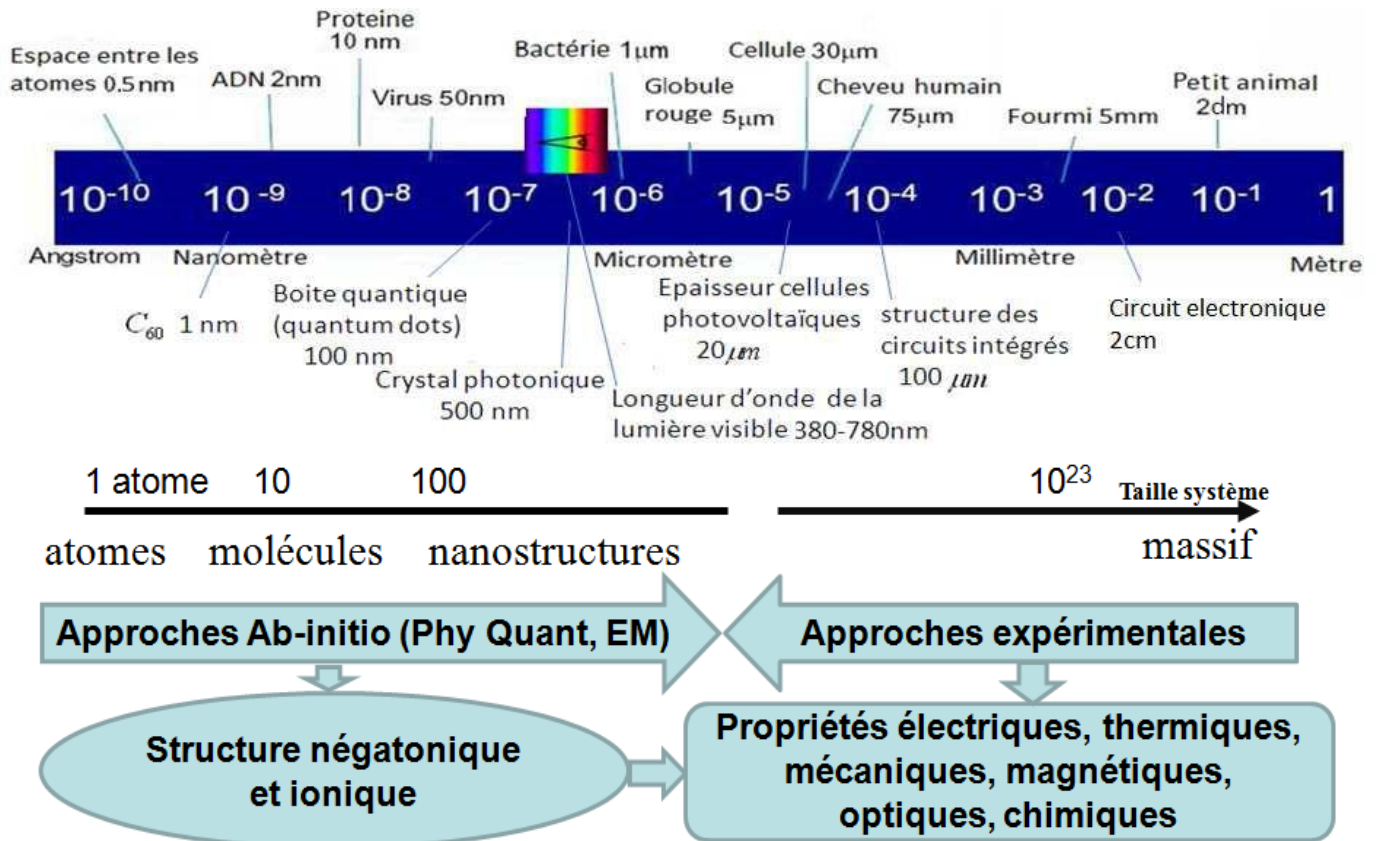


Figure II.12 : Echelles caractéristiques de différents systèmes physico-chimiques et comparaison des approches expérimentales et ab-initio.

La théorie de la fonctionnelle de la densité, souvent abrégée en DFT (pour Density Functional Theory), constitue la base d'un ensemble de méthodes *ab initio* actuellement employées pour comprendre et prédire les structures électroniques et les propriétés des matériaux et systèmes physico-chimiques divers. Cette approche repose entièrement sur les lois fondamentales de la physique quantique et de l'électromagnétisme, telles qu'illustrées dans la Figure II.12, et utilise comme paramètres essentiels les numéros atomiques des éléments constitutifs¹¹⁰⁻¹¹¹.

La DFT (Density Functional Theory) est issue des travaux pionniers de Hohenberg et Kohn, suivis de ceux de Kohn et Sham¹¹², pour leurs contributions, W. Kohn a reçu le prix Nobel en 1998¹¹³.

¹¹⁰ . P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas , Physical Review, vol. 136, no. 3B , B864- B871, 1964.

¹¹¹ . X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F.Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan., First-principles computation of material properties : the ABINIT software project. Computational Materials Science 25, 478-492 (2002)

¹¹² . W. Kohn, L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review, vol. 140, no. A, A1133-A1138, 1965.

¹¹³ . W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals, Rev. Mod. Phys 71, 253, October 1999.

Les méthodes ab initio de physique numérique basées sur la DFT ont produit des résultats intéressants, parfois difficiles voire impossibles à obtenir avec d'autres approches. Leur application et leurs développements ultérieurs sont particulièrement prometteurs, notamment dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies¹¹⁴⁻¹¹⁵. L'intérêt pour la DFT et ses applications en nanotechnologie ne cesse de croître dans le monde entier, comme en témoignent les Figures II.13 et II.14.

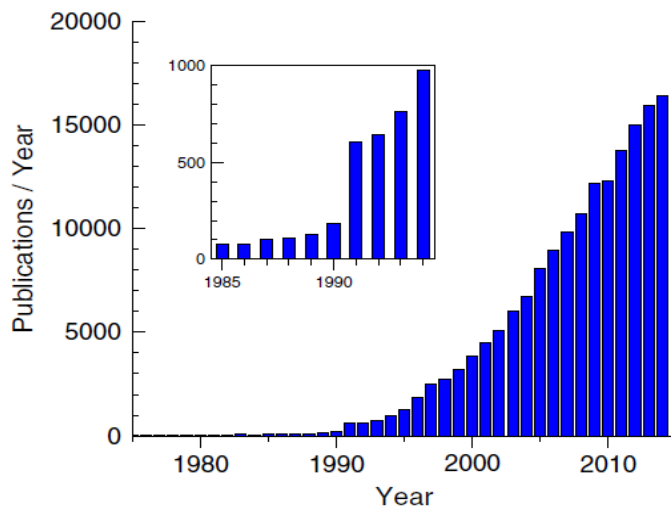


Figure II.13 : Nombre de publications par an concernant la DFT¹¹⁶.

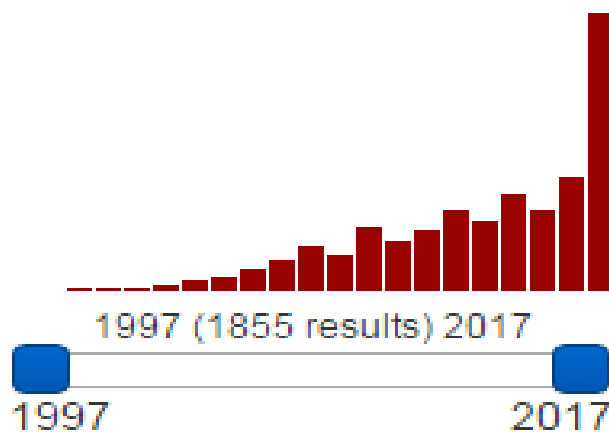


Figure II.14 : Résultat d'une recherche faite sur www.worldwidescience.org avec les mots clés « Density functional theory » et « nano ».

¹¹⁴. Serdar ÖĞÜT, First principles Modeling of Nanostructures, Turk J Phys 27, 2003

¹¹⁵. Qing Tang, Zhen Zhou, Zhongfang Chen, Innovation and discovery of graphene-like materials via density-functional theory computations, WIREs Comput Mol Sci 2015, 5:360–379. doi: 10.1002/wcms.1224, 2015.

¹¹⁶. R. O. Jones, Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, Reviews of Modern Physics, volume 87, july–september 2015

IX.2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), souvent abrégée par son acronyme anglais, est une approche théorique basée sur des concepts de la chimie quantique. Elle a connu une croissance remarquable au cours des deux dernières décennies et a été récompensée par un prix Nobel décerné à Walter Kohn en 1998. En 2012, elle a été le sujet de plus de 10 000 publications, dont une part significative traitait des applications en collaboration avec des chercheurs expérimentaux dans divers domaines de recherche.

IX.2.1. Généralités

La DFT est employée comme méthode de calcul pour évaluer diverses propriétés physico-chimiques à l'échelle moléculaire. Cela englobe des caractéristiques telles que l'énergie totale, les énergies des orbitales HOMO et LUMO, le moment dipolaire, la dureté, l'électronégativité, l'indice d'électrophilicité, ainsi que de nombreux autres paramètres cruciaux dans l'analyse des systèmes moléculaires.

En effet, prédire le comportement des électrons dans les molécules représente un défi majeur en chimie quantique. Alors que la mécanique quantique offre une description précise du comportement des particules subatomiques, la complexité augmente considérablement lorsque plusieurs électrons interagissent au sein de molécules. L'équation de Schrödinger, qui régit ce comportement, s'avère souvent impossible à résoudre exactement pour les systèmes moléculaires réels en raison du grand nombre de variables à considérer.

C'est là qu'interviennent les méthodes d'approximation, telles que la DFT, qui offrent des solutions approchées. Ces méthodes jouent un rôle crucial dans la prédiction des propriétés et du comportement des molécules en exploitant les ressources informatiques avancées. Cette approche a ouvert de nouvelles perspectives en chimie, permettant la modélisation et la compréhension de divers processus chimiques et physiques à l'échelle moléculaire.

Effectivement, cette équation est généralement trop complexe pour être résolue exactement. Depuis 1926, la chimie quantique s'attèle à relever ce défi, en utilisant le développement des outils informatiques pour trouver des solutions approchées.¹¹⁷

La forme la plus courante de cette équation (indépendante du temps) s'écrit¹¹⁸ :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (16)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a effectivement révolutionné la chimie quantique et la modélisation des systèmes moléculaires en permettant de calculer des propriétés

¹¹⁷ E. Schrödinger, —Quantisierung als Eigenwertproblem, Annalen der Physik, 79, 1926, 361–376.

¹¹⁸ M. Born, R. Oppenheimer, —Zur Quantentheorie der Molekel, Annalen der Physik, 389, 1927, 457–484.

chimiques et physiques avec une précision remarquable. L'expression de l'énergie en fonction de la densité électronique est l'un des principes fondamentaux de la DFT.

Les travaux pionniers de Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) ont jeté les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils ont démontré que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en termes de densité électronique plutôt qu'en termes de fonction d'onde électronique, ouvrant ainsi la voie à la DFT. Cette approche a grandement simplifié les calculs en réduisant un problème complexe à N-corps à un problème de densité électronique beaucoup plus gérable.

Depuis ces avancées initiales, la DFT a connu un développement et un raffinement considérables, avec de nombreuses variantes et fonctions de densité électronique permettant de modéliser une vaste gamme de systèmes chimiques. Elle est devenue un outil indispensable pour les chercheurs en chimie théorique et computationnelle, leur permettant de prédire et de comprendre les propriétés des molécules, des solides et des systèmes complexes à l'échelle atomique et moléculaire.¹¹⁹

De fait, le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui établissent une relation entre la densité électronique et l'énergie. Ces méthodes ont véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964, qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

La précision de la méthode repose donc sur le choix des fonctionnelles. On distingue principalement trois types de fonctionnelles :

IX.2.2. Fonctionnelles et bases utilisées

IX.2.2.1. Les fonctionnelles locales (LDA)

Ces fonctionnelles permettent de dériver des expressions approximatives basées sur la théorie du gaz d'électrons à densité uniforme. Toutefois, pour les systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est valide que localement. Dans cette approche, la densité électronique est supposée être uniforme localement :

$$\begin{cases} E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho(r))dr = \int \rho(r)\varepsilon_X(\rho(r))dr + \int \rho(r)\varepsilon_C(\rho(r))dr \\ E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r))dr \end{cases} \quad (17)$$

¹¹⁹(a) BARTOLOTTI, Libero J. et FLURCHICK, Ken. An introduction to density functional theory. Reviews in computational chemistry, 1996, vol. 7, p. 187-260. (b) ZIEGLER, Tom. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. Chemical Reviews, 1991, vol. 91, no 5, p. 651-667. EYRING, Henry. The activated complex in chemical reactions. The Journal of Chemical Physics, 1935, vol. 3, no2, p. 107-115.

La fonctionnelle de corrélation prend en compte uniquement la corrélation d'électrons α et β , avec :

$$\varepsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{1}{3}}(r) \quad (18)$$

IX.2.2.2. Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)

Ces fonctionnelles pallient en partie le principal défaut de la LDA en introduisant un gradient de densité électronique, ce qui permet de prendre en compte des environnements non uniformes en densité électronique. Parmi les fonctionnelles les plus couramment utilisées figurent Becke88, PW91, P86 et LYP.

Les fonctionnelles de Minnesota M06 ont été développées par le groupe du professeur Donald Truhlar à l'Université du Minnesota. Ces fonctionnels reposent sur l'approximation de la méta-GGA, ce qui signifie qu'ils incluent des termes dépendant de la densité d'énergie cinétique. Ils sont tous basés sur des formes fonctionnelles complexes paramétrées sur des bases de données de référence de haute qualité.

IX.2.2.3. La fonctionnelle hybride B3LYP

Le nom de « méthodes hybrides » donné aux développements de ce type traduit le fait que les deux approches fonction d'onde et DFT sont utilisées pour évaluer E_{xc} ¹²⁰.

La fonctionnelle hybride la plus populaire connue sous le nom de B3LYP, a été proposée par Becke (B pour Becke ; 3 pour trois paramètres d'ajustement « a, b et c » ; L pour Lee ; Y pour Yang et P pour Parr) ; elle est largement employée pour des applications dans tous les domaines de la chimie. Trois fonctionnelles d'échange différentes sont utilisées, E_X^{LDA} , E_X^{HF} et E_X^{B88} ainsi que deux fonctionnelles de corrélation E_C^{LYP} et E_C^{VWN} . La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_X^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + b(E_X^{B88} - E_X^{LDA}) + E_C^{VWN} + c(E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (19)$$

Le « 3 » se rapporte aux trois paramètres empiriques a, b et c et qui sont à ajuster par rapport à des données expérimentales.

IX.2.3. Choix de la base des orbitales atomiques

IX.2.3.1. La base 6-31G

La base 6-31G est une base de type Split Valence-double Zeta. Le nombre 6 indique que l'orbitale $1s$ (couche interne) sera représentée par une seule orbitale de Slater écrite comme une combinaison linéaire de 6 fonctions gaussiennes. Le chiffre 31 avant la lettre correspondent au nombre de fonction de bases qui seront utilisées pour décrire les orbitales de valence¹²¹, contenues

¹²⁰ Gargaud, M. Des atomes aux planètes habitables. Presses Universitaires de Bordeaux. 2005.

¹²¹ Scacchi, G. Cinétique et catalyse (2e ed.). Lavoisier. 2011.

dans les logiciels de type Gaussian¹²². Ainsi, dans le cas de la base 6-31G pour le carbone, six gaussiennes seront utilisées pour représenter l'orbitale $1s$, trois gaussiennes pour l'orbitale $2s$ et une gaussienne pour représenter les orbitales $2p$.

IX.2.3.2. La base polarisée

En pratique, modifier la forme des orbitales atomiques implique d'ajouter des orbitales de type p aux atomes d'hydrogène, des orbitales de type d au carbone, etc. Ces orbitales supplémentaires sont utilisées pour décrire l'hybridation et la polarisation du nuage électronique. L'inclusion des orbitales de polarisation est indiquée par une étoile (*) pour les atomes lourds et deux étoiles (***) pour tous les atomes, y compris l'atome d'hydrogène.¹²³

De plus, il est important de prendre en compte le fait que, dans une molécule, les atomes subissent des déformations du nuage électronique et des distorsions dues à leur environnement. Pour tenir compte de ce phénomène, des fonctions supplémentaires appelées fonctions de polarisation sont introduites dans la base atomique. La méthode la plus ancienne consiste à ajouter un astérisque à la base existante (par exemple 6-31G*), tandis que dans une désignation plus récente, la nature de la fonction ajoutée est explicitement précisée (par exemple 6-31G(d)).

Effectivement, des fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique, peuvent également être prises en compte (désignées par le signe +). Par exemple, 6-31+G* ou 6-31+G(d) indique qu'il s'agit d'une base 6-31G avec des orbitales diffuses, et qu'un ensemble de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule. D'autre part, 6-31G** ou 6-31G(p,d) signifie qu'un ensemble de fonctions p a été ajouté aux atomes d'hydrogène, tandis que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

IX.3. Définition de quelques paramètres calculés par la modélisation

IX.3.1. Analyse des Orbitales naturelles de liaison (NBO)

L'analyse des orbitales de liaison naturelle (**NBO** - Natural Bond Orbitals) met en lumière le rôle de l'interaction orbitale entre les molécules, en particulier le transfert de charge au sein du composé étudié.

L'idée fondamentale des **NBO** est de découper la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire sa structure électronique en utilisant le formalisme simple proposé par Lewis. Ainsi, la densité électronique est répartie sur et entre les atomes sous forme de doublets non liants (**LP**),

¹²²Lauterbach, C. Fabian, J. Density Functional Derived Structures and Molecular Properties of Nickel Dithiolenes and related Complexes. European Journal of Inorganic Chemistry, 1999, 1999, 1995-2004.

¹²³Hariharan, P.C. Pople, J.A. Accuracy of AH n equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory. Molecular Physics, 27, 1974, 209-214.

de doublets de cœur (**CR**), et de doublets de liaison (**BD**), qui résultent de la mise en commun de deux électrons par deux atomes dans des orbitales hybrides.

En diagonalisant la matrice densité d'ordre un, on obtient les orbitales naturelles qui sont les fonctions propres de cette matrice. Les valeurs propres représentent les occupations fractionnaires des orbitales naturelles. Cette approche permet de calculer avec précision diverses propriétés monoélectroniques.

Pour analyser les interactions donneur-accepteur de manière perturbatrice, on réalise une "analyse perturbatrice au second ordre" entre les **NBO** occupées et vacantes. Cela mesure le transfert d'énergie résultant de la combinaison d'une **NBO** occupée (**i** d'énergie ϵ_i) et d'une **NBO** vacante (**j** d'énergie ϵ_j), en prenant en compte l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock $F(i, j)$ ainsi que l'occupation q_i de la **NBO i**. La matrice de Fock du second ordre est utilisée pour évaluer l'interaction entre le donneur (**i**) et l'accepteur (**j**) en se basant sur les **NBO**. Pour chaque paire donneur (**i**) et accepteur (**j**), l'énergie de stabilisation $E^{(2)}$ associée est calculée comme suit :

$$E^{(2)} = q_i \frac{F(i,j)}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (20)$$

Une valeur élevée de $E^{(2)}$ indique une forte délocalisation électronique du donneur **NBO** vers l'accepteur **NBO**, ce qui signifie que la tendance des donneurs à céder des électrons aux accepteurs est plus prononcée¹²⁴.

IX.3.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Qui est créé dans l'espace autour d'une molécule par ses noyaux et ses électrons (traités comme des distributions statiques de charge) est une propriété très utile pour analyser et prédire le comportement réactif moléculaire¹²⁵. La distribution spatiale et les valeurs du potentiel électrostatique déterminent l'attaque d'un électrophile ou d'un agent nucléophile comme événement primaire d'une réaction chimique. De plus, la distribution tridimensionnelle du potentiel électrostatique est largement responsable de la liaison d'un substrat au site actif d'un récepteur¹²⁶. À tout point \vec{r} , le potentiel moléculaire électrostatique correspond à la force $V(\vec{r})$ agissant sur une charge de test positive (un proton) située à \vec{r} , à travers le nuage de charge généré par les électrons et les noyaux de la molécule. Pour le système actuel, les valeurs $V(\vec{r})$ ont été calculées comme décrit précédemment en utilisant l'équation :

¹²⁴ Marzouk A. Étude de la réduction de N₂O par le mono- et dimère de titane à l'échelle moléculaire : Étude combinée expérimentale par la technique d'isolation en matrice de néon – FTIR et la chimie quantique. Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, 2014.

¹²⁵ Politzer, P. Laurence, P.R. Jayasuriya, K. Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena. Environmental Health Perspectives, 61, 1985, 191-202.

¹²⁶ Gasteiger, J. Li, X. Rudolph, C. Sadowski, J. Zupan, J. Representation of Molecular Electrostatic Potentials by Topological Feature Maps. Journal of the American Chemical Society, 116, 1994, 4608-4620.

$$V(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \quad (21)$$

Avec : Z_A est la charge du noyau A, situé en \vec{R}_A , et $\rho(\vec{r}')$ est la fonction de densité électronique de la molécule.

La carte de potentiel électrostatique molécule aire montre les zones de densité électronique cartographiée avec le MEP sur la géométrie optimisée. Les régions de couleur jaune et rouge présentent les régions chargées négativement tandis que la région de couleur bleue indique la région positive à la réactivité nucléophile¹²⁷.

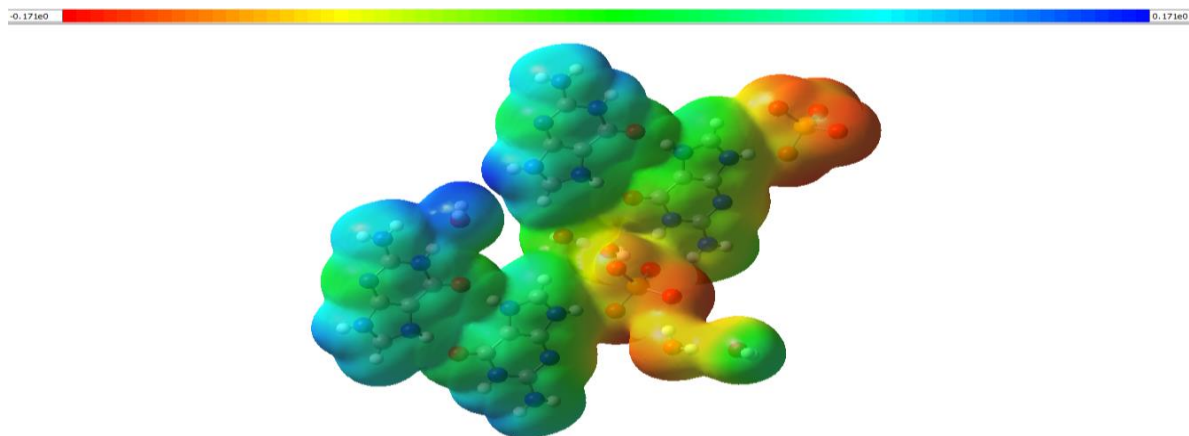


Figure II.15 : Carte de potentiel électrostatique moléculaire MEP de $C_{20}H_{34}N_{20}O_{17}Se_2(ADPS)$.

IX.3.3. Le potentiel électrostatique à la surface (ESP)

Mesure l'interaction électrostatique entre une charge ponctuelle placée en r et le système d'intérêt, une valeur positive (négative) implique que la position actuelle est dominée par les charges nucléaires (électroniques)¹²⁸⁻¹²⁹. Dans un système moléculaire, le ESP peut s'écrire comme suit :

$$V_{Total}(r) = V_{Nuc}(r) + V_{Elec}(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \quad (22)$$

Où Z et R désignent respectivement la charge nucléaire et la position nucléaire.

Les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont représentées par des couleurs différentes ; le rouge représente les régions du potentiel électrostatique le plus électro négatif, le bleu représente les régions du potentiel électrostatique le plus positif et le vert représente

¹²⁷ P. Politzer; J. Murray The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules, Theor. Chem. Acc., Volume 108 (2002), pp. 134-142.

¹²⁸ K.W.Paul, R. Langridge, J. M. Blaney, R. Schaefer, P. A. Kollman, Proc. Natl. Acad. Sci.USA. 79 (1982) 3754-3758.

¹²⁹ S. R. Cox, D.E. Williams, J. Comput. Chem. 2 (1981)304-323.

la région du potentiel zéro, le potentiel diminue dans l'ordre rouge <orange <jaune <vert <bleu^{130-131_132}.

IX.3.4. Le moment dipolaire

Traduit l'importance de la dissymétrie dans la répartition des charges électriques à l'intérieur d'une molécule. C'est donc une source d'information intéressante pour l'étude de la distribution électronique, par conséquent pour l'étude de la nature des liaisons¹³³.

IX.3.5. HOMO

Acronyme de Highest Occupied Molecular Orbital, renferme les électrons de plus haute énergie, donc les plus faciles à céder et en rapport avec le caractère donneur d'électrons (nucléophile) de la molécule.

IX.3.6. LUMO

Acronyme de Lowest Unoccupied Molecular Orbital, au contraire renseigne sur le caractère accepteur d'électrons (électrophile) de la molécule^{134_135}.

IX.3.7. L'écart énergétique

Entre HOMO et LUMO, appelé gap est une échelle de stabilité importante¹³⁶; les produits chimiques avec de grandes valeurs ($E_{HOMO} - E_{LUMO}$) ont tendance à avoir une stabilité plus élevée. L'écart de l'énergie représente l'activité chimique des molécules¹³⁷.

¹³⁰ T.Lu, F.Chen, *J. Mol. Graphics Model.* 38 (2012) 314-323.

¹³¹ P. Politzer, P.R. Laurence, K. Jayasuriya, *Environ. Health Perspect.* 61 (1985) 191-202

¹³² J. S. Murray, P. Politzer, *Electrostatic potentials: chemical applications*, Ed: P.v.R. Schleyer, John Wiley & Sons, West Sussex, *Encyclopedia.Comput. Chem.* 2(1998) 912- 920

¹³³ Mauret, P. Contribution à l'étude des moments dipolaires en chimie organique. *Annales de la faculté des sciences de Toulouse* 4ème série, 18, 1954, 5-95.

¹³⁴ Fukui, K. Koga, N. Fujimoto, H. Interaction Frontier Orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 103, 1981, 196-197.

¹³⁵ Bedda, T. Benharref, A. Elabdellaoui, H. Etude Theorique par La Methode DFT De La Regio Et Stereo-Selectivite De La Condensation Du β -Himachalene Avec L'acide m- hloroperbenzoïque (m-CPBA) Dans Le Dichloromethane. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 8, 2014, 720-727.

¹³⁶ Karelson, M. Lobanov, V.S. Katritzky, A.R. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies. *Chemical Reviews*, 96, 1996, 1027-1044.

¹³⁷ Sahra, K. Dinar, K. Seridi, A. Kadri, M. Investigation on the inclusion of diclofenac with β -cyclodextrin: a molecular modeling approach. *Structural Chemistry*, 26, 2015, 61-69.

IX.3.8. Descripteurs globaux de réactivité

La réactivité chimique d'une molécule constitue l'une de ses propriétés fondamentales, et son étude, ainsi que sa prédiction, revêtent une grande importance pour orienter les expériences de synthèse. Pour analyser cette réactivité, de nombreuses méthodes théoriques basées sur les principes de la mécanique quantique sont largement utilisées. Parmi ces méthodes, la DFT occupe une place prépondérante¹³⁸.

IX.3.8.1. Le potentiel d'ionisation (I)

Ou énergie d'ionisation : est une mesure de l'énergie requise pour enlever un électron d'une molécule. Une énergie d'ionisation élevée est indicative d'une grande stabilité et donc d'une faible réactivité chimique, tandis qu'une énergie d'ionisation faible suggère que la molécule a tendance à réagir plus facilement.

$$I = -E_{\text{HOMO}}$$

IX.3.8.2. L'affinité électronique (A)

Est une mesure de l'énergie dégagée lorsqu'un électron est ajouté à une molécule neutre. Une grande valeur d'affinité électronique (A) indique la propension de la molécule à retenir ses électrons, c'est-à-dire qu'elle a une forte attraction pour les électrons supplémentaires.

$$A = -E_{\text{LUMO}}$$

IX.3.8.3. La dureté chimique (η)

L'étude des réactions acide-base selon la théorie de Lewis, développée par Pearson en 1963¹³⁹, a introduit le concept de dureté chimique symbolisée par (η). Ce concept permet de classer les ions et les molécules en deux catégories distinctes.

Les atomes durs donneurs d'électrons se caractérisent par une faible polarisabilité, une électronégativité élevée, une résistance à l'oxydation et la présence d'orbitales vides de faible énergie. En revanche, les atomes doux donneurs d'électrons présentent une polarisabilité élevée, une faible électronégativité, une susceptibilité à l'oxydation et il comporte des orbitales vides externes à faible énergie¹⁴⁰.

Ces propriétés physiques sont liées aux énergies des électrons dans les orbitales frontières, qui peuvent être calculées en déterminant la différence énergétique (également appelée "gap") entre

¹³⁸P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. **2003**,103, 1793.

¹³⁹V.J. Docherty, D. Pugh et J.O. Morley, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1985**, 2 .8.1., 1179.

¹⁴⁰Pearson, R. G. J. Chem. Educ. 1968, 45, 643.

l'orbitale occupée la plus haute (HOMO) et l'orbitale vacante la plus basse (LUMO). La dureté chimique est définie par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{1}{2} E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = \frac{I-A}{2}$$

La notion physique de la dureté est clairement définie : il s'agit de la résistance au transfert de charges. Plus la valeur est élevée, plus la molécule est résistante.

IX.3.8.4. L'indice global de douceur chimique (S)

Ou la mollesse (Softness) est inversement proportionnelle à la dureté, peut être formulé comme suit :

$$S = \frac{1}{\eta}$$

IX.3.8.5. Le potentiel chimique (μ)

Est le dérivé de l'énergie par rapport à la densité électronique d'un point quelconque, ce dernier permet d'étudier la stabilité des espèces chimiques : un potentiel chimique négatif indique la stabilité moléculaire ou la difficulté de la molécule à se décomposer en ses propres éléments.

$$\mu = -\frac{I+A}{2}$$

IX.3.8.6. L'électronégativité (χ)

L'électronégativité (χ) est une propriété chimique qui mesure la capacité d'un atome à attirer les électrons d'une liaison chimique lorsqu'il forme une molécule.

$$\chi = -\mu$$

IX.3.8.7. L'indice d'électrophilie globale (ω)

D'une molécule est une mesure de son énergie de stabilisation suite à l'ajout d'une charge électronique externe ou de sa résistance pour échanger l'électron avec le système¹⁴¹.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

Effectivement, dans le contexte de l'indice d'électrophilie globale (ω), une valeur plus élevée de ω correspond à un système chimique plus électrophile.

¹⁴¹R. J. Parr; L. V. Szentpaly; S. Liu Electrophilicity index, J. Am. Chem. Soc., Volume 121 (1999), pp.1922-1924.

IX.3.9. La densité d'états électroniques DOS

La densité d'états électroniques, ou DOS (Density of States en anglais), est une quantité essentielle pour étudier la répartition de l'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction¹⁴².

En physique des solides, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée dans le matériau examiné. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, la densité d'états $N(E)$ est définie de telle manière que $N(E) dE$ représente le nombre d'états électroniques dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus couramment, par maille élémentaire d . Il existe des algorithmes, tels que VASP ou PHONONS, qui permettent de calculer la densité d'états électroniques. Ils sont utilisés pour effectuer des simulations à différentes pressions, températures, etc. Ces programmes de simulation numérique font généralement appel à la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (Density Functional Theory, DFT).

Pour obtenir des densités d'états totales TDOS et partielles PDOS, on projette la densité d'états totale sur une certaine orbitale d'un atome spécifique. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et d'identifier le type d'hybridation et les états responsables de la liaison dans le composé¹⁴³.

IX.4. Avantages et inconvénients de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post Hartre-fock.

De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartre-fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques...). Elle a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964, qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

¹⁴² R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, J. Appl. Phys. 83, 8065 (1998).

¹⁴³ M. Dadsetani, H. Doosti, Comp. Mater. Sci. 45, (2009).

Pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucuns véritables critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits¹⁴⁴.

IX.5. Le futur de la DFT

Grâce au développement de fonctionnelles précises, la DFT connaît un succès considérable depuis une vingtaine d'années. La combinaison de sa facilité d'utilisation (elle ne nécessite que la géométrie de la molécule et le choix de la fonctionnelle), de la rapidité des calculs et de la fiabilité des résultats en a fait la méthode la plus utilisée pour étudier la structure électronique. Le succès de ces calculs attire à présent l'attention d'expérimentateurs, qui interagissent de plus en plus avec les théoriciens : une nette augmentation des travaux collaboratifs a été observée dans la littérature ces dernières années. Il faut cependant être vigilant pour que cet engouement pour la DFT n'occulte pas les petits « manques » théoriques des approximations et le caractère semiempirique de certains modèles¹⁴⁵.

Il est en effet temps de se poser des questions sur l'avenir de la DFT. L'augmentation de la puissance de calcul pourrait-elle la rendre obsolète dans une dizaine d'années au profit de méthodes plus coûteuses mais plus précises ? Il existe plusieurs raisons de penser que ce ne sera pas le cas.

Tout d'abord, à puissance de calcul égale, la DFT sera toujours capable de traiter des systèmes plus gros se rapprochant des systèmes réels étudiés par les expérimentateurs, ce qui est un atout non négligeable.

De plus, un autre argument en faveur de la DFT est sa simplicité qui permet d'imaginer plus aisément de nouvelles variantes qui puissent gagner, soit en simplicité, soit en complexité. La qualité exceptionnelle des résultats obtenus avec les approximations rudimentaires faites en DFT sous-tend l'existence d'une vision plus simple de ce problème compliqué à N particules et ce point seul mérite que l'on continue l'étude de la DFT.

¹⁴⁴ HOHENBERG, Pierre et KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. Physical review, 1964, vol. 136, no 3B, p. B864.

¹⁴⁵Dugas.H, Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques, Chapitre 3 introduction aux méthodes de minimisation d'énergie, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, 1996.

Actuellement, il existe un très grand nombre de logiciels de chimie quantique et de modélisation moléculaire largement utilisés aussi bien dans le secteur de la recherche que dans l'industrie. De nombreuses grandes entreprises, notamment dans les secteurs pharmaceutique et pétrochimique, utilisent abondamment ces outils et disposent souvent en leur sein d'une division dédiée à la modélisation.

De plus, indépendamment des revues spécialisées dans ce domaine, la plupart des articles publiés dans les grands journaux de chimie font de plus en plus appel à des résultats de la chimie théorique. C'est dire que la chimie quantique trouve toute sa place dans le développement scientifique et technologique actuel en tant que puissant moyen d'investigation ou appui de l'expérience. Le développement de la technologie des ordinateurs ne pourra qu'accentuer cette tendance¹⁴⁶.

IX.6. Exemples des logiciels connus et méthodes associées

Le Tableau II.2 donne quelques exemples de logiciels implémentant numériquement la DFT¹⁴⁷.

¹⁴⁶ Fiorucci S.,2006 - Activités biologiques de composés de la famille des flavonoïdes : Gill Effet de suppléments de milieux et conditions de culture sur la production de inulinase par une souche d'actinomycètes. Bioresour Technol., 2003 ; 87 (3) :359-362. Tuncer M, Kuru.

¹⁴⁷ X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties, Computer Phys. Comm. 180, 2582-2615 (2009).

Tableau II.2 : exemples de quelques logiciels implémentant actuellement la DFT.

Logiciel	Licence	Méthodes de discrétisations / Bases	Langage	Site web
ABINIT	Libre, GPL	PW,	Fortran	http://www.abinit.org/
BigDFT	Libre, GPL	Ondelettes	Fortran	http://bigdft.org/Wiki/index.php?title=BigDFT_website
CASTEP	Académique Commercial	PW	Fortran	http://www.castep.org/
CONQUEST	Académique	Espace réel	Fortran	www.conquest.ucl.ac.uk/
CPMD	Académique	PW	Fortran	http://www.cpmc.org/
CP2K	Libre, GPL	PW, GTO	Fortran	https://www.cp2k.org/
CRYSTAL	Académique Commercial	GTO	Fortran	http://www.crystal.unito.it/index.php
DIRAC	Académique	GTO	Fortran, C	http://www.diracprogram.org/doku.php
EPW	Libre, GPL	PW	Fortran	http://epw.org.uk/Main/About
ErgoSCF	Libre, GPL	GTO	C++	http://www.ergoscf.org/
FLEUR	Libre	LAPW	Fortran	http://www.flapw.de/pm/index.php
GAMESS	Académique	GTO	Fortran	http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/
Gaussian	Commercial	GTO	Fortran	http://gaussian.com/
GPAW	Libre, GPL	PW, Espace réel, LCAO	Python, C	https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/
HORTON	Libre, GPL	GTO	Python, C++	https://theochem.github.io/horton/
JDFTx [158]	Libre, GPL	PW	C++	http://jdftx.org/
Octopus	Libre, GPL	Espace réel	Fortran, C	http://octopus-code.org/wiki/Main_Page
Quantum ESPRESSO	Libre, GPL	PW	Fortran	http://www.quantum-espresso.org/
SAMSON	Libre	Multiple	C++, Python	http://www.samson-connect.net
Siam Quantum	Libre, GPL	GTO	C	https://sites.google.com/site/siamquantum/
SIESTA	Libre, GPL	LCAO	Fortran	https://departments.icmab.es/leem/siesta/
VASP	Académique Commercial	PW	Fortran	http://www.vasp.at/
WIEN2k	Commercial	LAPW	Fortran, C	http://susi.theochem.tuwien.ac.at/index.html

IX.7. Logiciels utilisés

Il existe plusieurs logiciels dans le domaine de la chimie théorique, pour ce travail, nous avons :

IX.7.1. Logiciel Gaussian 09W

Gaussian09 (version 2009) est un logiciel de chimie numérique, créé et sorti en 1970 par John Pople et collaborateurs (Gaussian 70). Le nom vient de l' utilisation des fonctions gaussiennes pour représenter les orbitales atomiques (OA) pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock. Ceci à faciliter le développement de la chimie numérique en particulier les méthodes ab-initio comme Hartree-Fock pour calculer les orbitales moléculaires (OM) à partie des orbitales atomiques (OA). Gaussian (Figure II.16) est rapidement devenu un programme sélectif électronique très populaire et largement utilisé¹⁴⁸.

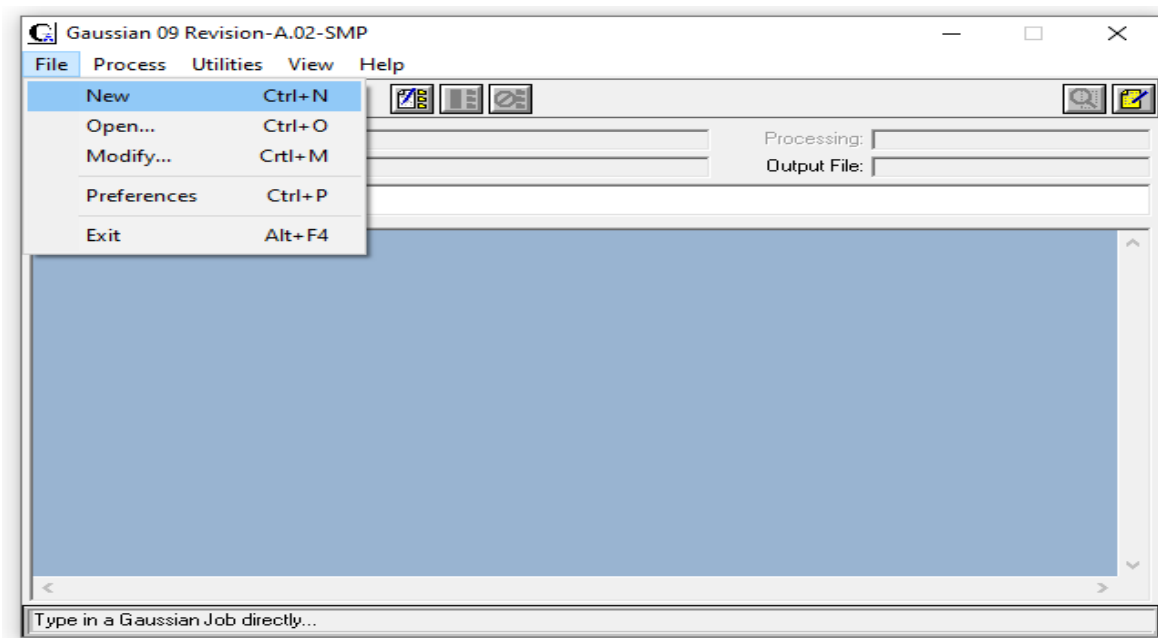


Figure II.16 : Interface du programme GAUSSIAN 09W.

A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian 09w prévoit les énergies, structures moléculaires, les fréquences de vibration et propriétés moléculaires des molécules et des réactions dans une grande variété d'environnements chimiques.

¹⁴⁸ Jonsbu E., McIntyre M., Nielsen J. , 2002-. L'influence de sources de carbone et de la morphologie de la production nystatine par *Streptomyces noursei*. *J Biotechnol*; 95 (2):133-144.

Modèles Gaussiens de 09 peuvent être appliqués à des espèces et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement (par exemple, des intermédiaires de courte durée et les structures de transition). Gaussien 09 offre des fonctionnalités de modélisation les plus avancées disponibles aujourd'hui, et elle comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités et améliorations qui étendent considérablement le champ des problèmes et des systèmes qui peuvent être étudiés. Avec Gaussien 09, vous pouvez modéliser des systèmes plus importants et des problèmes plus complexes que jamais, même sur du matériel informatique modeste.

Gaussian 09 est un programme utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques à travers le monde.

A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, il prédit les énergies, structures moléculaires et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris des espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courte durée et des structures intermédiaires et de transition.

Il offre des fonctionnalités de modélisation les plus avancées disponibles aujourd'hui, et elle comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités et améliorations qui étendent considérablement le champ des problèmes et des systèmes qui peuvent être étudiés.

IX.7.2. GaussView 6.0

GaussView 6.0 est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian plus intuitive et visualiser les résultats. Avec GaussView 6.0 on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer les calculs Gaussian, et pour visualiser les divers résultats. GaussView comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules :

- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.
- Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules¹⁴⁹.

Avec GaussView 6.0, vous pouvez importer ou construire les structures moléculaires qui vous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et contrôler les calculs de Gauss, et récupérer et afficher les résultats tel que l'énergie des orbitales moléculaires (HOMO, LUMO) sans jamais

¹⁴⁹ Kitani S., Ikeda H., Sakamoto T., Noguchi S., Nihira T. 2009 -Caractérisation d'un gène régulateur, moyenne, pour la biosynthèse des avermectines dans *Streptomyces avermitilis*. *Appl Microbiol Biotechnol.*; 82 (6) :1089-96.

quitter l'application. GaussView 6.0 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail avec les grands systèmes d'intérêt chimique pratiques et simples. Il fournit également un soutien complet pour toutes les nouvelles méthodes et fonctions de modélisation de Gaussian 09.

IX.7.2.1. L'utilisation du logiciel

En utilisant l'interface graphique GaussView 6.0, le logiciel Gaussian09 est plus simple à manipuler, pour commencer un calcul, il faut d'abord créer un fichier « in-put » ce fichier représente la structure spatiale de la molécule à étudier.

A la fin, on crée un fichier « in-put » qu'on peut sauvegarder en format PDB et avec l'interface graphique on peut le visualiser en trois dimensions (3D).

Une fois la molécule est modélisée, on lance le calcul tout en choisissant la base et la méthode qu'on veut effectuer.

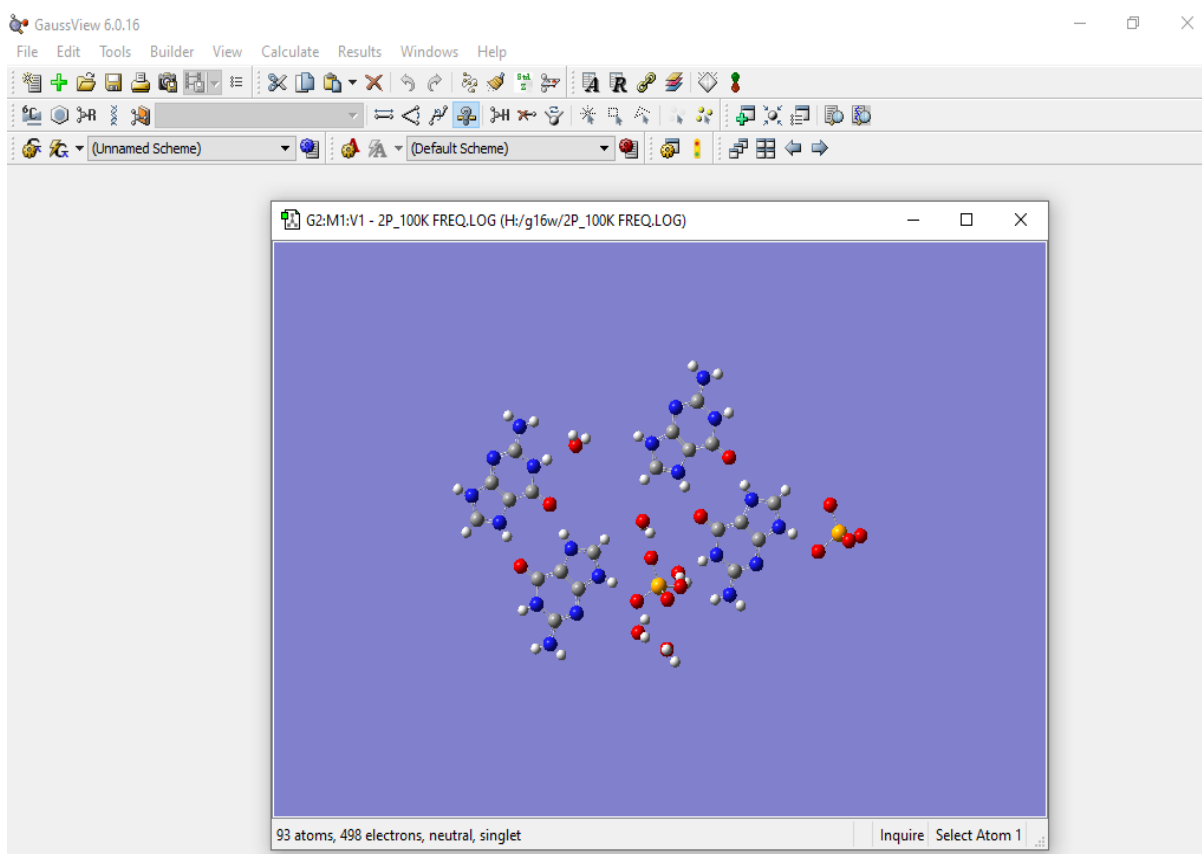


Figure II.17 : Interface du GaussView 6.0.

- Optimisation de la géométrie
- Fréquence IR
- RMN
- Solvation

À la fin du calcul un fichier « out-put » qui contient les informations du calcul est obtenu. Ces Informations sont directement accessibles à la lecture et peuvent être recueillies en format texte.

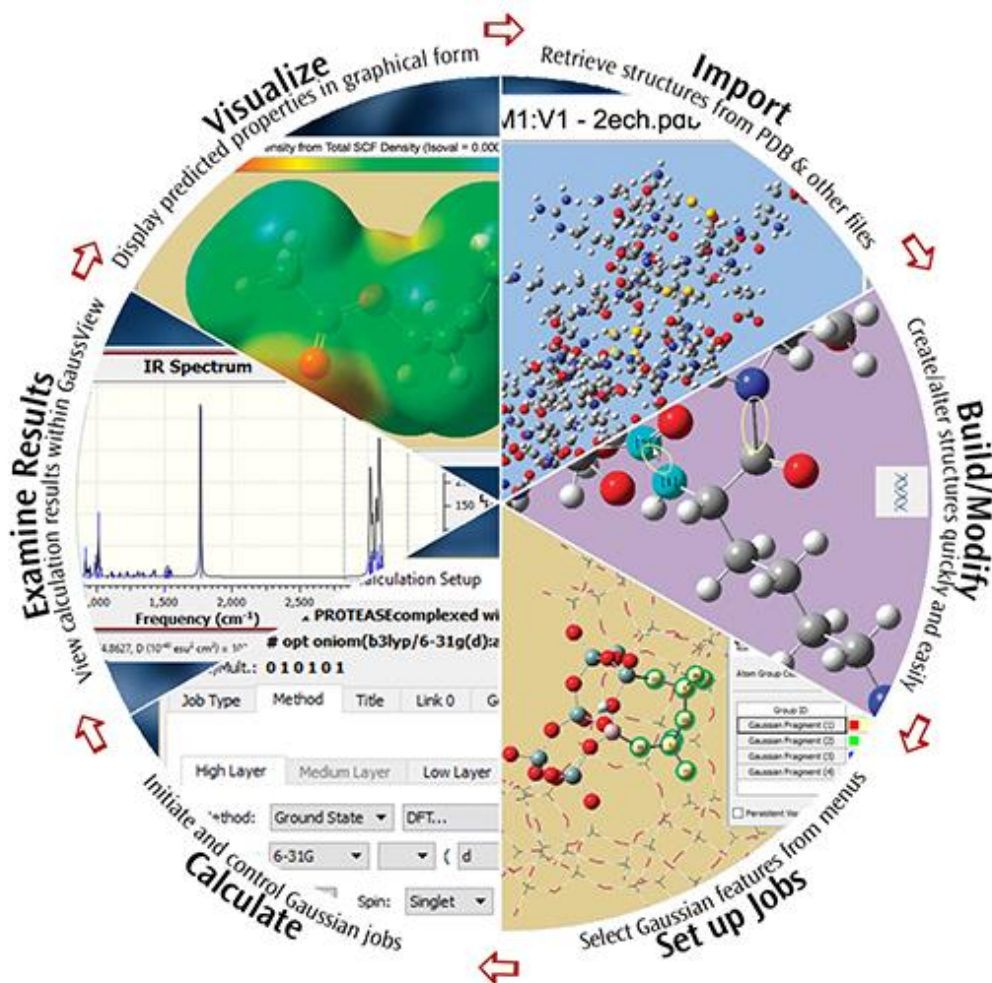


Figure II.18 : L'utilisation de GaussView 6.0.

IX.7.3. GaussSum 3.0

Simplifie l'analyse des résultats de calculs en chimie quantique effectués avec Gaussian, un logiciel couramment utilisé dans ce domaine. Cette interface graphique permet aux chercheurs en chimie de visualiser, interpréter et extraire des informations cruciales des données de leurs calculs.

Parmi ses fonctionnalités clés figurent la visualisation des orbitales moléculaires, l'analyse des densités électroniques pour comprendre la distribution des électrons, le calcul des densités d'états

électroniques pour l'analyse de la structure électronique, l'évaluation des charges partielles atomiques pour étudier la polarité et la réactivité des molécules, ainsi que la simplification de l'extraction de données essentielles telles que les énergies, les fréquences vibratoires et les contributions des orbitales moléculaires aux propriétés chimiques¹⁵⁰.



Figure II.19 : Interface du GaussSum 3.0.

Conclusion

Au cours des deux dernières décennies, le développement des outils informatiques a connu une progression significative, tant en ce qui concerne les procédures de calcul numérique que la puissance des ordinateurs. Cette évolution a ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie théorique et a permis de mener des études sur des systèmes de plus en plus complexes.

En effet, les calculs portant sur des systèmes comportant un nombre croissant d'atomes sont en plein essor. Malgré la complexité des systèmes étudiés, il est devenu crucial d'établir des corrélations entre les données expérimentales et les résultats des calculs théoriques. Cette intégration entre expérience et calculs théoriques joue un rôle essentiel pour mieux comprendre et interpréter les phénomènes chimiques.

¹⁵⁰ N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* 29 (2008)839-845.

Chapitre III

*Synthèse, étude cristallographique,
graphe des liaisons hydrogène et Etude
Théorique du Composé Guaninium
sélénate ADPS*

*"La cristallographie nous montre que même dans les éléments les plus
simples, il y a une richesse de structure et de forme qui défie
l'imagination."*

*"Les cristaux sont comme des archives de l'histoire de la Terre, enregistrant les conditions
de leur formation et les événements qui ont façonné notre planète."*

*"La cristallographie est une fenêtre ouverte sur le monde invisible des
atomes et des molécules, où la géométrie devient poésie et la symétrie
devient harmonie."*

I. Introduction

Récemment, il y a eu beaucoup d'intérêt de recherche pour la conception et la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques en raison de leurs applications potentielles en catalyse, biochimie et cristallographie¹⁵¹.

De plus, les matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été largement étudiés en raison de leur potentiel considérable pour les études scientifiques et les applications technologiques, du fait de leur capacité à combiner les propriétés importantes des matériaux organiques (telles que des méthodes de synthèse simples et faciles, une diversité structurale, une structure facilement adaptable et des propriétés fonctionnelles) et des composés inorganiques (comme des stabilités thermiques, chimiques et mécaniques). Les matériaux hybrides organiques-inorganiques peuvent produire de nouvelles fonctionnalités grâce à cette combinaison.

Outre, ces composés présentent un large éventail de réseaux d'interactions moléculaires, allant des liaisons ioniques et des liaisons hydrogène fortes aux contacts de van der Waals faibles.

Parmi ces systèmes hybrides, il existe certaines structures remarquables, notamment la formation de l'acide guanine-sélénique¹⁵²⁻¹⁵³⁻¹⁵⁴, et les amines organiques jouent un rôle important en tant qu'agents directeurs de structure dans les sels hybrides organiques-inorganiques. En particulier, les groupes sélénate et sulfate peuvent former des structures diversifiées avec différentes composantes organiques et ils sont adaptés à diverses applications fonctionnelles¹⁵⁵⁻¹⁵⁶⁻¹⁵⁷.

Dans ce document, nous décrivons le premier composé basé sur une nucléobase protonée avec un anion sélénate d'hydrogène. Selon la base de données CSD (CSD Version 2023, 3), aucun

¹⁵¹ Guschlbauer W, Chantot J-F, Thiele D. Four-stranded nucleic acid structures 25 years later: from guanosine gels to telomer DNA. *J Biomol Struct Dyn* 1990;8:491–511.

¹⁵² S.V. Krivovichev, V. Kahlenberg, R. Kaindl, E. Mersdorf, I.G. Tananaev, B.F. Myasoedov, Nanoscale tubules in uranyl selenates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (7) (2005), pp. 1134-1136.

¹⁵³ S.V. Krivovichev, V. Kahlenberg, I. Tananaev, B. Myasoedov, Uranyl selenates: from inite clusters to nanotubules, *Acta Crystallographica A-Foundation and Advances*, 61 (2005).

¹⁵⁴ S.V. Krivovichev, V. Kahlenberg, I.G. Tananaev, R. Kaindil, E. Mersdorf, B. F. Myasoedov Highly porous uranyl selenate nanotubules, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4, 1072–1073.

¹⁵⁵ L. Nikhili, W. Rekik, H. Naili, T. Mihiri, T. Bataille Crystal structures and characterization of two divalent metal selenates templated by dabco, (C₆H₁₄N₂) [M II (H₂O)₆] (SeO₄)₂ (M II : Ni II , Zn II), *Arab. J. Chem.*, 10 (2017), pp. S2509-S2517, 10.1016/j.arabjc.2013.09.019.

¹⁵⁶ O. Kammoun, T. Bataille, A. Lucas, V. Dorcet, I. Marlart, W. Rekik, H. Naili, T.M. Mhiri, A supramolecular Double sulphate salt with lamellar type: crystal structure and thermal decomposition, *Inorg. Chem.*, 53 (2014), pp. 2619-2627, 10.1016/j.arabjc.2013.09.019.

¹⁵⁷ J.T. Rajamathi, N. Ravishankar, M. Rajamathi Delamination-restacking behavior of surfactant intercalated layered hydroxyl double salts, M 3 Zn(OH) 8 (surf) 2 .2H₂O [M = Ni, Co and surf = dodecyl sulphate (DS), dodecyl benzene sulphonate (DBS)], *Solid State Sci.*, 7 (2005), pp. 195-99, 10.1016/j.solidstatesciences.2004.10.034.

composé basé sur cet anion avec une nucléobase protonée n'a été signalé jusqu'à présent, tandis que seulement douze composés basés sur le sélénate d'hydrogène sont connus.

Cette étude porte sur la caractérisation des paramètres structuraux du 2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one-sélénaate, eau par le biais d'une étude par diffraction des rayons X sur monocristal. Nous avons également analysé les liaisons d'hydrogène intra- et intermoléculaires qui stabilisent le composé en discutant ses descripteurs graphiques. Pour compléter ces résultats, nous avons utilisé une approche d'analyse de surface Hirshfeld pour examiner les interactions intermoléculaires. Grâce à cette technique, nous avons pu identifier les similitudes et les différences dans les structures cristallines du composé en utilisant les tracés d'empreintes digitales 2D associés.

II. La chimie du sélénium

Le sélénium a été découvert par les chimistes Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) et Johan Gottlieb Gahn en 1817 dans la matière boueuse subsistant dans la "chambre de plomb" d'une usine proche de Grispholm, proche lors de la préparation industrielle ancienne d'acide sulfurique. Les éléments sélénium et tellure, qui étaient associés dans ce milieu réactionnel, résultat du grillage des pyrites, ont été découverts respectivement au début du XIXe siècle et à la fin du XVIIIe siècle.

Le tellure a reçu le premier son nom, du mot latin tellus signifiant la terre, le globe terrestre. Comme le sélénium lui ressemble, a des propriétés chimiques analogues et lui est toujours associé dans les minerais, comme le sont la Terre et la Lune, on lui a donné un nom dérivé de Σελήνη (Selénê) ou σελήνη (selênê), terme grec désignant la Lune, satellite de la Terre, et Séléne, déesse de la Lune.

Tout comme la Lune, le sélénium possède deux "visages", sombre et clair, symbolisant des interactions diamétralement opposées, ce qui a contribué à maintenir un certain niveau de controverse autour de cet élément jusqu'à nos jours.

Le sélénium est un oligo-élément essentiel à la vie, bien que nécessaire en très faibles quantités, généralement inférieures à 1 ppm (partie par million) ou 1 mg par kg de poids corporel. À des concentrations légèrement plus élevées, il peut devenir toxique, voire très toxique sous certaines formes chimiques. Le sélénium n'a pas d'effets majeurs sur la prévention des maladies, à moins d'intervenir dans de graves intoxications aux métaux lourds¹⁵⁸.

Le soufre et le sélénium sont souvent interchangeables dans certaines réactions chimiques, mais le sélénium joue un rôle nutritif sélectif, en particulier en tant que composant essentiel d'enzymes sélénoprotéiques. Ces enzymes contiennent du sélénium sous forme d'acide aminé sélénocystéine et jouent un rôle clé dans la régulation du stress oxydatif et dans d'autres processus biologiques.

¹⁵⁸ Johansson, L., Gafvelin, G. & Amer, E. S. J. (2005). Selenocysteine in proteins properties and biotechnological use. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* In Press, Corrected Proof.

Le sélénium possède 29 isotopes, dont 5 sont stables. Les isotopes stables les plus abondants sont le ^{78}Se , constituant environ 23,78 % du sélénium naturel, et le ^{80}Se , qui représente environ 49,61 %. Il existe également un isotope naturel, le ^{79}Se , qui est un produit de fission avec une demi-vie de 327 000 ans. Cet isotope est utilisé pour suivre le devenir des déchets nucléaires enfouis¹⁵⁹.

Les composés organoséléniés sont des outils efficaces pour diverses réactions en chimie organique, tels que les oxydants¹⁶⁰, les groupes protecteurs¹⁶¹, les agents de fluoration¹⁶², etc. Cependant, ils présentent deux inconvénients majeurs : une odeur désagréable et forte, particulièrement prononcée pour certains groupes fonctionnels tels que les séléniols, les séléncyanoates et les sélénoxydes¹⁶³. De plus, ils sont extrêmement toxiques, en particulier les séléniols¹⁶⁴.

Malgré la préparation du premier composé organosélénié, le diéthylsélénium, par Löwig Siemens en 1836¹⁶⁵, et contrairement à leurs analogues organosoufrés, peu de nouveaux systèmes organoséléniés ont été synthétisés et étudiés au cours du 20e siècle. Par exemple, bien que la synthèse de l'allylthiol ait été rapportée dès le milieu du 19e siècle, aucun allylséléniol n'a été synthétisé près de 150 ans plus tard¹⁶⁶. La forte odeur caractéristique des composés organoséléniés, leur complexité de synthèse, leur instabilité ainsi que leur réputation de toxicité expliquent leur utilisation limitée, leur développement restreint et leur exploration réduite en chimie organique.

C'est seulement à partir des années 1970, après avoir réalisé que la toxicité n'est pas intrinsèque à l'élément sélénium lui-même mais dépend plutôt de sa forme moléculaire¹⁶⁷, que le marché des composés sélénium a connu une forte expansion dans les domaines de la biologie, de la pharmacie et de la chimie organique. Des découvertes significatives ont été faites et exploitées au cours de la seconde moitié du 20e siècle, comprenant des composés tels que la séléncyostéine¹⁶⁸, les acides

¹⁵⁹ H. Xu, J. Gao, Y. Wang, Z. Wang, M. Smet, W. Dehaen, X. Zhang, {Hyperbranched polyselenides as glutathione peroxidase mimics, {Chem. Commun. **2006**, 796-798.

¹⁶⁰ Patai S and Rappoport Z, Chemistry in Organoselenium and Tellurium Compounds, Eds., John Wiley & Sons, New York, 1987.

¹⁶¹ Paulmier C, Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis, Pergamon:Oxford, 1985.

¹⁶²] (a) Krief, A. Comprehensive Organic Chemistry; Pergamon: Oxford, 1991.

(b) Liotta, D. Organoselenium Chemistry; Wiley: New York, 1987.

(c) Wirth, T. Organoselenium Chemistry; Springer: Berlin, 2000.

(d) Back, T. G. Organoselenium Chemistry; Oxford University Press: Oxford, 1999.

¹⁶³ (a) D. J. Procter, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 2001, 335.

(b) Organoselenium Chemistry, Topics in Current Chemistry, ed. by T. Wirth, Springer-Verlag, Heidelberg, 2000, Vol. 208.

¹⁶⁴ Patnaik, Pradyot Manuel des produits chimiques inorganiques. Manuels New York (2003) de McGraw-Hill. V.I. Cohen, Synthèse 1:60 - 3 (1980).

¹⁶⁵ Wohler, F. ; Siemens, C., Ann.Chem. 1847, 61,360.

¹⁶⁶ (a) Cohours, A.; Hofmann, A.W. Justus diebigs Ann.Chem. 1857, B102, 285. (b) Werner, E.A, J.Am.Soc.,1890,57,283.

¹⁶⁷ Jones, D.N.; Mundy, D.; Whitehouse, R.D. Chem. Commun. 1970, 86-87.

¹⁶⁸ a) Flohé, L.; Gunzler, W.A.; Schock, H.H. FEBS Lett. 1973, 32, 132-134. b) Rotruck, J.T.; pope, A.L.; Ganther, H.E.; Swanson, A.B.; Hafeman, D.G.; Hoekstra, W.G. Science 1973, 179, 588-590.

séléno-aminocarboxyliques¹⁶⁹ et leurs dérivés, les peptides sélénés¹⁷⁰, les dérivés sélénés des pyrimidines¹⁷¹, des purines¹⁷², des cholines¹⁷³, les stéroïdes¹⁷⁴ et la coenzyme A¹⁷⁵.

Divers composés organosélénés ont également montré des propriétés biologiques intéressantes, notamment des caractéristiques antioxydantes¹⁷⁶, anti-inflammatoires¹⁷⁷, et anticancéreuses¹⁷⁸. En réalité, le sélénium est un élément incroyablement polyvalent, offrant une vaste gamme de réactivité : il peut agir comme nucléophile potentiel, électrophile, être oxydé, et stabiliser les cations et les anions. Cette diversité permet au sélénium de présenter une chimie exceptionnellement complexe, raffinée et sélective.

II.1. Généralités

Il existe de nombreux composés du sélénium de différentes valences : -2, +1, +2, +4, +6. Le sélénium est utilisé dans l'industrie des composants électroniques, des pigments, du verre, du caoutchouc, la métallurgie, la biologie et l'agriculture, les additifs alimentaires, les catalyseurs, les produits pharmaceutiques et les agents d'oxydation en chimie organique. Les teneurs en sélénium sont dans l'air ambiant de 0,1 à 10 ng.m⁻³, dans l'eau de 2 à 3 µg. l⁻¹, dans les sols de 0,10 à 4,5 mg.kg⁻¹ et dans les sédiments de 0,10 à 5 mg.kg⁻¹.

II.2. Toxicocinétique

Le sélénium est un micronutriment essentiel pour la plupart des espèces vivantes, y compris les êtres humains. La dose journalière recommandée pour les humains est d'environ 0,9 microgramme par kilogramme de poids corporel par jour. Il est nécessaire à de nombreuses enzymes, en particulier à l'hème oxydase et à la glutathion peroxydase. Ces enzymes jouent un rôle crucial dans les mécanismes de défense cellulaire contre le stress oxydatif. De plus, le sélénium est impliqué

¹⁶⁹ Tanaka, Junji; Mori, Kazuhiko; Maru, Chikako. Seleno-organic compounds for the inhibition of histamine release. Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2000), 6 pp

¹⁷⁰ Tailhan-Lomont, Catherine; Erdelmeier, Irene; Moutet, Marc; Chaudiere, Jean; Yadan, Jean-Claude. Aromatic diselenides and selenosulfides for use as antioxidant agents. Eur. Pat. Appl. (1998), 42 pp.

¹⁷¹ Chemistry of Biologically Important Synthetic Organoselenium Compounds Govindasamy Muges, Wolf-Walther du Mont, and Helmut Sies, Chem. Rev. 2001, 101, 2125–2179.

¹⁷² Kondo S, Pharmacological studies on aromatic selenium compounds, Japanese Journal of Medical Sciences [Part] 4: Pharmacology, (1935), 9, 29-58.

¹⁷³ Parnham M J, Graf Erich, Progress in Drug Research, 1991, 36, 9-47.

¹⁷⁴ Tanaka J, Daiichi P, Physiological and pharmacological roles of selenocompounds, Kikan Kagaku Sosetsu 1995, 27, 120-31

¹⁷⁵ Hu, Chun; Zhang, Pu; Li, Huiyuan; Ji, Zhizhong; Liu, Baili. Advances in organoselenium compounds used as pharmaceuticals. Huaxue Tongbao (2002), 65(3), 162-166, 161.

¹⁷⁶ Shamberger R.J. Biochemistry of Selenium; Frieden, E., Ed.; Plenum Press; 1983, Ch. 7.

¹⁷⁷ Yang, Dongxu; Cheng, Guifang. Effects of seleno-organic compounds as antiinflammatory and antiallergic drugs. Zhongguo Yaoxue Zazhi (Beijing) (1996), 31(8), 470-473.

¹⁷⁸ El-Bayoumy, K. Nutr. Cancer 2001, 40, 4–5.

dans l'activité de l'iodothyronine 5'-déiodinase, une enzyme qui régule la conversion des hormones thyroïdiennes.

II.3. Acide Sélénique

L'acide sélénique, dont la formule brute H_2SeO_4 , est un composé inorganique que l'on retrouve dans les compléments alimentaires courants en vente libre en tant que source de sélénium, un oligo-élément essentiel pour la santé humaine. Il est obtenu par l'action d'un agent oxydant puissant (tels que le fluor, le chlore, le brome, les ions permanganate, l'oxydation anodique, le peroxyde de sodium, etc.) sur le sélénium (Se), le dioxyde de sélénium (SeO_2) ou l'acide sélénieux (H_2SeO_3) en présence d'eau¹⁷⁹.

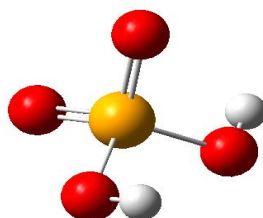


Figure III.1 : Acide sélénique.

C'est un nouvel électrolyte inorganique qui présente un potentiel considérable pour des applications pratiques en raison de la faible porosité et de la grande transparence des films d'oxyde anodique qui en résultent^{180,181}. Les premiers résultats sur l'anodisation de l'aluminium dans l'électrolyte d'acide sélénique ont été rapportés en 2013. Il est facilement soluble dans l'eau, dissout des métaux tels que l'argent, l'or et le palladium¹⁸², et possède une forte propriété diacide avec des constantes de dissociation similaires à celles de l'acide sulfurique ($pK_{a1} = -3,0$ et $pK_{a2} = 1,7$).

La solution d'acide sélénique peut dissoudre certains métaux, notamment l'argent, l'or et le

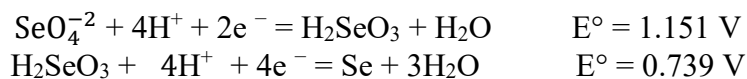
¹⁷⁹ Manuel de CRC de la chimie et de la physique ED. 82. Colporteur et Hall (2001-2002).

¹⁸⁰ O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2748.

¹⁸¹ T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, Self-ordering behavior of anodic porous alumina via selenic acid anodizing, *Electrochim. Acta* 137 (2014) 728.

¹⁸² O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing.

palladium. Les potentiels d'électrode standard pour l'acide sélénique sont les suivants [183-184-185-186](#) :



Par ailleurs, les sels de l'acide sélénique ont été étudiés, et de nombreuses propriétés ont été mises en évidence par des méthodes structurales spectroscopiques, optiques, thermiques, et théoriques [187](#). De plus, la littérature rapporte que de nombreux composés organo-sélénium jouent un rôle important dans les processus biochimiques, allant des antioxydants aux agents anticancéreux et antiviraux [188](#).

Au cours des dernières années, un intérêt considérable a été porté aux composés de transfert de protons à base de dérivés azotés et d'acide sélénique. Diverses propriétés, telles que les propriétés thermiques et diélectriques, ont été décrites pour le sélénate de bis(2-méthylanilinium) par Ben Hassen et al. [189](#). Maaleje et al. [190](#) ont étudié les transitions de phase et les propriétés électriques du mono-hydrogéné-sélénate de 4-benzylpyridinium. De plus, Kessentini et al. [191](#), Thirunarayanan et al. [192](#) et Ben Hassen et al. [193](#) ont étudié le comportement thermique du tétraoxosélénate de bis-4-benzylpipéridinium monohydrate, du monohydrate de propylsélénate de 1,3-diammonium et des cristaux de sélénate de bis(adéninium) dihydraté, respectivement. En outre, des études de chimie quantique ont été rapportées pour le sélénate de bis(1-hydroxy-2-méthylpropan-2-aminium) et l'hydrogéné-sélénate de 1,2,4-triazolium [194-195](#).

L'acide sélénique se présente comme un diacide fort, très hygroscopique, et est encore plus oxydant que l'acide sulfurique (H₂SO₄). Ses sels, les sélénates et les hydrogénosélénates, sont les homologues des sulfates et des hydrogénosulfates. Il se décompose en dioxyde de sélénium SeO₂ et en peroxyde d'hydrogène H₂O₂ :

¹⁸³ T.Kikuchi, O.Nishinaga, S.Natsui, R.Suzuki, Self-Ordering Behavior of Anodic Porous Alumina via Selenic Acid Anodizing, (2014), *Electrochimica Acta*, 137, 728-735.

¹⁸⁴ O.Nishinaga, T.Kikuchi, S.Natsui & R. Suzuki, Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing, *SCIENTIFIC REPORTS*, (2013)32748.

¹⁸⁵ S.Akiya, T.Kikuchi, S.Natsui, and R.Suzuki, Optimum Exploration for the Self-Ordering of Anodic Porous Alumina Formed via Selenic Acid Anodizing, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (10) E244-E250 (2015).

¹⁸⁶ W.L. Xu, M.J. Zheng, S. Wu, W.Z. Shen, Effects of high-temperature annealing on structural and optical properties of highly ordered porous alumina membranes, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4364.

¹⁸⁷ J. Lorenc, I. Bryndal, M. Marchewka, E. Kucharska, T. Lis, J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 863-872.

¹⁸⁸ G. Muges, W.W. du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.* 101 (2001) 2125-2179.

¹⁸⁹ C. Ben Hassen, M. Boujelbene, M. Bahri, N. Zouari, T. Mhiri, *J. Mol. Struct.* 1074(2014) 602-608.

¹⁹⁰ W. Maalej, A. Ben Rached, T. Mhiri, A. Daoud, N. Zouari, Z. Elaoud, *J. Phys.Chem. Solid.* 96-97 (2016) 92-99.

¹⁹¹ Y. Kessentini, A. Ben Ahmed, Z. Elaoud, S.S. Aljuaid, T. Mhiri, *Spectrochim. Acta (Part A)* 98 (2012) 222-228.

¹⁹² S. Thirunarayanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, Y. Atalay, *J. Mol. Struct.* 1107 (2016) 220-230.

¹⁹³ C. Ben Hassen, M. Boujelbene, T. Mhiri, *J. Mol. Struct.* 1079 (2015) 147-154.

¹⁹⁴ S. Thirunarayanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, *J. Mol. Struct.* 1134(2017) 6-16.

¹⁹⁵ V. Arjunan, S. Thirunarayanan, M.K. Marchewka, S. Mohan, *J. Mol. Struct.* 1145(2017) 211-221.

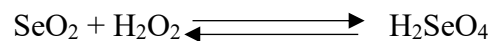


Tableau III.1 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide sélénique.

Acide Sélénique	
Propriétés	
Formule moléculaire	H ₂ SeO ₄
La masse molaire	144.9734 g/mol
Aspect	Liquide
Densité	2.95 g/cm ³
Point d'ébullition	260°C (533 K)
Solubilité dans l'eau	130 g/100 ml (30°C)
Indice de réfraction (<i>n</i> _D)	1.5174 (20°C)
Structure	
Forme moléculaire	tétraédrique au Se
Risques	
Principaux risques	Corrosif, fortement toxique
Composés relatifs	
Autre anions	séléniate
Autre cations	Ion de selenyl, SeO ₂ ⁺²

Dans le but de préparer des nouveaux composés organoséléniés, Nous avons utilisé, dans cette étude l'acide sélénique H₂SeO₄ avec les deux bases azotées de ADN : Guanine (ce chapitre) et Cytosine (le chapitre suivant).

III. ADN, Guanine : généralités

L'acide désoxyribonucléique, ou ADN, est une structure complexe qui caractérise chaque cellule. Il renferme l'information génétique nécessaire à la production de toutes les molécules essentielles à l'activité cellulaire : protéines, enzymes, hormones, facteurs de croissance, etc. La majeure partie de l'ADN se trouve dans le noyau de la cellule, où il se forme en chromosomes lors de chaque division cellulaire (mitose).

L'ADN est constitué d'une séquence linéaire de bases azotées reliées à un sucre appelé désoxyribose. Ces combinaisons de bases azotées et de sucres, appelées nucléosides, sont liées entre elles par des groupes d'acide phosphorique. L'information génétique de l'ADN est encodée dans la séquence spécifique de ces bases azotées. Seulement quatre bases différentes sont présentes dans l'ADN. On peut comparer l'information portée par l'ADN d'une cellule de mammifère à une phrase composée de trois milliards de lettres provenant d'un alphabet de seulement quatre lettres.

III.1. Guanine

L'une des quatre bases nucléotidiques de l'ADN, aux côtés de l'adénine (A), de la cytosine (C) et de la thymine (T) : la guanine (G). Les bases de guanine d'un brin se lient aux bases de cytosine de l'autre brin au sein d'une molécule d'ADN double brin. L'information génétique de l'ADN est encodée par la séquence des quatre bases nucléotidiques. Le symbole qui lui est associé est un G ou Gua. La guanosine est le nom du nucléoside de guanine. Il s'agit d'un dérivé de la purine composé d'atomes de carbone et d'azote disposés en deux anneaux.

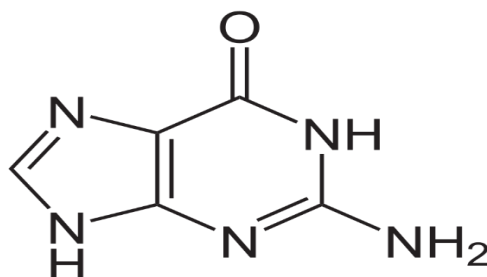


Figure III.2 : La molécule guanine (G).

La guanine a été isolée pour la première fois à partir d'excréments d'oiseaux en 1844, qui étaient utilisés comme engrais. Entre 1882 et 1906, son étude menée par Fischer a permis de déterminer sa structure et de démontrer que l'acide urique pouvait être converti en guanine¹⁹⁶.

¹⁹⁶ E.N(en) « The Nobel Prize in Chemistry 1902 »], NobelPrize.org (consulté le 29 août 2020).

On peut le trouver dans différents endroits, notamment le guano (excréments de chauve-souris, d'oiseaux et de phoques collectés), la levure, les écailles de poisson et les betteraves sucrières¹⁹⁷.

La guanine peut subir une dissociation ou être protonée, ce qui signifie qu'elle peut exister non seulement sous forme de molécule neutre, mais aussi sous forme d'acides conjugués mono-protonés et di-protonés, ou de bases conjuguées mono-anioniques et di-anioniques, comme illustré ci-dessous :

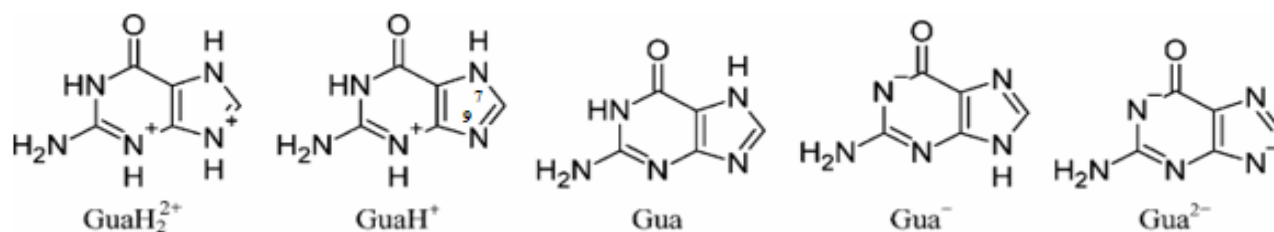


Figure III.3 : les tautomères les plus stables de Guanine.

Seuls les tautomères les plus stables sont présentés ci-dessus (Figure III.3), basés soit sur les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) (GuaH_2^{2+} , Gua^{2-})¹⁹⁸, soit sur des calculs quantiques. Dans le cas des formes cationiques et anioniques, les tautomères les plus stables sont présents en excès de 90 %, mais le tautomère neutre 7H indiqué est en équilibre (70 :30) avec le tautomère 9H¹⁹⁹.

Le di-cation peut être observé uniquement dans des acides concentrés, tels que l'acide phosphorique à 65 %, l'acide sulfurique à 10,85 M, l'acide trifluoroacétique et l'acide fluorosulfurique²⁵³. Toutes ces formes en solution sont en équilibre les unes avec les autres, et en présence de guanine solide, également avec celle-ci (Gua désigne la guanine neutre en solution, les autres notations sont comme indiquées ci-dessus).

Comparée à l'adénine, l'autre base purique de l'ADN, la guanine a tendance à s'oxyder plus facilement. Son point de fusion élevé (plus de 350 °C) est attribuable aux liaisons hydrogène formées entre les groupes oxo et amino entre les molécules. En raison de ces liaisons intermoléculaires, la guanine présente une relative insolubilité dans l'eau, mais elle se dissout dans les acides dilués et les bases²⁰⁰.

¹⁹⁷ Hagerman, P. J., Hagerman, D., Zubieta, J., *Organic-Inorganic Hybrid Materials: From "Simple" Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides*, 1999, 2,181.

¹⁹⁸ Benoit, R. L.; Fréchette, M. Protonation of Hypoxanthine, Guanine, Xanthine, and Caffeine. *Can. J. Chem.* 1985, 63, 3053–3056.

¹⁹⁹ Verdolino, V.; Cammi, R.; Munk, B. H.; Schlegel, H. B. Calculation of pKa Values of Nucleobases and the Guanine Oxidation Products Guanidinohydantoin and Spiroiminodihydantoin using Density Functional Theory and a Polarizable Continuum Model. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 16860–16873.

²⁰⁰ Angstadt. *Purines and pyrimidines*. Retrieved 2008-03-27.

La guanine a trois sites de protonation le N4 sert à construire une liaison base sucre ; O₁₀ et N₇ faire des liaisons chimiques avec un rendement 10% et 90% (Figure III.4).

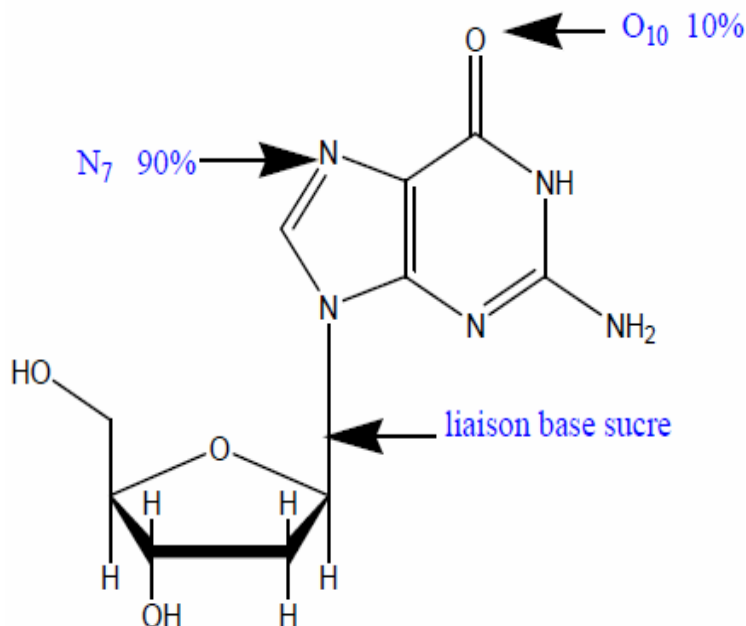


Figure III.4 : Les sites très réactifs de la guanine.

La géométrie d'une guanine protonée dépend du nombre de protons qu'elle a acquis et de la manière dont ces protons interagissent avec les atomes de la molécule.

IV. Synthèse du composé Guaninium Sélénate

La guanine (2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one) et l'acide sélénique (99,95%, plus) ont été utilisés tels quels sans purification supplémentaire.

De nouveaux cristaux transparent correspondant au (Sélénate de 2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one) : ADPS, ont été obtenus par une technique d'évaporation lente d'une solution aqueuse d'un rapport molaire de 2:1:2. La réaction est maintenue sous agitation pendant quinze minutes à 40 C° :

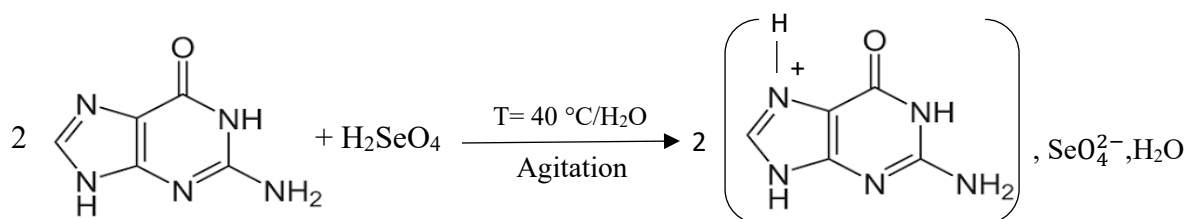


Schéma III.1 : Synthèse du composé ADPS.

V. Etude cristallographique

V.1. Enregistrement des intensités de diffraction des rayons X

Pour l'étude structurale par diffraction des rayons X du composé (*ADPS*), un cristal transparent de forme prismatique, mesurant $0.09 \times 0.08 \times 0.06$ mm, a été sélectionné.

Les données de diffraction du *ADPS* ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre CCD Bruker APEX-II en utilisant un rayonnement Mo-K α monochromatique ($\lambda = 0.71073$ Å) à une température de 100(2) K, dans un domaine angulaire en θ 2°-33°. L'analyse de diffraction des RX sur monocristal a révélé une structure triclinique, dans le groupe d'espace P-1, avec les paramètres suivants : $a = 9.5945(3)$ Å, $b = 13.1171(3)$ Å, $c = 14.1905(3)$ Å, $\alpha = 79.756^\circ$ (2), $\beta = 82.036^\circ$ (2), $\gamma = 84.902^\circ$ (2), $V = 1736.70(8)$ Å³, $Z = 2$.

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement sont consignées dans le Tableau III.2 ci-dessous.

Tableau III.2 : Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement de *ADPS*.

<i>Données cristallographiques de ADPS</i>	
Unité asymétrique	C ₂₀ H ₃₄ N ₂₀ O ₁₇ Se ₂
Masse molaire (g/mol)	984.536
Température/K	100
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
$a/\text{Å}$	9.5945(3)
$b/\text{Å}$	13.1171(3)
$c/\text{Å}$	14.1905(3)
$\alpha/^\circ$	79.756(2)
$\beta/^\circ$	82.036(2)
$\gamma/^\circ$	84.902(2)
Volume/Å ³	1736.70(8)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1.883
μ/mm^{-1}	2.236
F(000)	996.5
Dimension du cristal (mm)	$0.09 \times 0.08 \times 0.06$

Conditions d'enregistrement

Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Limites de θ (°)	$\theta_{\max} = 33.0^\circ$, $\theta_{\min} = 2.0^\circ$
Limites h.k.l	$-14 \leq h \leq 14$, $-19 \leq k \leq 19$, $-20 \leq l \leq 21$
Réflexions mesurées	64370
Réflexions indépendantes	12250
Reflections avec $I > 2\sigma(I)$	8618
R_{int}	0.123

V.2. Résolution et affinement de la structure (ADPS)

Utilisant la méthode de Charge Flipping et le logiciel Olex2²⁰¹, nous avons résolu la structure de l'ADPS. Ensuite, nous avons effectué un affinement en utilisant le package d'affinement basé sur la méthode de Gauss-Newton. Dans les structures, tous les atomes d'hydrogène ont été²⁰² affinés isotropiquement. L'affinement anisotropique a été utilisé pour tous les atomes non-hydrogène. Le logiciel Mercury a été utilisé pour dessiner les diagrammes moléculaires et d'empilement²⁰³.

L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de reliabilité pondéré $R_w = 0,141$, non pondéré $R = 0,052$ et une valeur de l'estimée de la variance (GOF) $S = 1.05$. A ce stade de l'affinement, une Fourier différence finale n'a révélé aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\max} = 1.91 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $\Delta\rho_{\min} = -1.36 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Les détails de l'affinement de cette structure sont répertoriés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Affinement de la structure du ADPS.

<i>Affinement en F^2</i>	
R [$F^2 > 2s(F^2)$]	0.052
wR(F^2)	0.141
S	1.05
Nombre de réflexion	12250
Nombre de paramètres	547
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ ($\text{e}/\text{\AA}^3$)	1.91, -1.36

²⁰¹ L.J. Bourhis, O.V. Dolomanov, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann Acta Cryst. A, 71 (2015), pp. 59-75.

²⁰² O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann J. Appl. Cryst., 42 (2009), pp. 339-341.

²⁰³ C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures J. Appl. Crystallogr., 39 (2006), pp. 453-457.

V.3. Propriétés structurales du composé ADPS

V.3.1. Unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé *ADPS* est constituée de quatre cation 2-amino-1,9-dihydro-6H-purine, deux anions sélénate et cinq molécules d'eau (Figure 4).

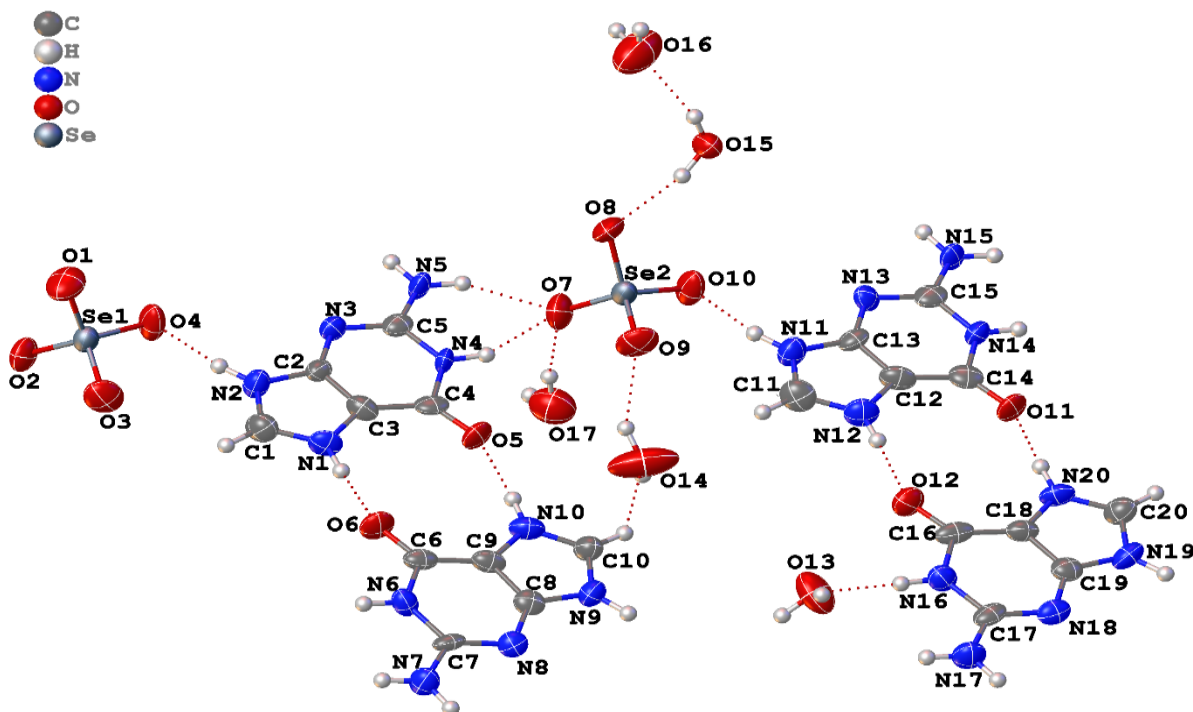


Figure III.5 : Unité asymétrique du composé ADPS.

V.3.2. Protonation

L'atome de sélénium occupe une position sur l'axe binaire, ce qui confère à l'ion sélénate SeO_4^{2-} une géométrie relativement régulière par rapport à celle observée dans des composés similaires ^{204_205_206}. Les différences constatées entre les longueurs de liaison Se–O dans ce composé (la plus courte distance est de 1,6304(18) Å et la plus longue distance est de 1,6496(18) Å) et celles observées dans la structure de l'acide sélénique (deux courtes distances de 1,587(3) Å et 1,585(3) Å, et deux longues distances de 1,678(3) Å et 1,672(2) Å) ²⁷⁹, confirment le transfert de deux protons de l'acide sélénique, par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le seul site susceptible d'accepter un proton à savoir l'atome d'azote N1.

²⁰⁴ C. Ben hassen, M. Boujelbene, M. Bahri, N. Zouari, T. Mhiri, J. Mol. Struct. 1074 (2014) 602-608.

²⁰⁵ S. Thirunarayanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, Y. Atalay, J. Mol. Struct. 1107 (2016) 220-230.

²⁰⁶ S. Thirunarayanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, J. Mol. Struct. 1134 (2017) 6-16.

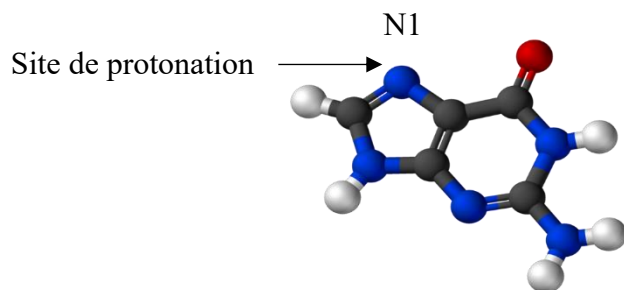


Figure III.6 : Site de protonation de 2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one.

En revanche, la protonation de l'atome N1 se traduit par une diminution de la liaison adjacente C1—N1 (1.470-1.327 Å), d'une part et l'élongation de la liaisons adjacente C3—N1(1.365-1.382 Å) et la liaison C2—N2 (1.365-1.374 Å) d'autre part. En plus on remarque une diminution concrète pour les autres liaisons du cycle pentagonal.

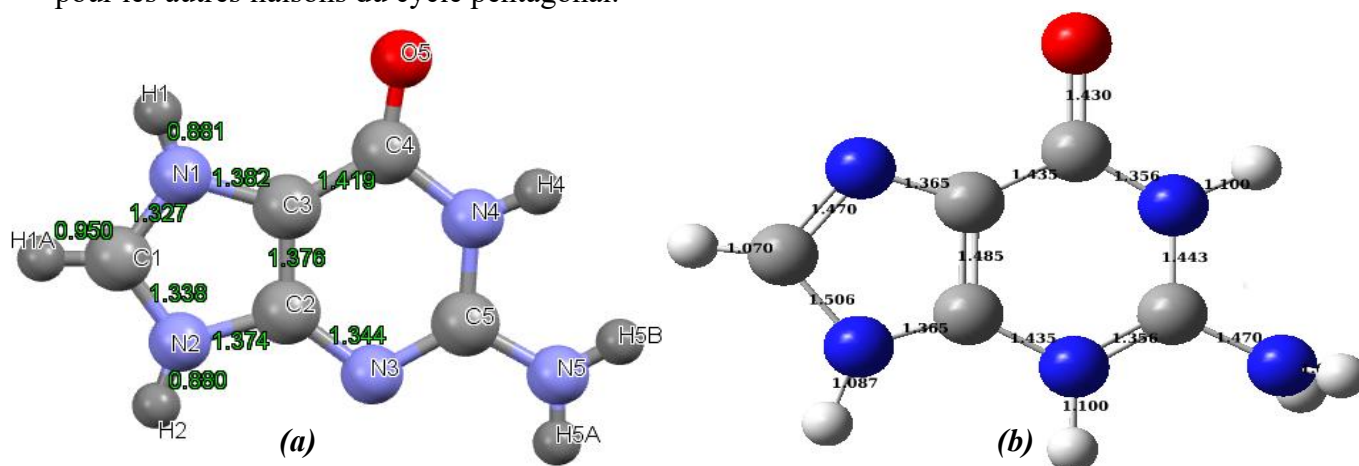


Figure III.7: Liaisons en (Å) : (a) guanine protonée, (b) guanine neutre.

L'angle interne correspondante C1-N1-C3 décroît de 1° (109.18- 108.18°), mais l'angle N1-C1-N2 croît de 5.38° (103.80- 109.57 °) (Figure III.8).

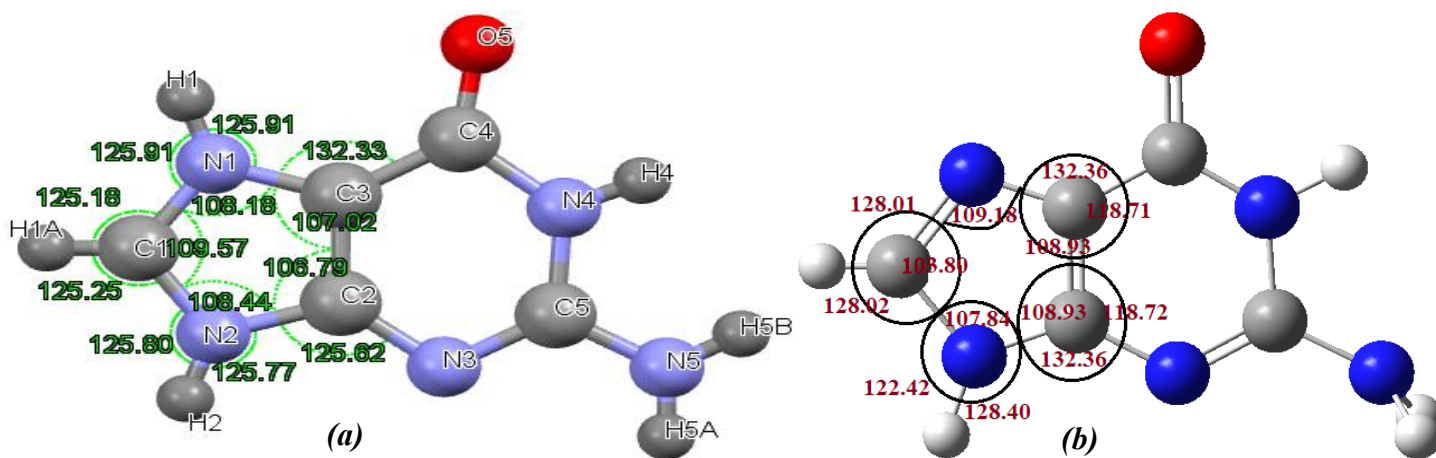


Figure III.8 : Angles en (°) : (a) guanine protonée, (b) guanine neutre.

V.3.3. Description de la structure

L'empilement cristallin du composé peut être décrit comme une succession alternée de deux plans A et B (Figure III.9) où :

Le plan A est constitué par des anions sélénate SeO_4^{2-} et les molécules d'eau.

Le plan B est constitué uniquement par les cations.

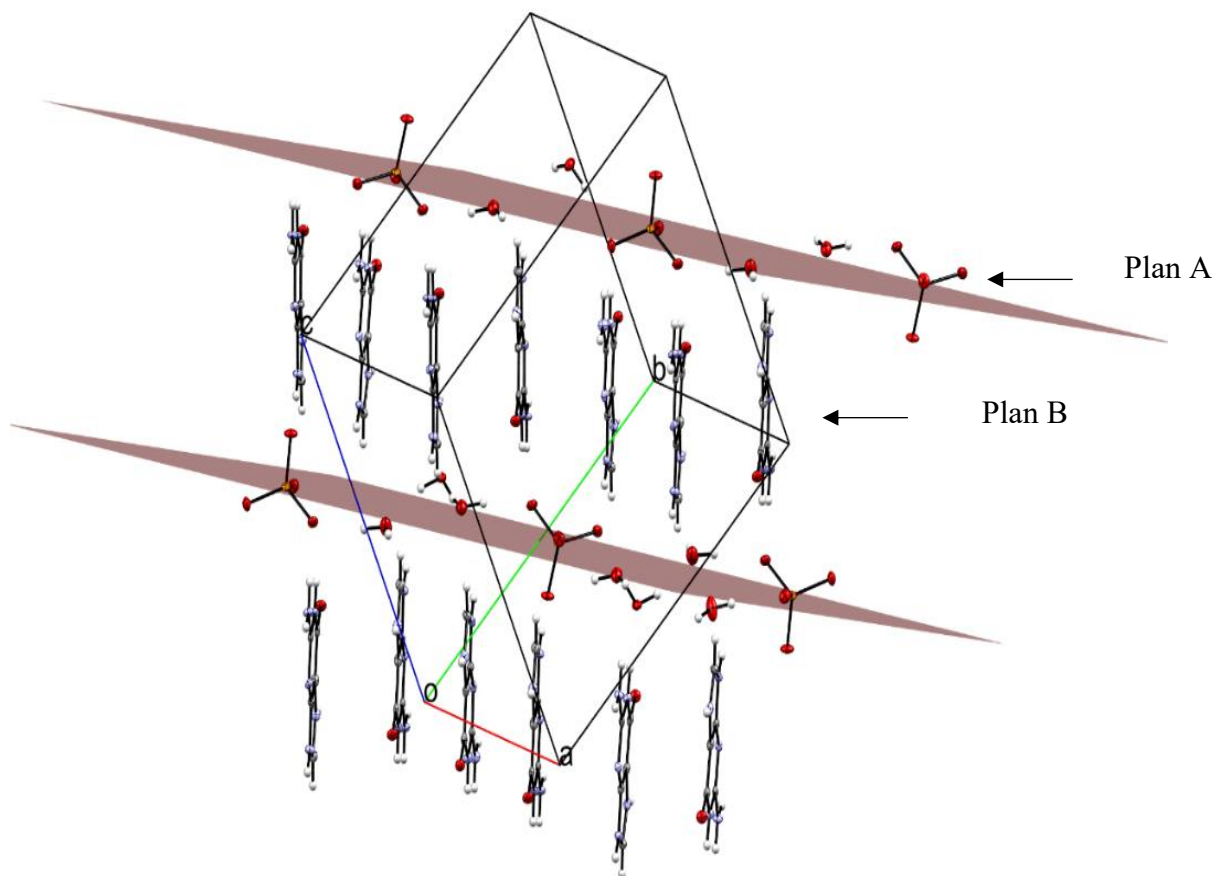
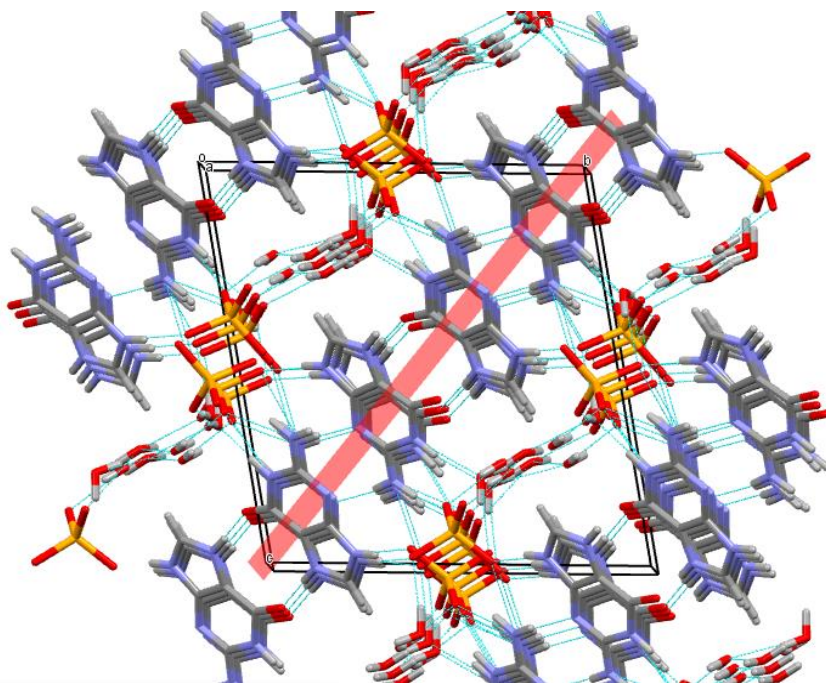


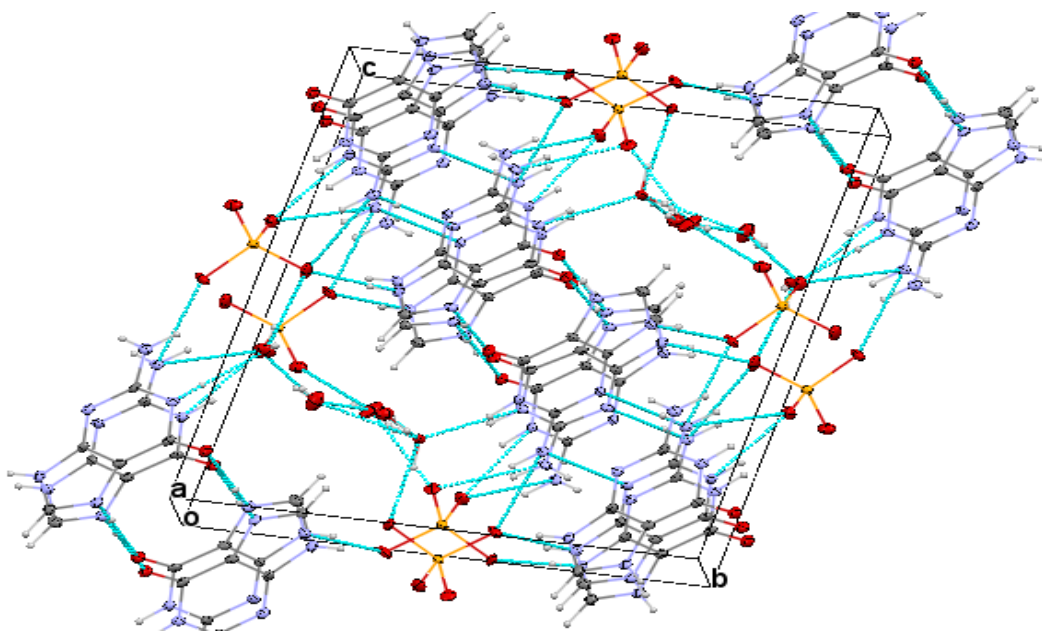
Figure III.9 : Empilement de la structure cristalline du ADPS.

La présence des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires ($\text{O—H}\cdots\text{O}$, $\text{N—H}\cdots\text{O}$ et $\text{N—H}\cdots\text{N}$) (Tableau III.4) permet de développer un empilement tridimensionnel qui décrit comme des chaînes infinies mixtes se développant le long de l'axe **a**.

Le plan A des cations est perpendiculaire au diagonale (bc) : la face (011), tandis que le plan B pourrait être considéré comme parallèle au même plan (bc) (Figure III.10).



(a)



(b)

Figure III.10 : (a) et (b) Projection de l'empilement tridimensionnel de ADPS le long de l'axe *a*.

Chaque plan A-B est constitué d'une chaîne anion-eau prise en sandwich entre des dimères cationiques en forme de zig-zag (Figure III.11).

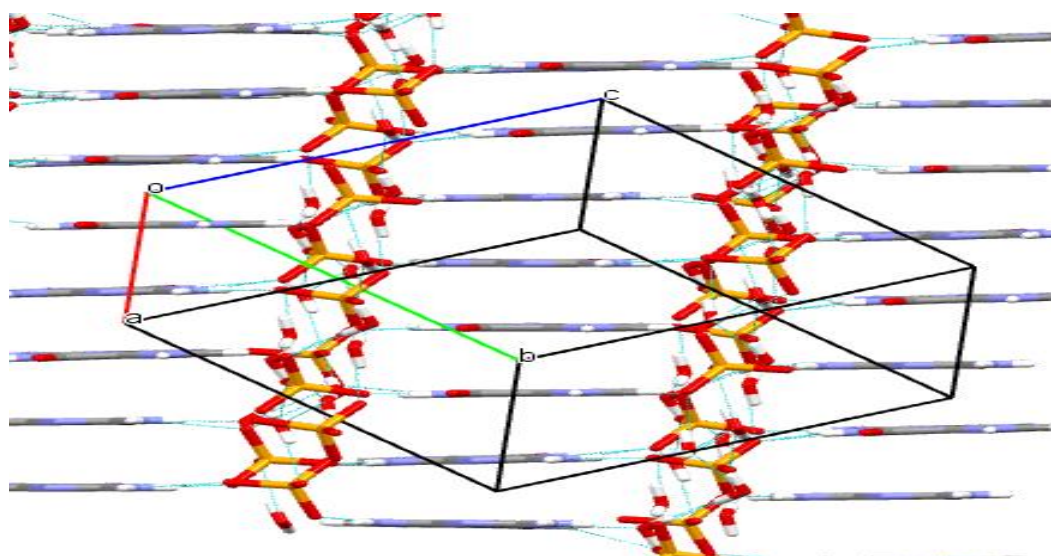


Figure III.11 : Vue en perspective de la structure ADPS.

Tableau III.4 : Les liaisons hydrogène (Å) et angles (°) du composé ADPS.

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O15—H15c...O8	0.8698	1.927(11)	2.766(3)	162(3)
O15—H15d...O16	0.8700	1.965(9)	2.786(3)	156.9(19)
O13—H13A...O1 ⁱ	0.8700	2.011(7)	2.869(3)	168(3)
O13—H13B...O3 ⁱⁱ	0.8704	1.858(5)	2.723(3)	172(3)
O17—H17c...O7	0.8700	1.905(3)	2.771(3)	173.8(16)
O14—H14a...O9	0.8699	2.000(8)	2.788(3)	150.0(12)
N14—H14...O2 ^v	0.8800	1.913(3)	2.748(3)	157.79(9)
N4—H4...O7	0.8800	1.904(3)	2.730(3)	155.66(10)
O16—H16B...O2 ^{vii}	0.8699	2.023(7)	2.885(3)	171(4)
N19—H19...O8 ⁱ	0.8800	1.748(3)	2.627(3)	176.17(11)
N1—H1...O6	0.8800	1.781(3)	2.660(3)	177.17(10)
N12—H12...O12	0.8800	1.833(3)	2.712(3)	176.48(10)
N9—H9...O1 ⁱ	0.8800	1.852(3)	2.727(3)	172.17(10)
N6—H6...O15 ^{ix}	0.8800	1.906(3)	2.755(3)	161.47(9)
N11—H11...O10	0.8800	1.752(3)	2.621(3)	169.07(10)
N16—H16...O13	0.8800	1.866(3)	2.744(3)	175.44(10)
N10—H10...O5	0.8800	1.874(3)	2.751(3)	174.91(10)
N2—H2...O4	0.8800	1.774(3)	2.647(3)	171.32(10)
N7—H7a...O9 ⁱⁱ	0.8800	2.131(3)	2.893(3)	144.44(9)
N20—H20...O11	0.8800	1.800(3)	2.679(3)	176.51(10)
O17—H17D...O15 ⁱⁱⁱ	0.8700	2.06	2.918 (3)	169
N15—H15A...N3 ⁱⁱⁱ	0.8800	2.11	2.988 (3)	173
N5—H5A...N13 ⁱⁱⁱ	0.8800	2.13	3.007 (3)	172
O14—H14B...O3 ^{iv}	0.8700	2.12	2.904 (3)	150
O16—H16A...O13 ^{vi}	0.8700	2.19	3.048 (3)	171
N17—H17A...N8 ^{viii}	0.8800	2.10	2.974 (4)	177
C20—H20A...O17 ^x	0.9500	2.29	3.171 (4)	154

Codes de symétries : (i) $x+1, y-1, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $-x, -y+1, -z+1$; (v) $x+1, y-1, z-1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z$; (vii) $x+1, y, z-1$; (viii) $-x+2, -y, -z+1$; (ix) $x, y, z+1$; (x) $-x+1, -y, -z$.

VI. Géométries des différentes entités

VI.1. Géométries du cation guaninium

La base guanine se présente dans le cristal, sous la forme tautomérique cétonique. Seul le groupe imino N1 de la partie imidazole est protoné. Les distances interatomiques et les angles sont en bon accord avec les valeurs déjà publiées^{207,208}.

Les angles dièdres observés entre le cycle pyrimidine le cycle imidazole du cation organique guaninium confirment la bonne planéité du cation organique ($C1-N1-C3-C4= 179.6^\circ$ (3)).

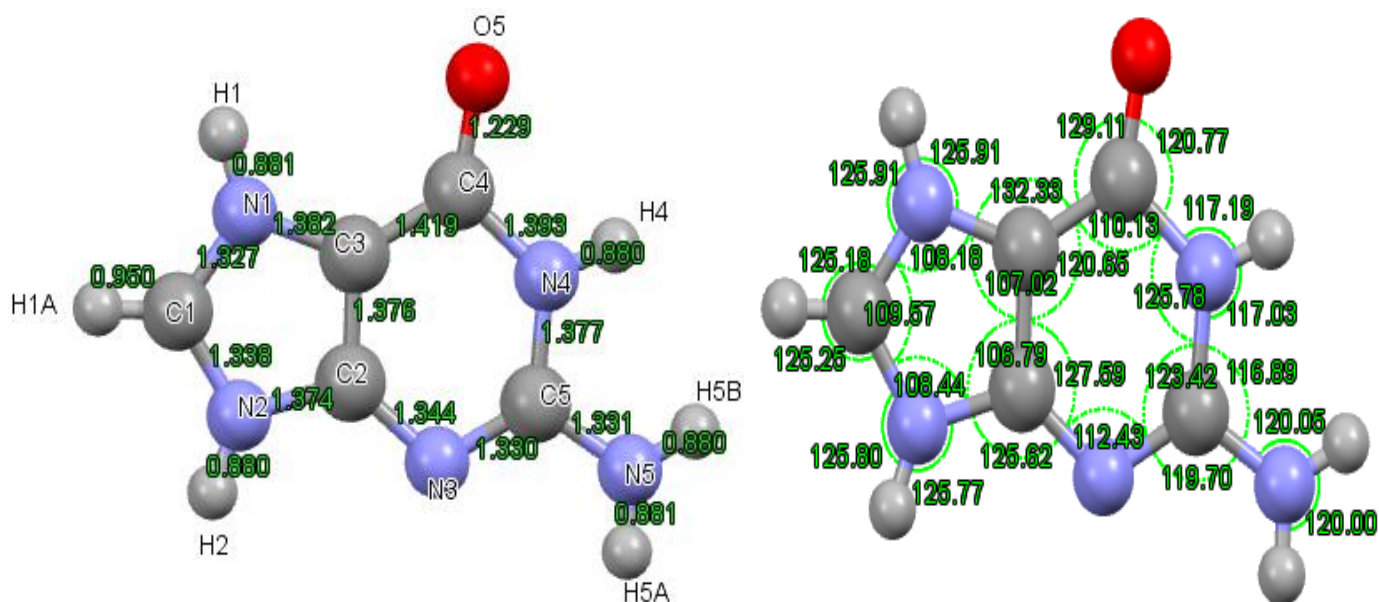


Figure III.12 : Distances (Å) et angles (°) dans l'entité cationique du composé ADPS.

Les angles en N1, N2 ; N9, N10 ; N11, N12 et N20, N19 sont équivalents, la base peut être considérée comme un système plan pseudo-aromatique.

Comme dans la plupart des dérivés de la purine, la base est pliée autour des liaisons C2–C3, C8–C9, C13–C12 et C18–C19 ce que l'on peut observer en reportant l'angle dièdre entre les cycles imidazole et pyrimidine. Cette pliure entre les deux cycles s'observe également dans les composés guaninium hydrate²⁰⁹, guaninium picrate monohydrate²¹⁰ et guaninium hydrogènephosphate 2,5 hydrates²¹¹.

²⁰⁷ E.-E. Bendeif, K. Bouchouit, N. Benali-Cherif. (*Guaninium dihydrogenphosphite dihydrate*) (2003). Acta Cryst. E59, 01407-01409.

²⁰⁸ K. Bouchouit, N. Benali-Cherif, L. Benguedouar, E. E Bendeif & H. Merazig. (*Guaninium dinitrate dihydrate*). Acta Cryst. (2002). E58, 01397-01399.

²⁰⁹ Thewalt, U. & Bugg, C. E. & Marsh, R. E. (1971). Acta Cryst. B27, 2358-2363.

²¹⁰ Bugg, C. E. & Thewalt, U. (1975). Acta Cryst. B31, 121-127.

²¹¹ Low, J. N. & Tollin, P. & Young, D. W. (1986). Acta Cryst., C42, 1045-1047.

VI.2. Géométrie du l'anion du composé ADPS

Comparé à l'atome du soufre dont le rayon vaut 0.37Å, l'atome du Se est légèrement plus volumineux, avec un rayon de 0.5Å.

L'anion SeO_4^{2-} présente une géométrie tétraédrique. L'atome de sélénium, qui occupe une position spéciale sur l'axe binaire, est lié à quatre atomes d'oxygène formant ainsi un tétraèdre régulier en accord avec son hybridation sp^3 , caractérisé par un seul type de liaison Se–O appartient à l'intervalle [1.635 Å-1.644Å], et les angles O–Se–O variant entre 108.3°(1) et 109.7°(1).

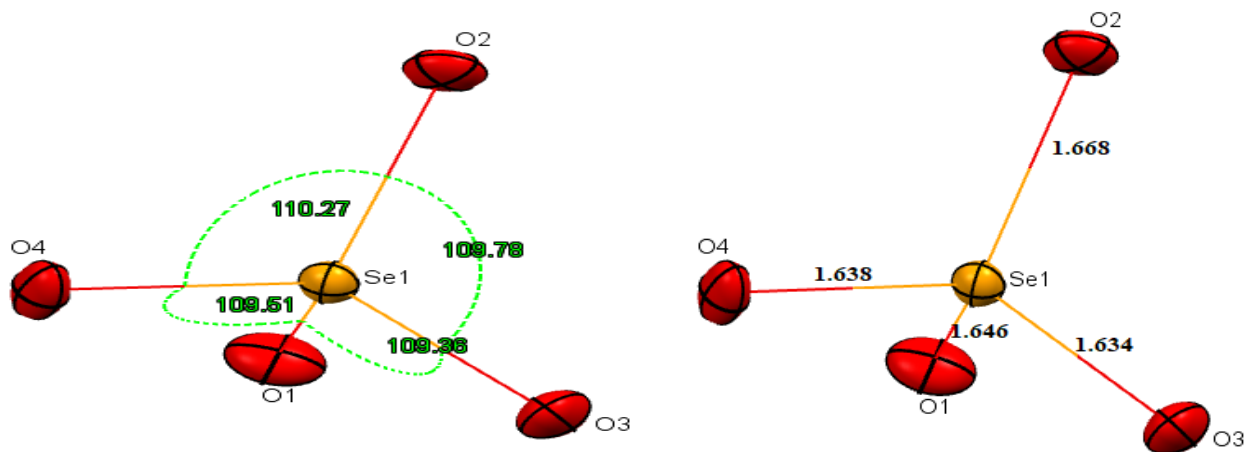


Figure III.13 : Distances (Å) et angles (°) dans l'entité anionique du composé ADPS.

VII. L'empilement des différentes entités

VII.1. Le cation guaninium ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5\text{O}^+$)

La structure de cation guaninium présente une géométrie intéressante, elle est lamellaire et *la* projection l'entité cationique suivant la direction [010] montre que les couches s'enchaînent le long de l'axe a à $x = 0$ et $x = 1/2$.

Sur les projections dans le plan (*bc*), nous pouvons voir que chacun des cations se développe en dimère autour des centres d'inversion (0,0,0) et (1/2,1/2,1/2).

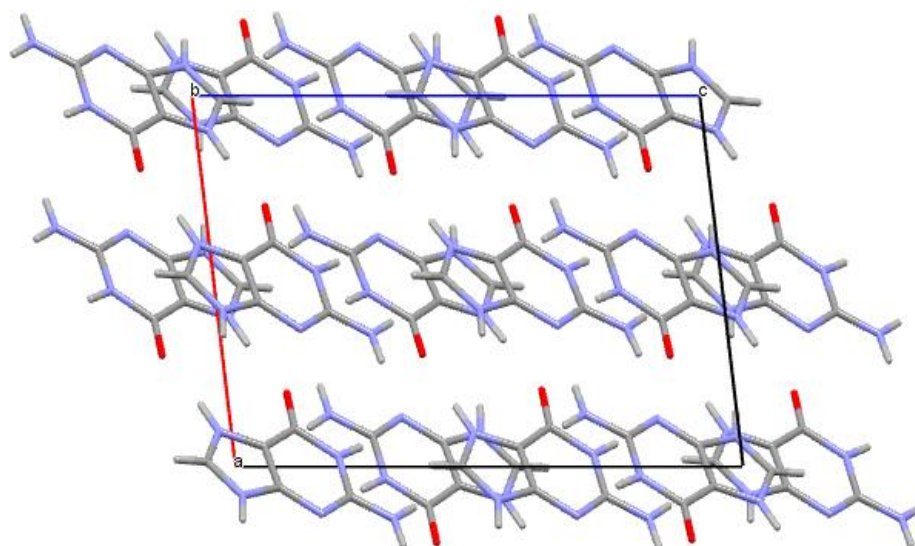


Figure III.14 : Projection des couches cationiques dans le plan (ac).

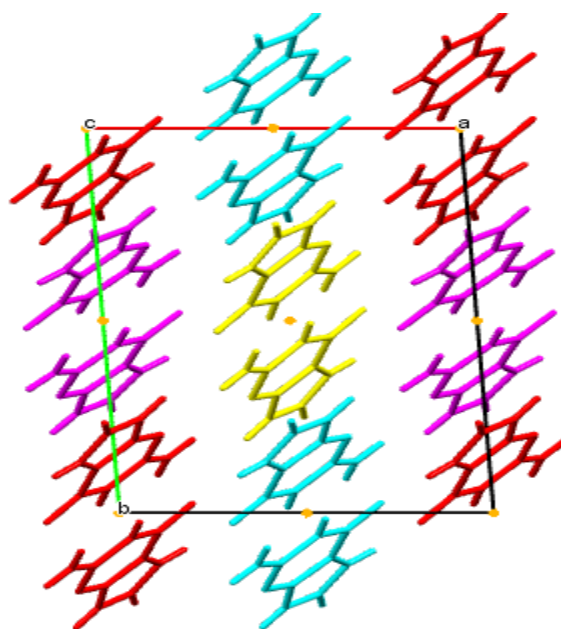


Figure III.15 : Projection des couches cationiques dans le plan (ab).

Il n'existe pas des liaisons hydrogènes apparentes entre les couches cationiques, cependant la cohésion entre les différents dimères cationique est assurée par les contacts $C \cdots N$, $C \cdots C$ et $C \cdots O$ (Figure III.16).

Les cations *guaninium* s'empilent en feuillets parallèles avec des distances inter planaire compris entre 3.146 et 3.373 Å.

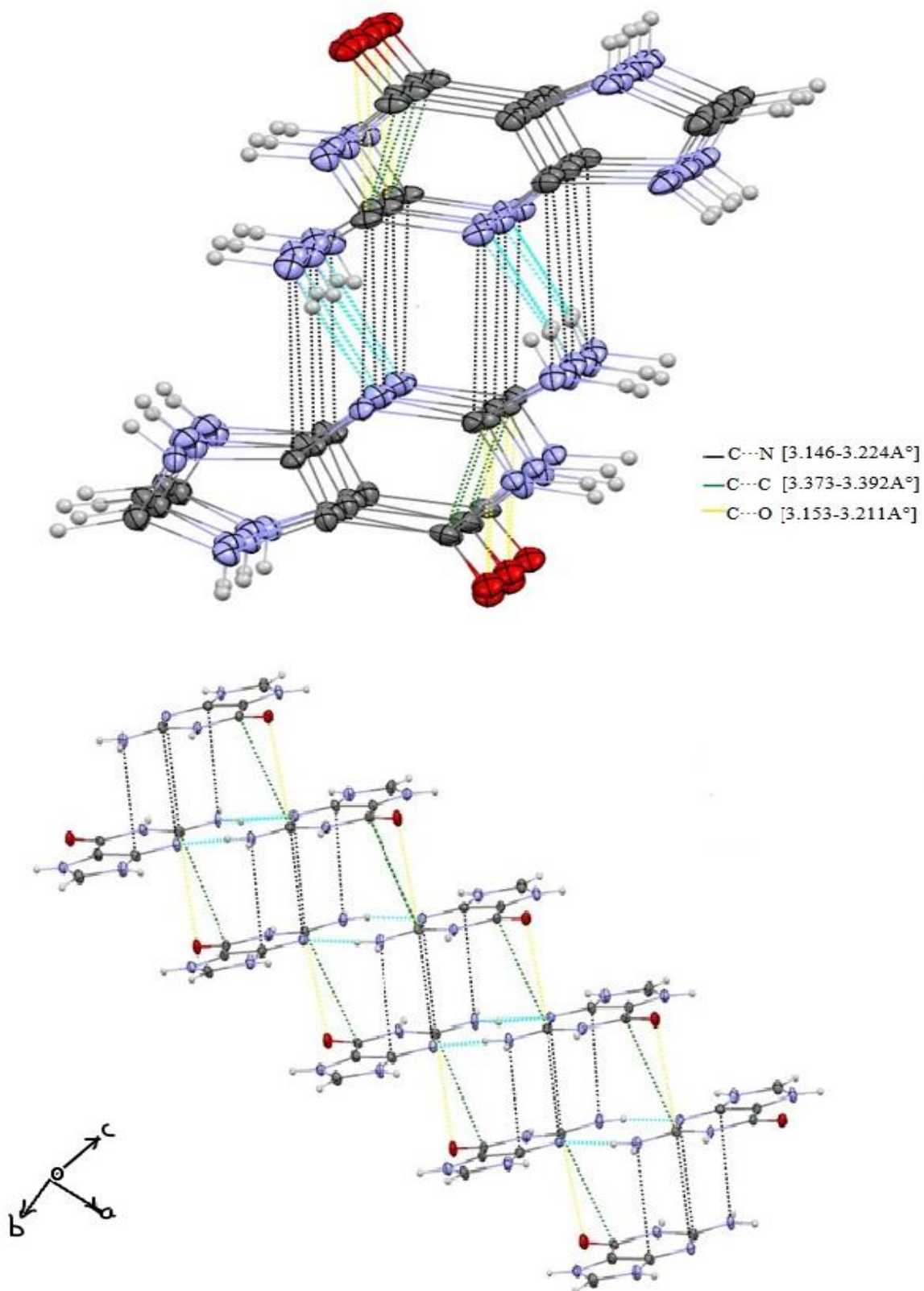


Figure III.16 : Les liaisons intramoléculaires dans l'entité cationique.

VII.2. L'anion de sélénate SeO_4^{2-}

Les quatre anions SeO_4^{2-} dans la maille se trouvent en position centrosymétriques : deux situés dans les faces et deux au centre de la maille. Les positions sont à : $x=1/4, y=0$; $x=1/4, y=1/2$; $x=3/4, y=1/2$ et $x=0, y=3/4$ (Figure III.17(b)).

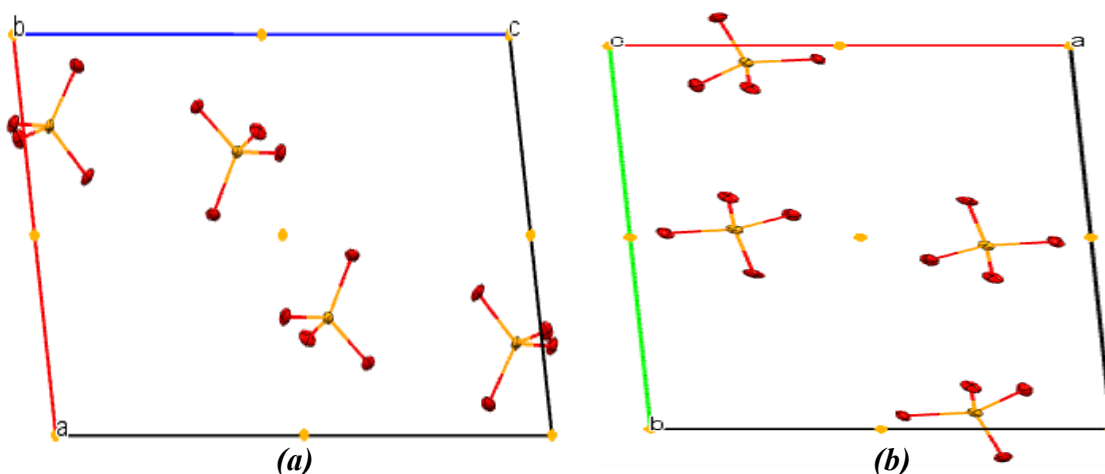


Figure III.17 : Projection de l'entité anionique suivant : (a) le plan (ac), (b) le plan (a b).

VII.3. La molécule d'eau

Les cinq molécules d'eau présentes dans la maille jouent un rôle important dans le réseau d'interactions intermoléculaires.

Les molécules d'eau sont en sandwich entre deux plan anion-cation, formant des plans parallèles et en zig zag.

Deux par cinq (2/5) atomes d'oxygène des molécules d'eau sont en agitation thermique anisotrope assez élevée, leurs sites sont désordonnés et ses occupations ont été fixée à 50%.

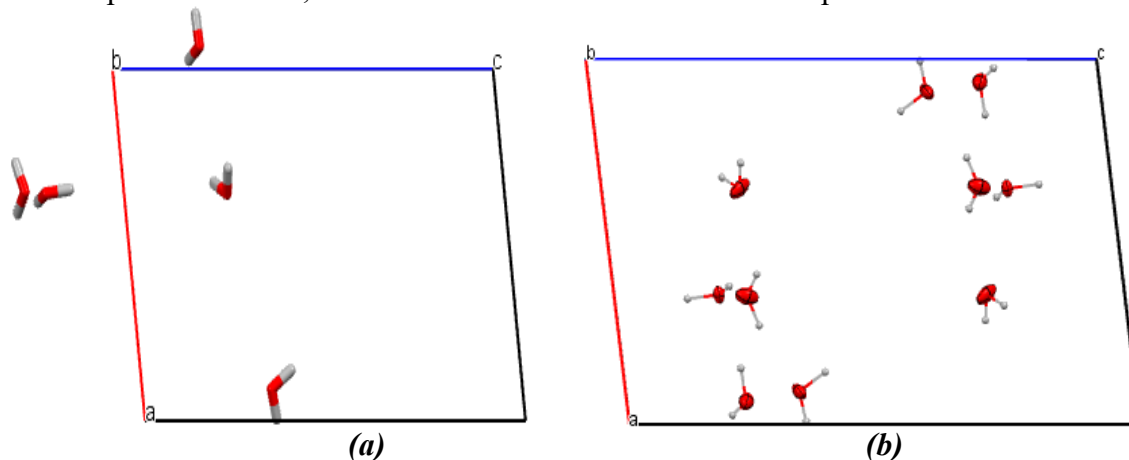


Figure III.18 : (a) La molécule H_2O du composé ADPS dans la maille, (b) l'empilement de la molécule d'eau suivant le plan (ac).

VIII. Environnement des différentes entités

VIII.1. Environnement de cation Guaninium ($C_5H_6N_5O^+$)

Le cation guaninium étant engagé de tous les côtés dans des liaisons hydrogènes sauf le C—H d'imidazole. Cet ensemble de liaisons majoritairement à deux centres (Figure III.19), confère à ce cation une planéité parfaite. Il établit des liaisons hydrogène essentiellement de type N—H \cdots O avec les différentes entités environnantes.

En effet, liaisons hydrogène de type N—H \cdots O engageant l'entité cationique sont au nombre de quatorze, dont huit liaisons avec l'entité anionique SeO_4^{2-} , quatre cation – cation sont responsables de la présence des dimères 1-2 et 3-4 : deux liaisons hydrogène, N20—H20 \cdots O11, N12—H12 \cdots O12, entre guaninium (1) et guaninium (2) et les liaisons N1—H1 \cdots O6 et N10—H10 \cdots O5 entre les cations (3), (4).

-Les cations (1) et (4) sont liés aux deux molécules d'eau par les liaisons N16—H16 \cdots O13, N6—H6 \cdots O15 respectivement.

Les cations guaninium (2) et (3) sont engagés par deux liaisons hydrogène intermoléculaires de type N—H \cdots N, [N15—H15A \cdots N3 (2.985 Å) et N5—H5A \cdots N13 (3.008 Å)] (Figure III.19). Les atomes O2 et O7 de l'anion sélénate forment, respectivement, avec les atomes de l'azote N14, N15 et N4, N5 des guaninium des graphes sous forme d'un cycle R_2^1 (6), mettant en deux donneurs et un accepteur avec six motifs (des liaisons hydrogène bifurquées).

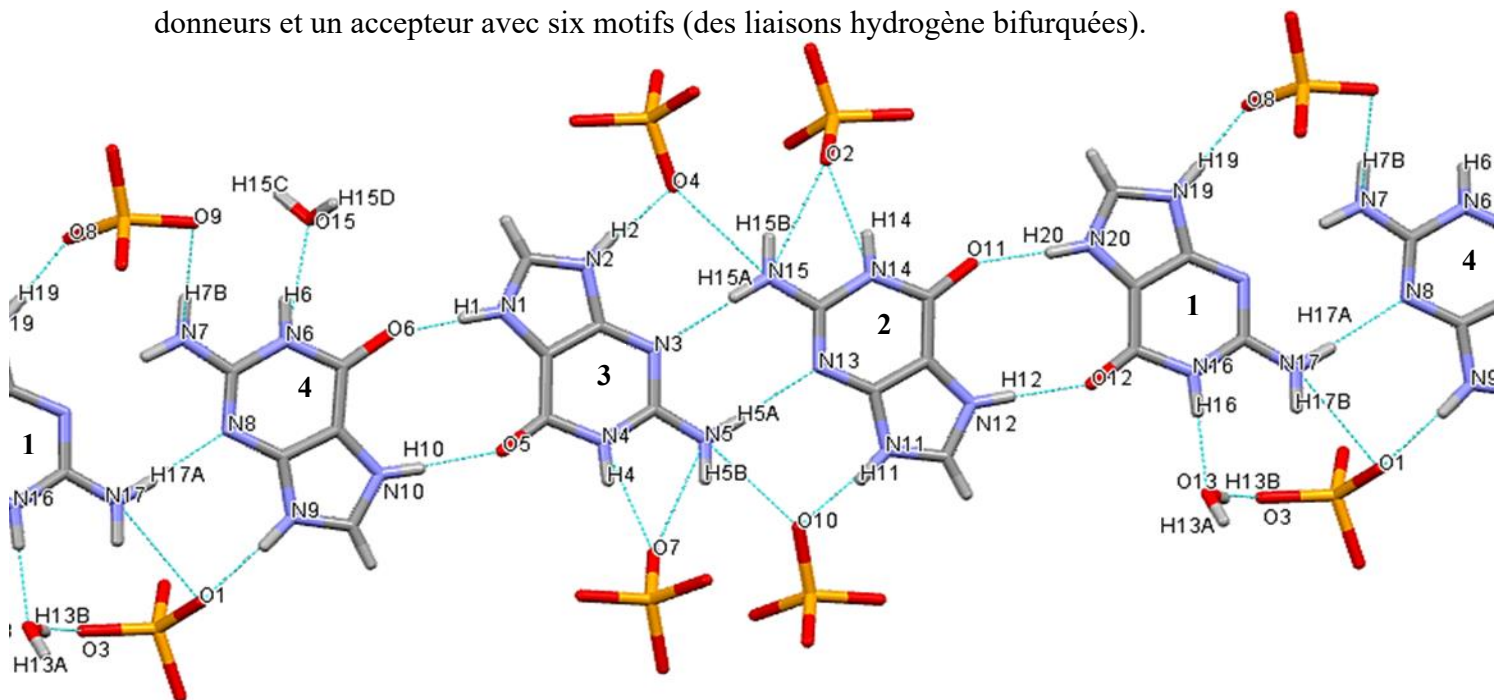


Figure III.19 : Environnement de cation guaninium ($C_5H_6N_5O^+$) dans le composé ADPS.

VIII.2. Environnement de l'anion de sélénate SeO_4^{2-}

Les atomes d'oxygène O2 et O7 des anions correspondent aux atomes Se1 et Se2 respectivement, forment une interaction intermoléculaire bifurquée impliquant les atomes de l'azote N14, N15 et N4, N5 des guaninium.

Outre, toutes les interactions intermoléculaires de type O—H \cdots O sont établies entre l'entité anionique SeO_4^{2-} et les molécules d'eau.

Les atomes d'oxygène : O1, O4 de l'anion Se1 et O10 de l'anion Se2, forment une double interaction de type N—H \cdots O avec le dimère guaninium.

Également, il y a trois autre liaisons hydrogène type N—H \cdots O, dont deux liaison N7—H7B \cdots O9, et N19—H19 \cdots O8 (2.766(3) Å) entre l'anion Se2 et l'entité cationique, la troisième liaison N16—H16 \cdots O13 est entre la molécule d'eau et le guaninium : N16—H16 \cdots O13.

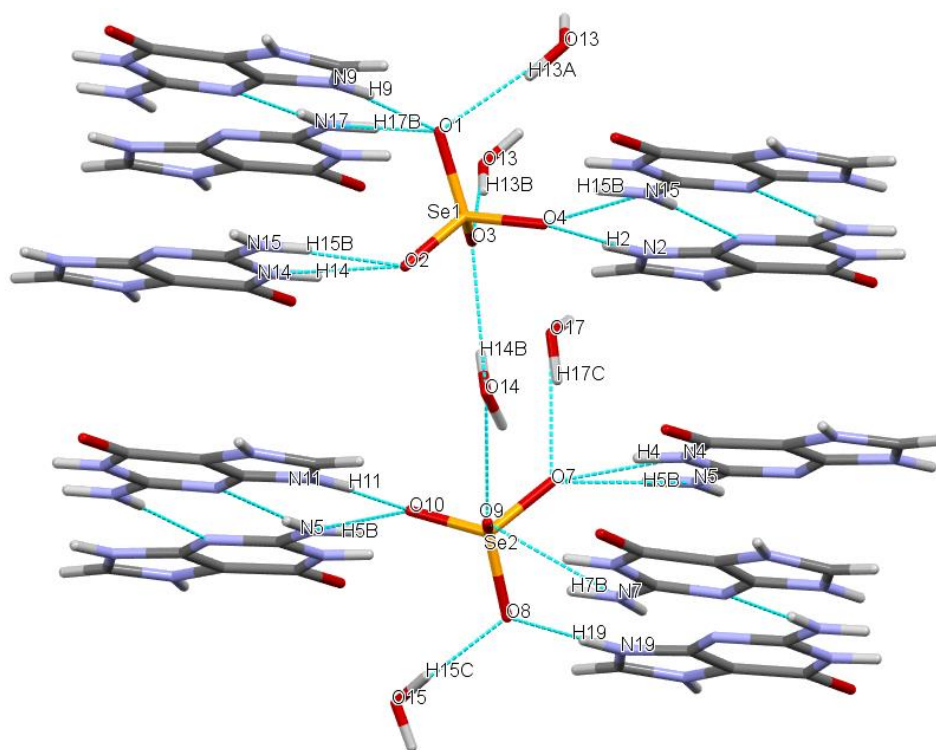


Figure III.20 : Environnement de l'anion de sélénate SeO_4^{2-} dans le composé ADPS.

VIII.3. Environnement de la molécule d'eau

La construction de l'édifice cristallin est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérées cation–anion, cation–molécules d'eau, anion–molécules d'eau et molécules d'eau–molécules d'eau.

Les molécules d'eau, dans cette structure, servent de ponts entre les différentes couches cations-anions, en établissant des liaisons hydrogène de type O—H \cdots O, assurent ainsi la jonction des ces

couches, à l'exception de deux liaisons hydrogène de type N—H...O : N6—H6...O15 et N16—H16...O13 qui sont liée aux cations guaninium (Figure III.21).

L'oxygène O15 agit une fois comme accepteur et une fois comme donneur.

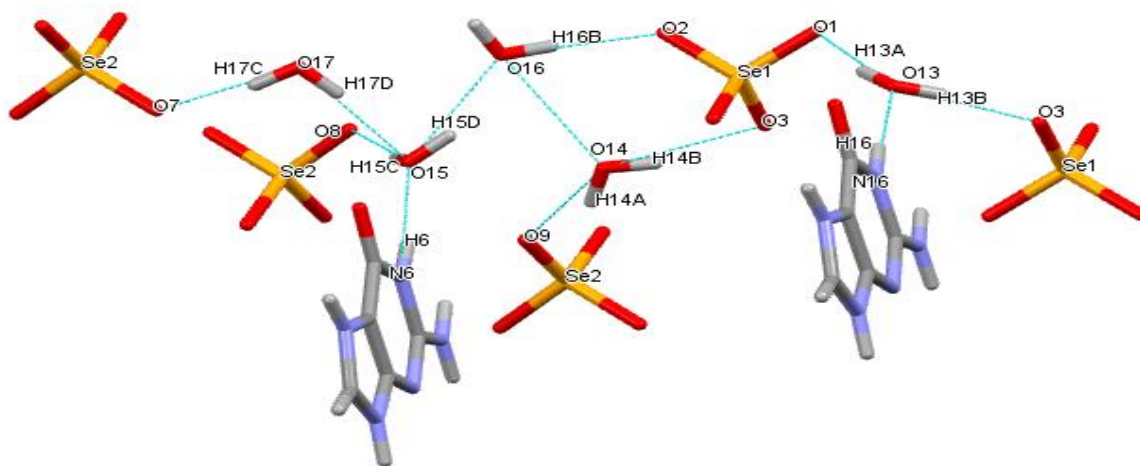


Figure III.21 : Environnement de la molécule d'eau dans le composé ADPS.

IX. Graphes et Motifs des liaisons hydrogènes du composé ADPS

La cohésion dans l'arrangement atomique du composé ADPS est assurée par l'existence de vingt-trois liaisons hydrogène différentes (*a, b, c, d, e, f, g, h, i, n j, k, l, m, n, o, p, q, r, t, u, v, w*), huit liaisons hydrogène fortes (O—H...O), quinze liaisons modérées (N—H...O). Pour étudier la corrélation de ces liaisons, on a utilisé la théorie des graphes de Bernstein.

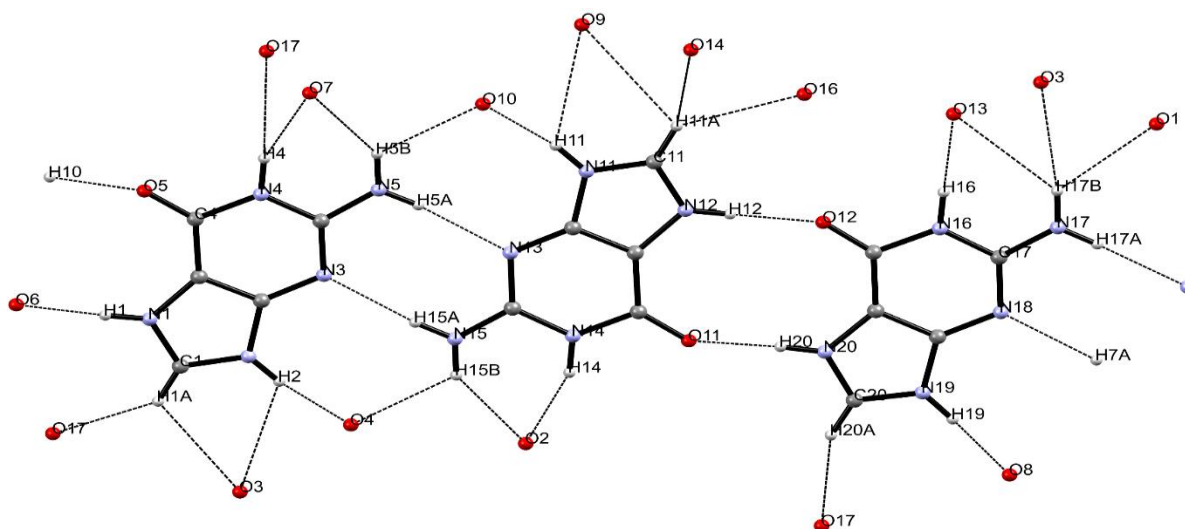


Figure III.22 : Différentes configurations des liaisons hydrogène observées dans le composé ADPS.

IX.1. Liaisons hydrogènes de type N—H...O

Des graphes binaires sont formés par les cations liés entre eux via des liaisons hydrogène, une (*t*) via l'atome du groupe imino N20 et une (*l*) via l'atome d' amino N12, formant un cycle $R^2_2(10)$ de dix motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs, le même graphe binaire est formé entre les deux liaisons (*k*) et (*q*) via l'atome d' amino N1 et N10 successif. La liaison (*u*) via l'atome du groupe imino N15 et une (*v*) via l'atome d' amino N5, formant un cycle $R^2_2(8)$ de huit motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure III.23).

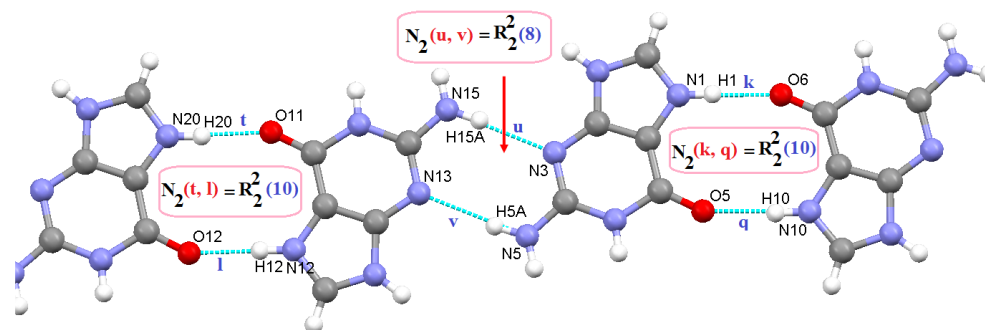


Figure III.23 : Cycle $R^2_2(8)$ formés par les liaisons (*t, l*); (*u, v*) et (*k, q*).

IX.2. Liaisons hydrogènes de type O—H...O

Un graphe binaire et un autre ternaire sont formé par la combinaison entre les liaisons hydrogènes de type O—H...O : (*a*), (*e*) et (*w*) conduisant un cycle $R^6_6(16)$ de seize motifs, mettant en jeu six donneurs et six accepteurs. Les liaisons (*d*) et (*c*) conduisant un cycle $R^4_4(12)$ de douze motifs, mettant en jeu quatre donneurs et quatre accepteurs (Figure III.24).

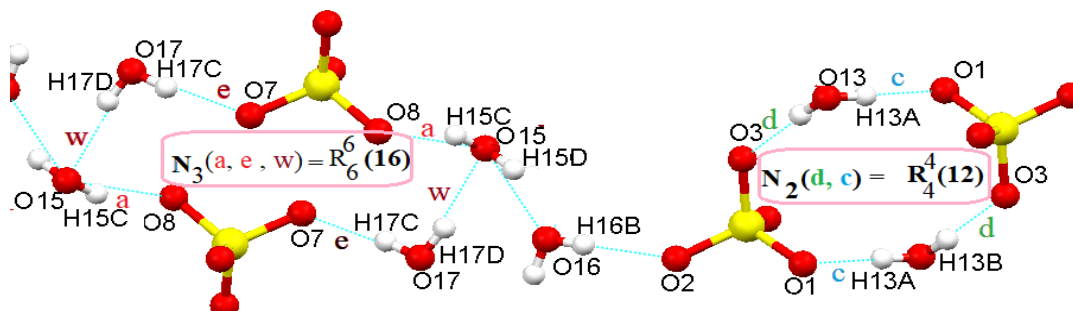


Figure III.24: Cycle $R^6_6(16)$ formé par les liaisons (*a*), (*e*) et (*w*) et $R^4_4(12)$ formé par les liaisons (*d*) et (*c*).

La combinaison entre deux liaisons (*b*, *w*) et quatre liaisons (*a*, *b*, *d*, *i*) forme des chaînes finie $D_2^2(5)$, $D_3^4(11)$ de cinq et onze motifs, successif (Figure III.25).

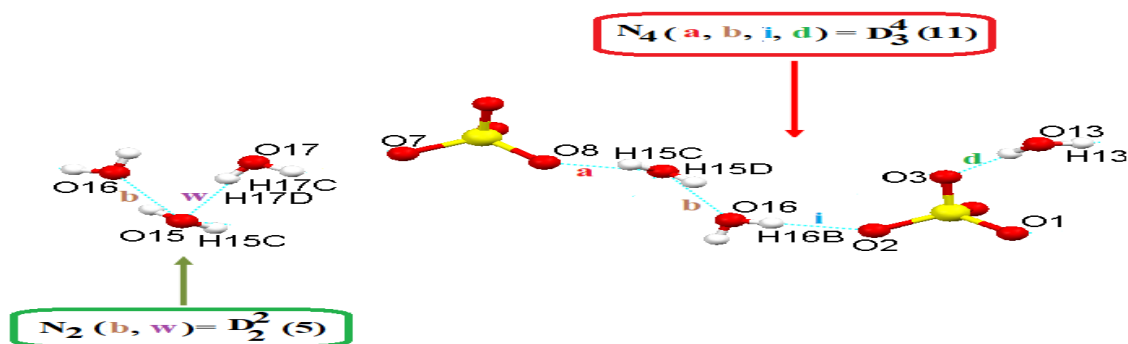


Figure III.25 : Chaines finies $D_2^2(5)$ formés par les liaisons (*b*) et (*w*) et $D_3^4(11)$ formés par les liaisons (*a*), (*b*), (*i*) et (*d*).

L'interconnexion entre ces différents graphes signifie que ces motifs moléculaires ou se lient entre eux d'une manière spécifique, cela crée des clusters, c'est-à-dire des groupes de ces motifs moléculaires interconnectés qui se forment dans la structure du composé étudié. Ces clusters peuvent jouer un rôle important dans les propriétés et le comportement chimique du composé ADPS, car les interactions entre les motifs moléculaires peuvent influencer diverses propriétés chimiques et physiques (Figure III.26).

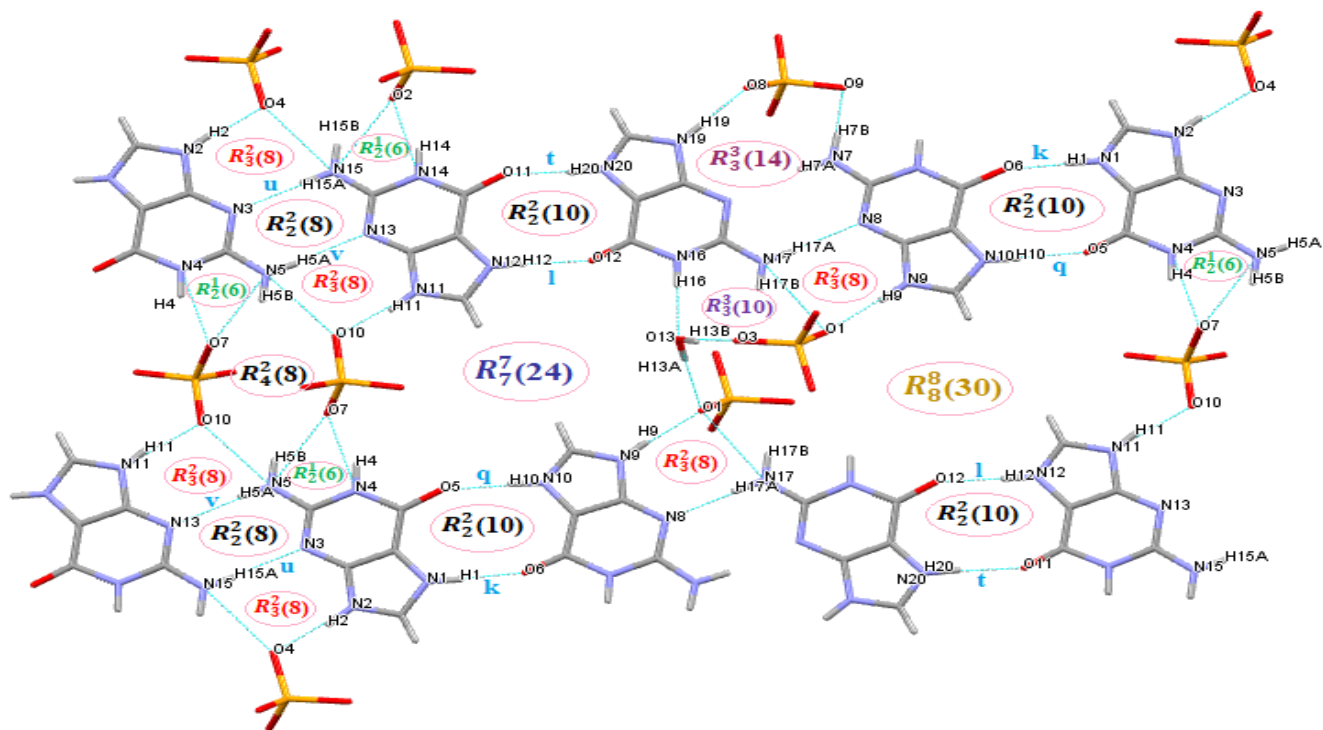


Figure III.26 : L'interconnexion entre les différents graphes dans le composé ADPS.

X. Analyse de la surface Hirshfeld

Le logiciel *Crystal Explorer 17* a été utilisé pour analyser la surface Hirshfeld du composé ADPS. La surface en 3D cartographiée en fonction de d_{norm} dans l'intervalle de 0.742 ua (rouge) à 1.530 ua (bleu) est présentée dans la Figure III.27. Si les interactions intermoléculaires entre les atomes sont rapprochées à la somme totale des rayons de Van der Waals, un point rouge est visible sur la surface. Lorsque la surface est éloignée de la somme des rayons de Van der Waals, elle apparaît en bleu, et lorsqu'elle est proche de cette somme, elle apparaît en blanc.

La Figure III.27(a) montre la surface de d_{norm} . Les tâches rouges apparaissent car les liaisons hydrogène rapprochent les atomes. Comme on peut le voir ici, les liaisons hydrogène ont été efficaces dans la structure. En fonction de l'existence de triangles rouges et bleus voisins, le Shape index, un outil pour visualiser les interactions d'empilement, est présenté dans la Figure III.27(b), tandis que la Figure III.27(c) affiche le Curvedness du composé mentionné.

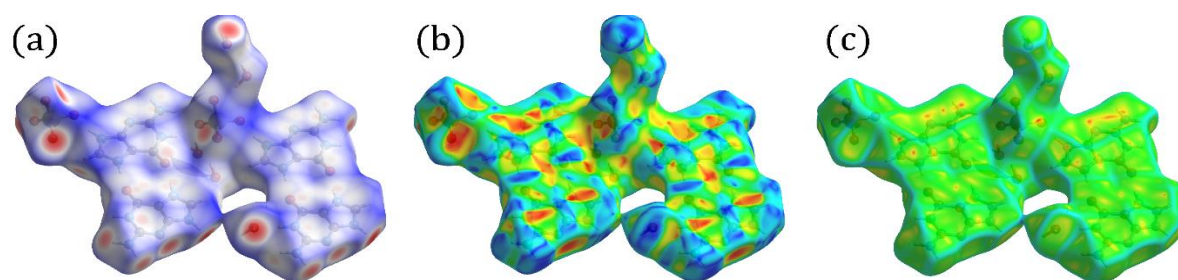


Figure III.27 : (a) la surface de d_{norm} , (b) Shape index et (c) Curvedness du composé ADPS.

La présence de triangles rouges et bleus saillants dans shape index confirme la présence d'interactions π - π faibles.

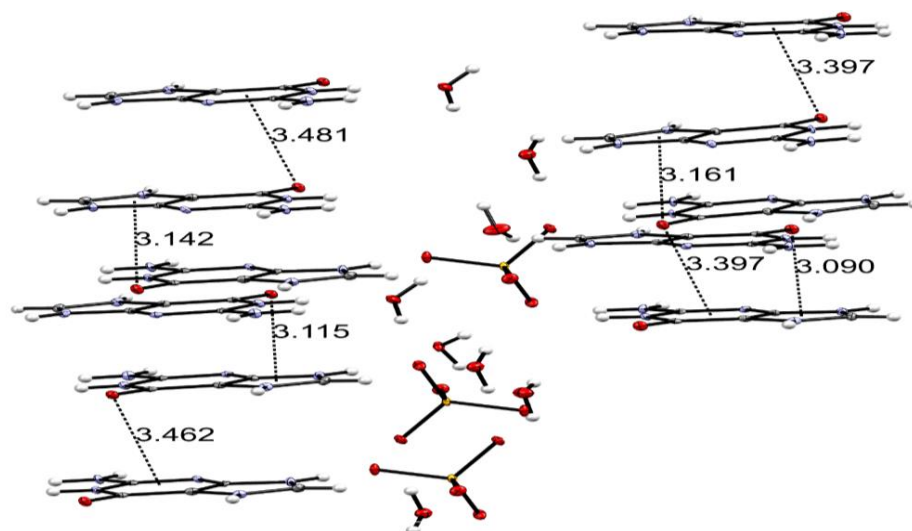


Figure III.28 : Les interactions π - π dans ADPS.

X.1. Présentation de la Surfaces de Hirshfeld

L'analyse de la surface Hirshfeld entourant le composé *ADPS* permet de mettre en évidence les contacts entre les molécules de l'unité asymétrique situées sous la surface et les molécules avoisinantes. De plus, elle révèle les interactions entre les différentes entités anioniques et cationiques avec leurs environnements moléculaires respectifs.

Cette analyse offre ainsi une visualisation détaillée des interactions moléculaires et des contacts spécifiques au sein du cristal *ADPS*, ce qui est crucial pour comprendre la structure et les propriétés du composé.

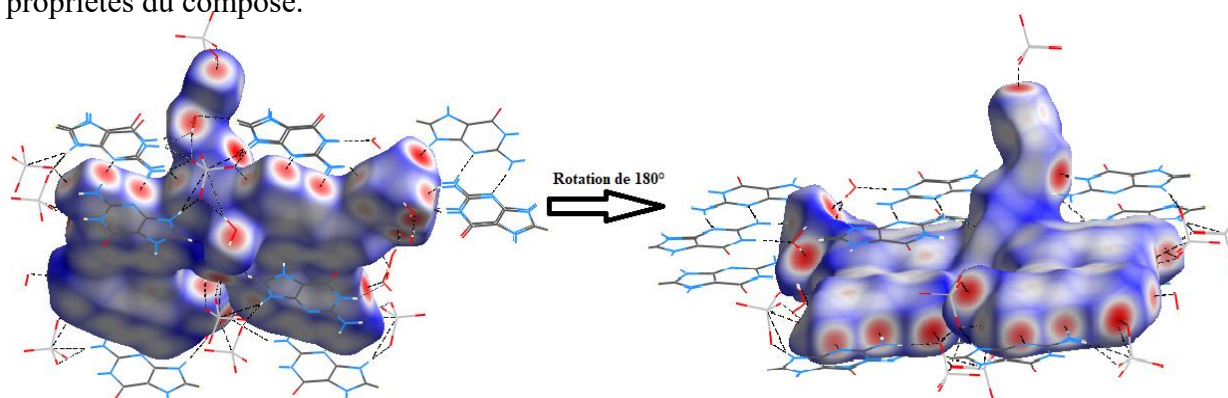


Figure III.29 : Environnement moléculaire de la SH englobant le composé *ADPS*.

Les molécules représentant l'environnement moléculaire entourant la surface Hirshfeld, construite autour des entités anioniques et cationiques du cristal *ADPS*, sont illustrées dans la Figure III.29. Cette figure met également en évidence l'existence de différents types de contacts, tels que les contacts cations- cations, anions-anions, cations-anions, cations-molécules d'eau et anions-molécules d'eau.

Dans le cristal étudié, les molécules sont reliées par des liaisons hydrogène $O-H\cdots O$, $N-H\cdots O$, et $C-H\cdots O$, formant ainsi un réseau supramoléculaire tridimensionnel.

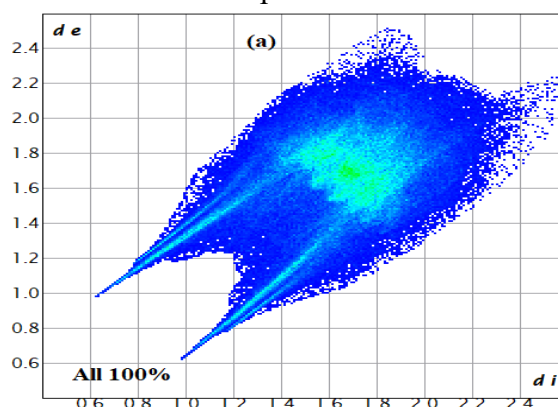


Figure III.30: Empreinte 2D de la surface Hirshfeld entourant *ADPS*, illustrant les couples (d_i, d_e) de tous les contacts interatomiques.

La structure est stabilisée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires fortes, confirmé par une analyse de la surface Hirshfeld des interactions intermoléculaires enregistrées. Pour l'ADPS, les deux interactions principales sont $H\cdots O/O\cdots H$ (36.5 %) et $H\cdots H$ (23.7 %).

X.1.1. Contacts de type $O\cdots H/H\cdots O$

Représentant la majorité, soit 36,5 % de l'ensemble des contacts intermoléculaires présents dans la structure cristalline de l'ADPS, les contacts les plus proches $O\cdots H/H\cdots O$ sont localisés à l'extrémité de la zone de points en forme de griffes symétriques. La griffe supérieure de cette représentation graphique est attribuée aux donneurs d'hydrogène, tandis que la griffe située au niveau de la partie inférieure du graphique correspond aux accepteurs d'hydrogène. La présence de ces longues pointes qui sont caractéristiques des liaisons hydrogènes fortes et qui présentent les plus courts contacts à 1.85 Å, associée aux interactions anion-molécule d'eau $O13-H13B\cdots O3$ (Figure III.31).

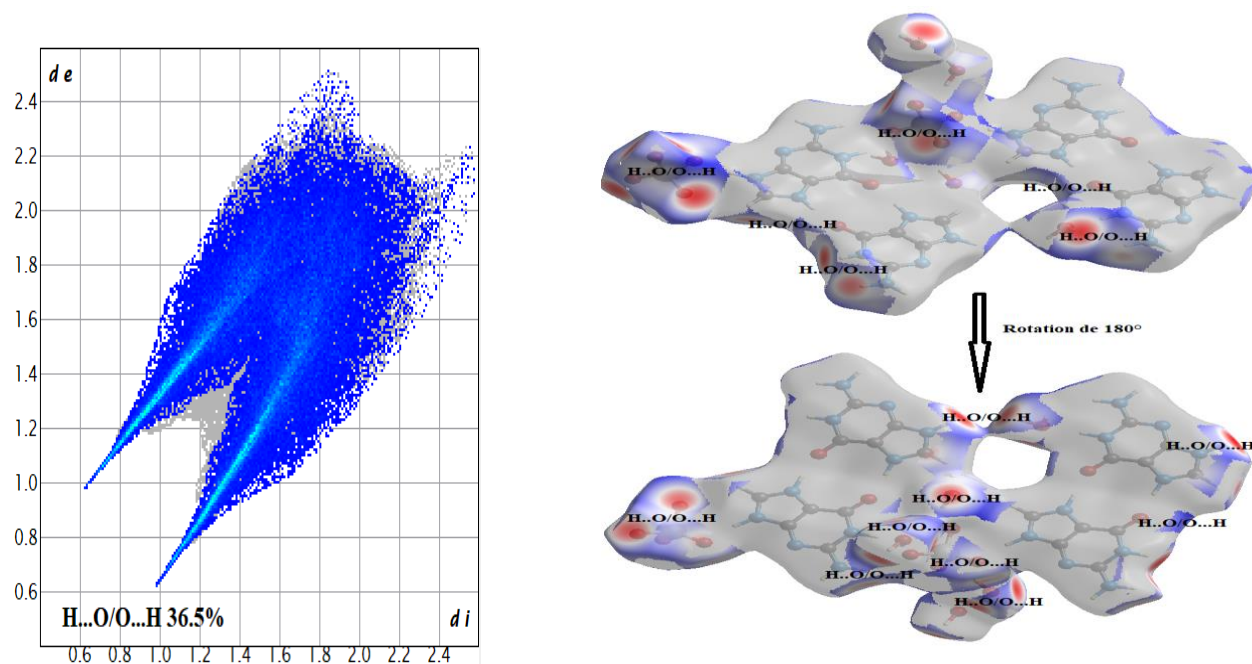


Figure III.31 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $O\cdots H/H\cdots O$.

X.1.2. Contacts de type $H\cdots H$

Ce sont les deuxièmes contributeurs les plus importants à la Surface de Hirshfeld après les contacts $H\cdots O/O\cdots H$, avec un pourcentage de 23.7 % à la totalité de la SH (Figure III.32). Ils sont représentés avec un amas de points accumulés au niveau de la diagonale du graphique d_e/d_i . Outre, le diagramme des empreintes digitales du composé ADPS indique la présence des contacts les plus courts $H\cdots H$ (environ 3.70 Å). Ces contacts sont attribués aux interactions de type $O15-H15C\cdots H19-N19$, résultant de l'hydrogène de la molécule d'eau et de l'hydrogène du groupe

amino. De manière réciproque, l'interaction N19—H19···H15C—O15 est également mise en évidence dans les empreintes 2D, avec des distances respectives $d_i = 1,20 \text{ \AA}$, $d_e = 0,83 \text{ \AA}$ et $d_i = 0,82 \text{ \AA}$, $d_e = 1,21 \text{ \AA}$. Ces résultats soulignent l'existence de liaisons hydrogène spécifiques, contribuant ainsi à la compréhension détaillée des interactions intermoléculaires dans la structure du composé ADPS.

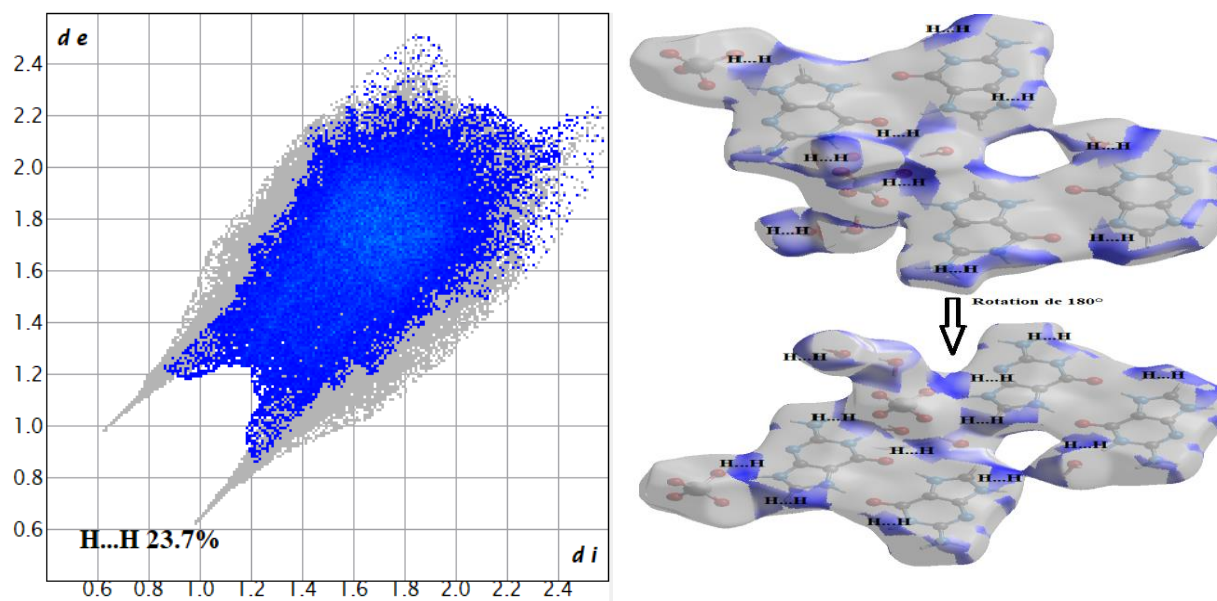


Figure III.32 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts H...H.

X.1.3. Contacts de type N···H/H···N

Dans la Figure III.33, les contacts N···H/H···N attribués aux interactions N—H···N, apparaissent comme deux pics fins pointus. Ils présentent une contribution couvrante 13.8 % à la totalité de la surface de Hirshfeld.

La présence de ces longues pointes qui sont caractéristiques des liaisons hydrogènes entre l'atome d'azote du groupe imino et l'atome d'azote d'amino, associée aux interactions cation-cation ($[N15—H15A \cdots N3] = 2.98 \text{ \AA}$ et $[N7—H7A \cdots N18] = 3.10 \text{ \AA}$).

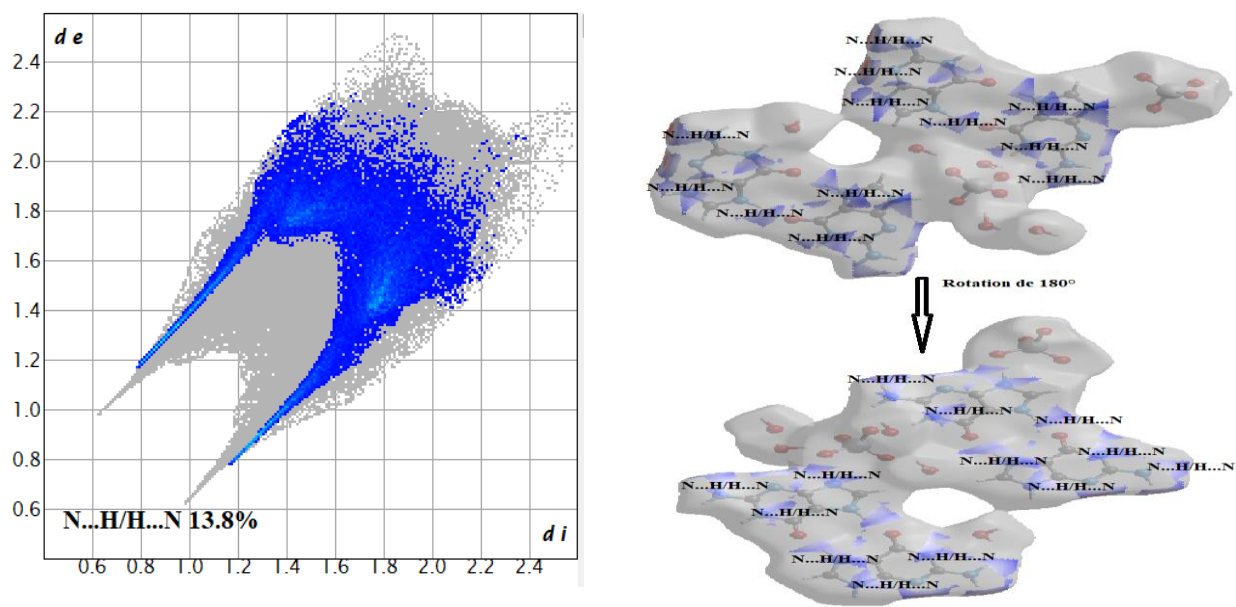


Figure III.33 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $N...H/H...N$.

X.1.4. Contacts de type $C...N/N...C$

L'empreinte digitale dépeinte à la Figure III.34 représente la distribution des paires (d_i , d_e) résultant des contacts $C...N/N...C$ qui contribuent avec 6.9 % à la SH construite autour l'unité cationique. Ils apparaissent comme une pointe symétrique avec des valeurs minimales de $d_i + d_e$ à 3,15 Å.

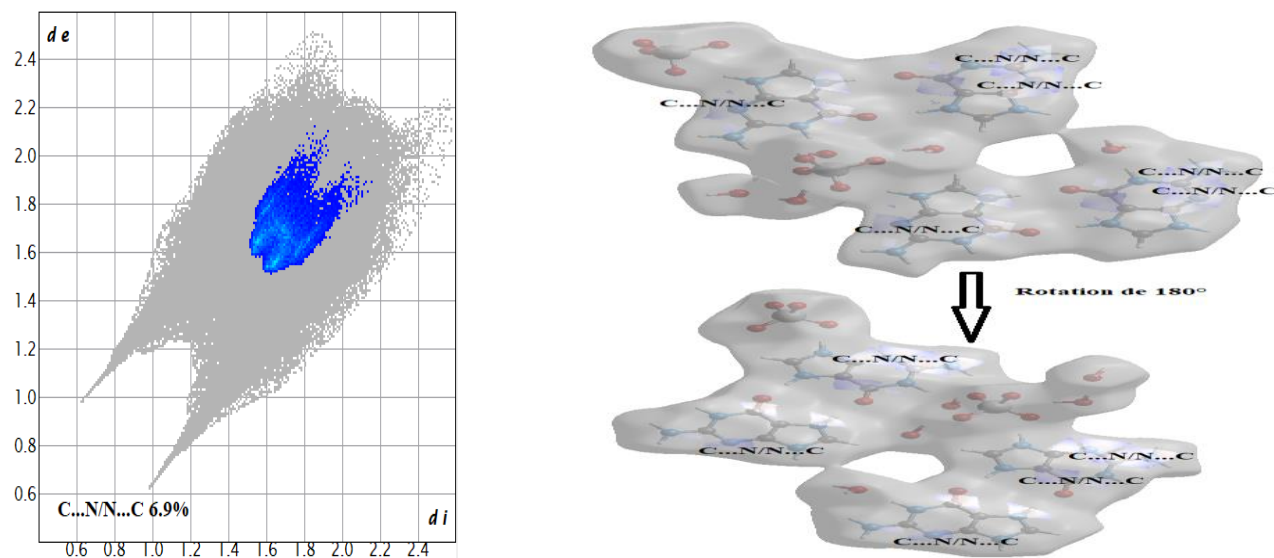


Figure III.34 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $C...N/N...C$.

X.1.5. Contacts de type $C\cdots H/H\cdots C$

Les contacts $C\cdots H$ et $H\cdots C$ contribuent à la surface totale autour du composé à transfert de protons ADPS et représentant 6.8% de la totalité des contacts interatomiques au sein de sa structure cristalline. Ces contacts se manifestent visuellement dans les cartes d'empreintes digitales sous la forme de deux ailes symétriques, situées de part et d'autre de la diagonale. La représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone appartenant seulement aux cations.

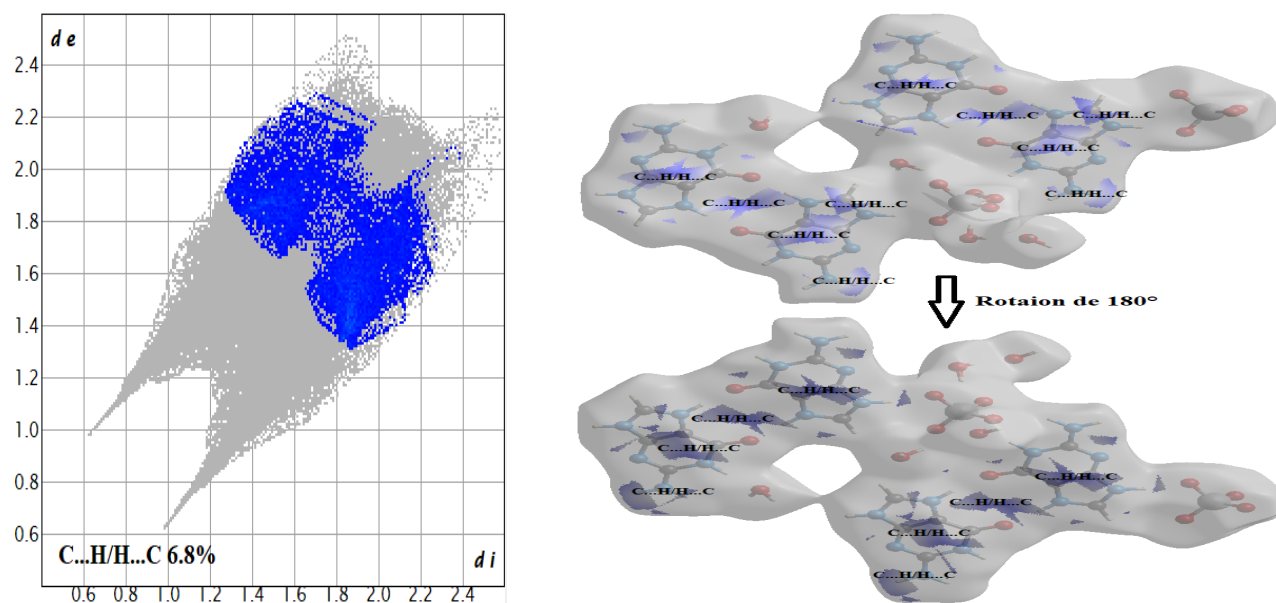


Figure III.35 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $C\cdots H/H\cdots C$.

X.1.6. Contacts de type $C\cdots O/O\cdots C$

Les contacts entre les atomes de carbone et/ou d'oxygène $C\cdots O$ et $O\cdots C$ apparaissent comme une pointe symétrique : en haut à gauche $d_e > d_i$ pour le contact $O\cdots C$, et en bas à droite $d_e < d_i$, pour le contact $C\cdots O$, et caractéristiques de ces contacts qui participent aux interactions intermoléculaires entourant le composé à transfert de protons avec une contribution de 6.1% (Figure III.36).

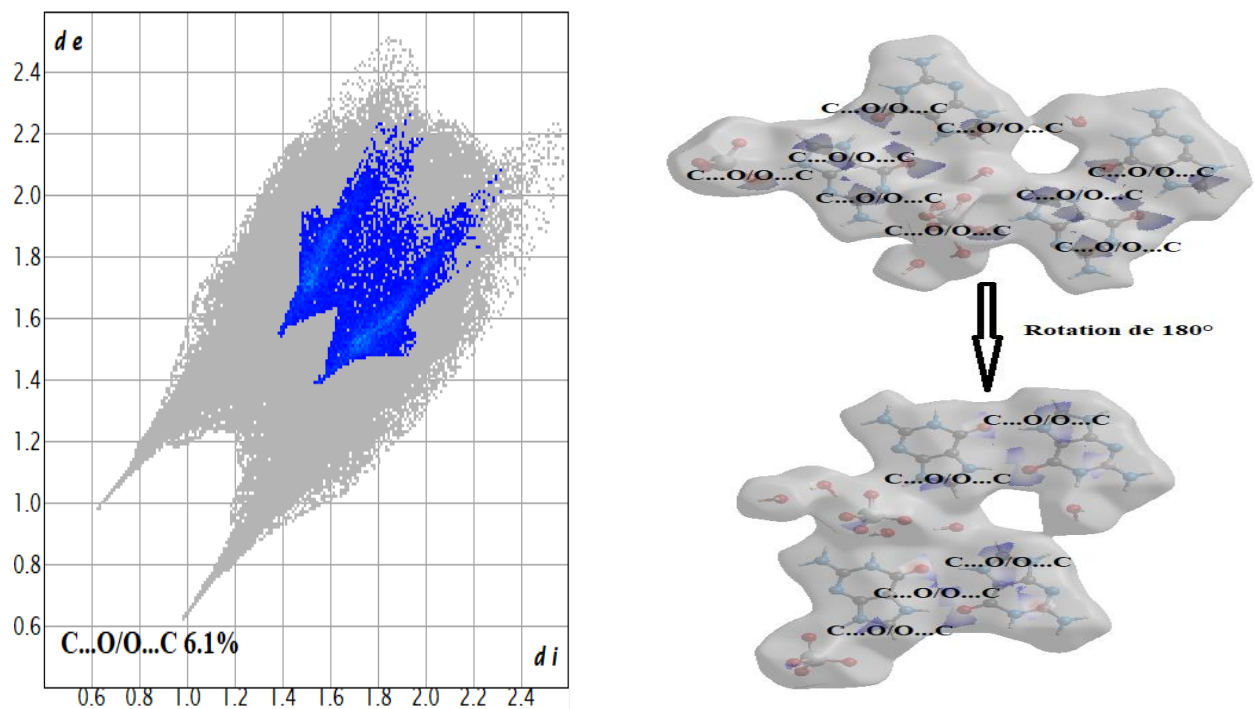


Figure III.36 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts C...O/O...C.

X.1.7. Contacts de type N...O/O...N

La Figure III.37 exhibe le graphique répertoriant les contacts entre les atomes d'azote et/ou d'oxygène délimitant la SH construite autour ADPS.

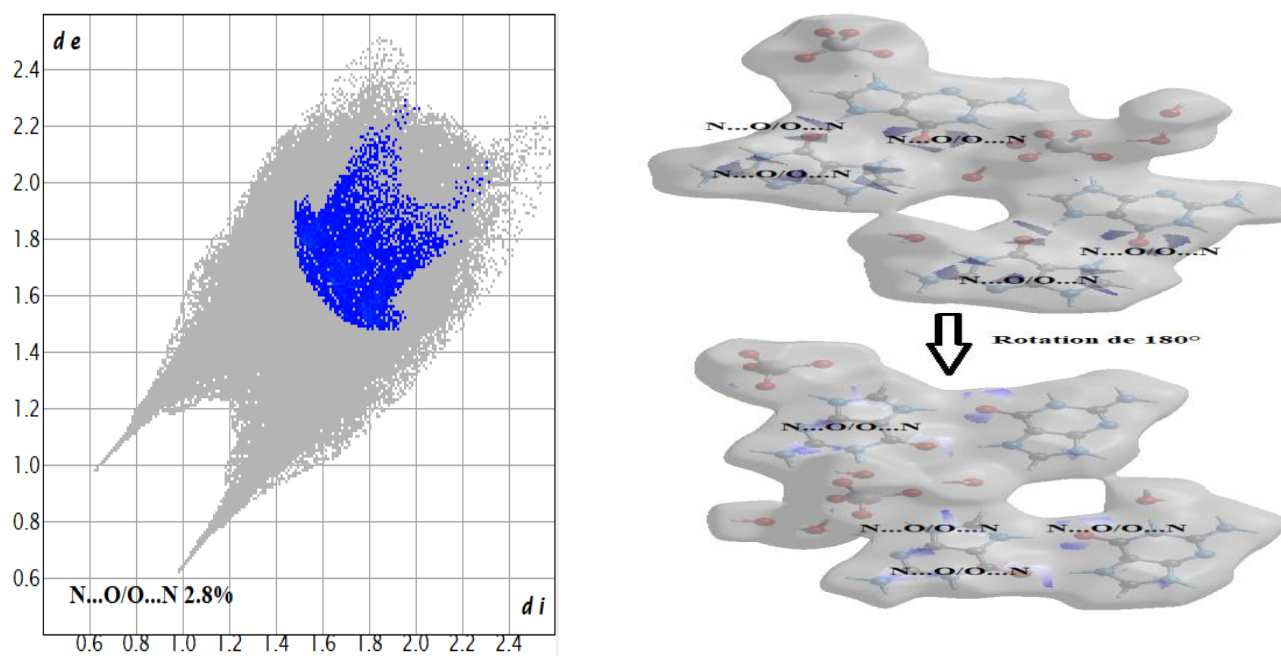


Figure III.37 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts N...O/O...N.

Ce graphique (La Figure III.37) présente une surface courbée symétrique ressemble à une vis et caractéristiques de ces contacts qui participent aux interactions intermoléculaires entourant le composé à transfert de protons avec une contribution de 2.8%.

X.1.8. Contacts de type $O\cdots O$, $C\cdots C$, et $N\cdots N$

Les contacts de type $O\cdots O$, $C\cdots C$, et $N\cdots N$ ont une faible signification, car ils sont dérivés d'interactions moins importantes avec des petites contributions à la totalité des interactions intermoléculaires observées. En effet, La distribution des points issus de la relation entre d_i , d_e et résultant des contacts $O\cdots O$, $C\cdots C$, et $N\cdots N$ représente 1.9%, 1.3% et 1.2% respectivement.

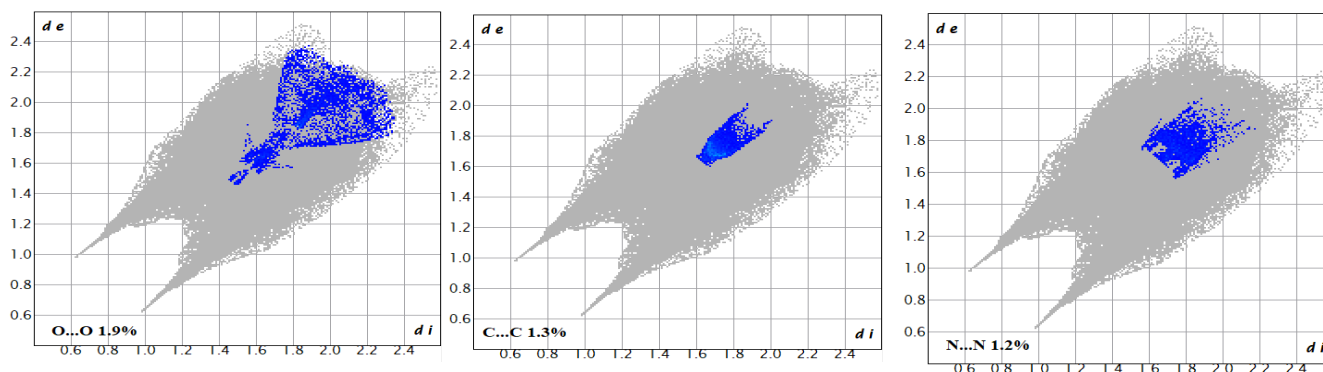


Figure III.38 : Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts $O\cdots O$, $C\cdots C$, et $N\cdots N$.

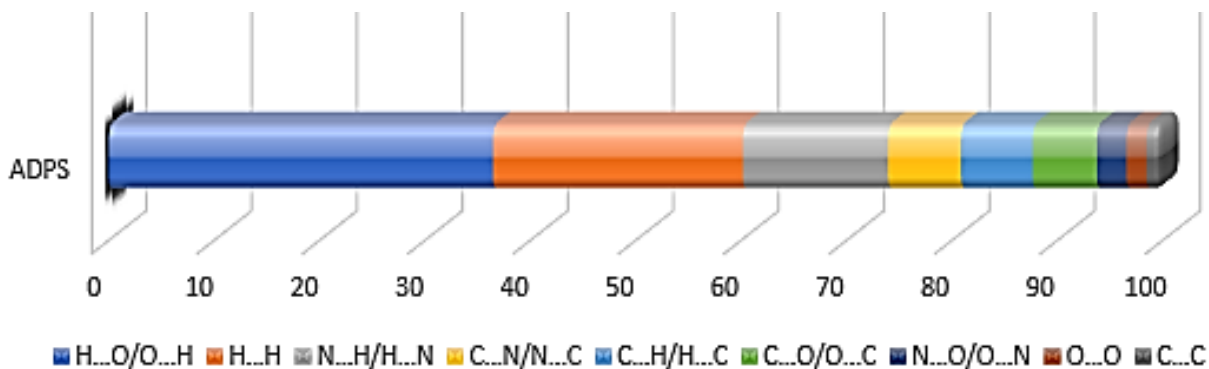


Figure III.39 : La répartition du pourcentage des contacts intermoléculaires du composé ADPS.

X.2. Représentation d_e et d_i de la SH autour des différentes entités du composé ADPS

X.2.1. Autour les cations Guaninium

La Figure III.40 représente l'environnement moléculaire autour de l'entité cationique du composé ADPS avec les représentations d_e et d_i de la SH. Ces modes de représentation résument les principales interactions intermoléculaires à l'extérieur et à l'intérieur de la SH. La position des taches rouges présentes sur les SH indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène.

En revanche, la *SH* établie à partir de la fonction d_e et d_i autour des cations organiques montre la présence des plusieurs taches orange/rouge, mais aussi la présence d'autres contacts moins existants :

- ✚ **Tache orange/rouge** : Cette tache indique probablement une interaction forte ou significative de type N—H...O et N—H...N entre cation-cation, cation-anion et cation - molécule d'eau . La couleur peut être utilisée pour indiquer la force ou la densité de l'interaction.
- ✚ **Autres contacts moins importants** : Il semble y avoir d'autres contacts moins importants, ce qui peut signifier des interactions plus faibles ou moins fréquentes. Ces contacts peuvent être liés à d'autres types d'interactions, peut-être de moindre intensité (C...N, C...O et C...H).

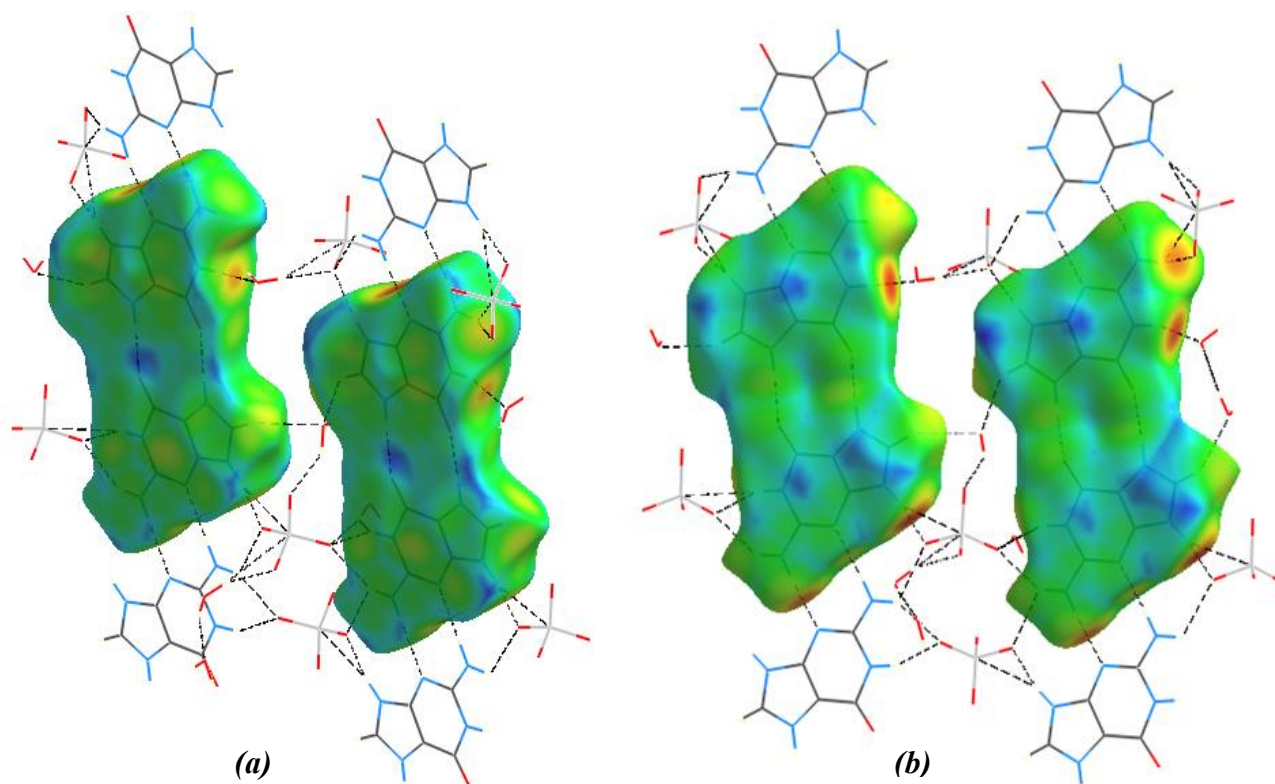


Figure III.40 : Mode de représentation : (a) d_e et (b) d_i de la *SH* visualisant l'environnement du cation Guaninium.

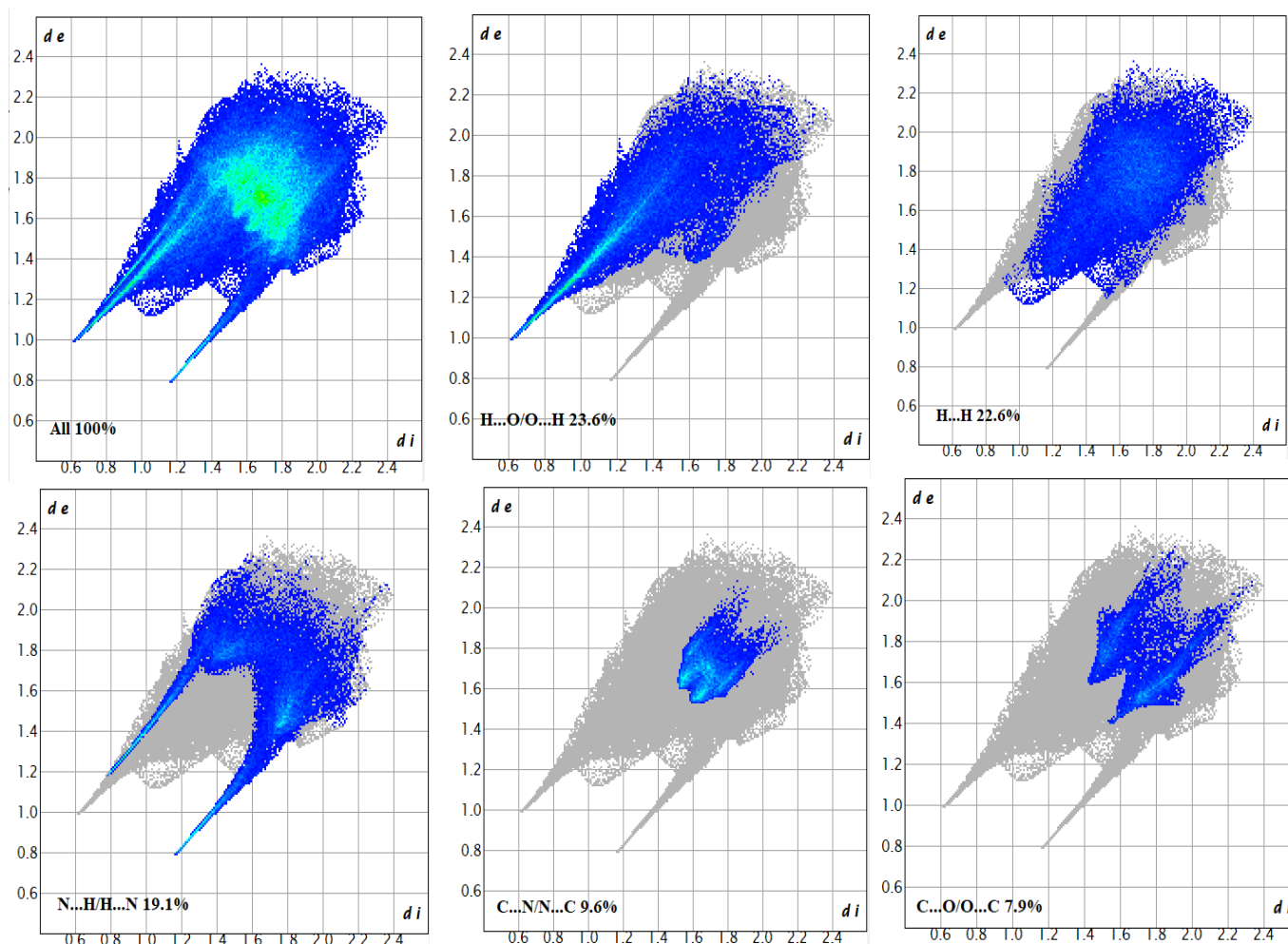
La Figure III.41 présente le graphique 2D de l'ensemble des contacts contribuant à la surface de Hirshfeld englobant le cation. Ce type de représentation graphique est souvent utilisé dans l'analyse de la surface de Hirshfeld pour visualiser les contacts intermoléculaires.

Dans ce contexte, le graphique 2D peut montrer les différentes interactions entre le cation et les molécules environnantes. Les différentes zones colorées ou motifs sur le graphique représentent

probablement des types spécifiques d'interactions, comme les contacts de van der Waals, les liaisons hydrogène, etc.

En plus, les contributions des contacts : En examinant le graphique 2D, vous pouvez identifier visuellement les contributions des différents types de contacts à la surface de Hirshfeld. Cela permet de comprendre comment les molécules interagissent entre elles et quelle est la nature de ces interactions.

Les empreintes digitales présentées dans la Figure III.41 définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la *SH* totale dominée par les contacts O...H/H...O résultant de l'union des hydrogènes et des oxygènes situés à l'intérieur de la *SH* et situés à son extérieur avec une contribution de 23.6%, suivie des contacts H...H et N...H/H...N, avec un taux de participation de 22.6% et 19.1%, respectivement.



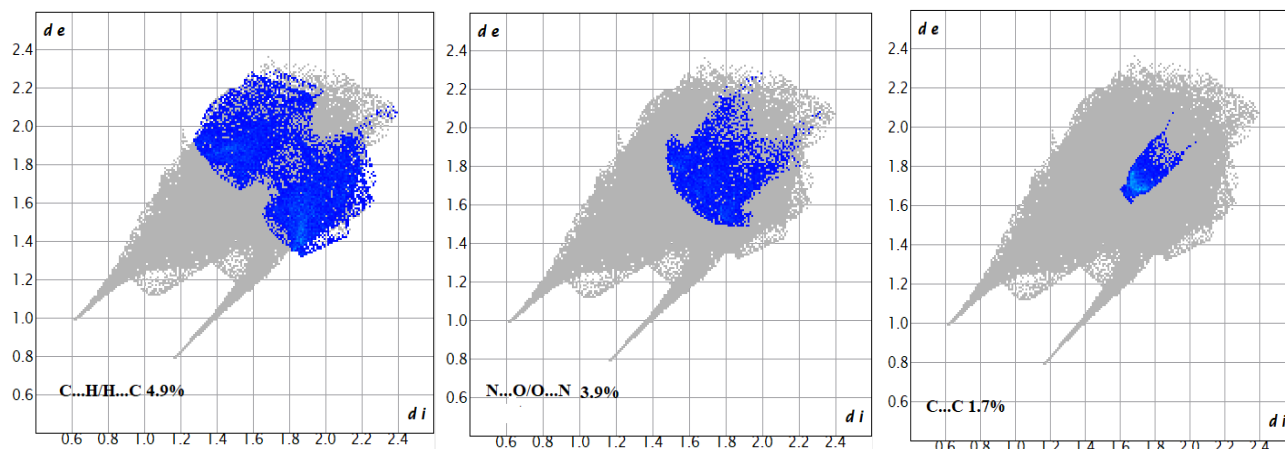


Figure III.41: Diagramme 2D représentant les points (d_i , d_e) des contacts interatomiques contribuant à la surface Hirshfeld englobant les cations Guaninium du composé ADPS.

X.2.2. Autour des anions Sélénate

La représentation d_e et d_i de la SH construite autour de l'entité anionique a mis en évidence neuf (09) taches orange sur chacun des deux anions, agissant O1, O2, O3 et O4 de premier anion sélénate, et O7, O8, O9 et O10 du deuxième anion sélénate. Six (06) de ces taches représentent des contacts de type N—O...H, issues des oxygènes, se trouvant à l'intérieur de la surface et des hydrogènes appartenant à six (06) cations guaninium se trouvant à l'extérieur de la surface. Trois (03) contacts de type O— H...H issues les oxygènes de l'anion occupant la surface avec des hydrogènes, se trouvant à l'extérieur de celle-ci.

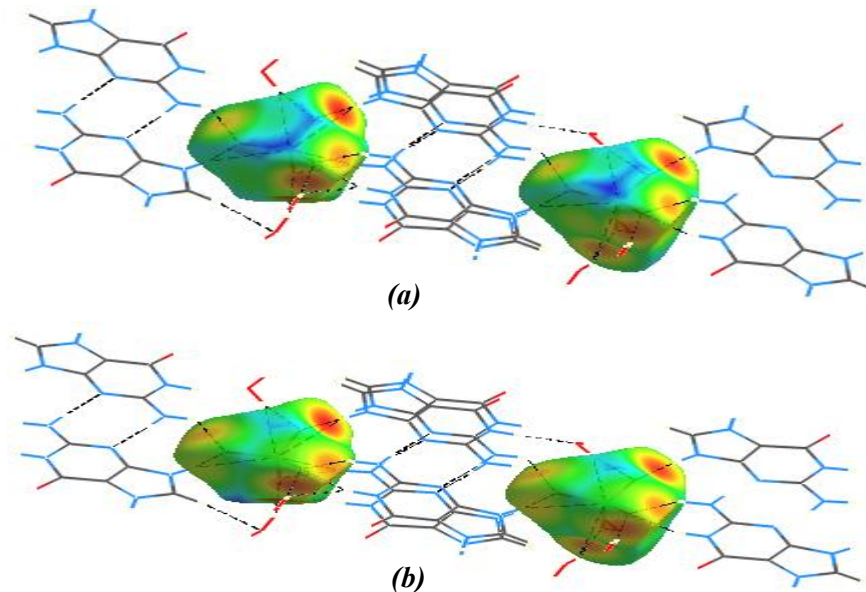


Figure III.42 : Mode de représentation : (a) d_e et (b) d_i de la SH visualisant l'environnement de l'anion sélénate.

Les anions sont fortement impliqués dans des contacts de type O...H, comprenant des interactions anion-cation et anion-molécule d'eau. La contribution totale de ces contacts, soit

92,8%, souligne l'importance de ces interactions pour la structure ou les propriétés du composé étudié, indiquant une relation significative entre les oxygènes à l'intérieur de la surface de Hirshfeld et les hydrogènes à l'extérieur.

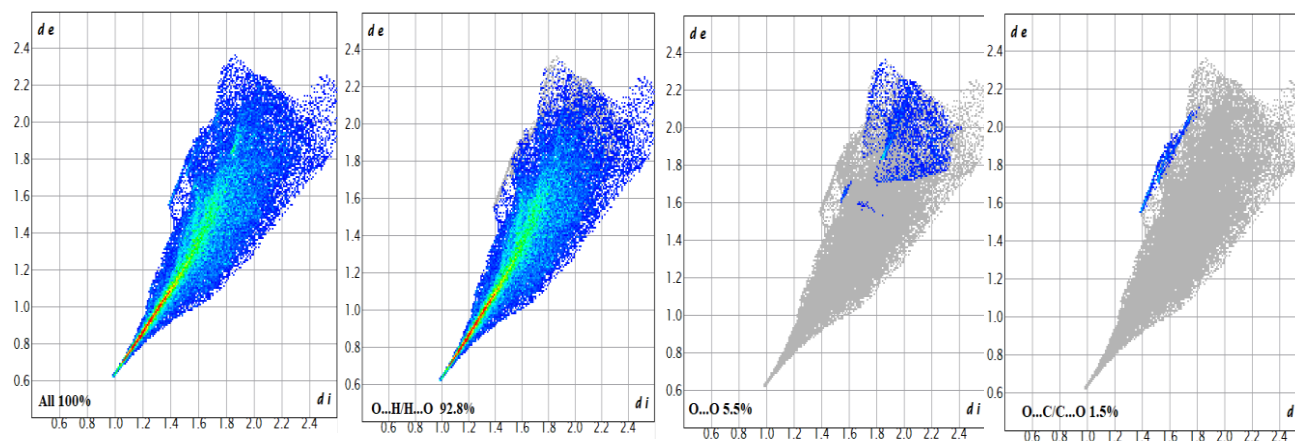


Figure III.43 : Diagramme 2D représentant les points (d_i , d_e) des contacts interatomiques contribuant à la surface Hirshfeld englobant les anions sélénate du composé ADPS.

XI. Calculs quantiques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Tous les calculs ont été effectués avec le package Gaussian 0.9 ²¹², notant que pour la construction de la molécule et la visualisation des orbitales moléculaires et autres propriétés, nous avons utilisé le programme GaussView 6.0²¹³ à partir de la géométrie initiale (molécule obtenue à partir de données DRX). La méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée avec la fonctionnelle B3LYP (la fonction d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation Lee–Yang–Parr) ^{214_215} en adoptant la base 6-31G.

XI.1. Structure optimisée

La structure optimisée de l'ADPS est illustrée à la Figure III.44. Les longueurs des liaisons, les angles et angles dièdres rapportés dans les tableaux 4, 5 et 6 montrent en général un bon accord

²¹² M. Millam; M. Klene; C. Adamo; R. Cammi; J. W. Ochterski; R. L. Martin; K. Morokuma; O. Farkas; J. B. Foresman; D. J. Fox Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016.

²¹³ Sıdır, İ. Sıdır, Y. G. Kumalar, M. Taşal, E. Ab initio Hartree–Fock and density functional theory investigations on the conformational stability, molecular structure and vibrational spectra of 7-acetoxy-6-(2, 3-dibromopropyl)-4, 8-dimethylcoumarin molecule. Journal of Molecular Structure, 964, 2010, 134–151.

²¹⁴ A. D. Becke Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys., Volume 98 (1993), pp. 5648–5652.

²¹⁵ C. Lee; W. Yang; R. G. Parr Electron momentum density and x-ray structure factors of fcc-copper, Phys.Rev., Volume 37 (1988), pp. 785–789.

entre les paramètres géométriques expérimentaux et calculés, mais on note la présence d'un écart de 0.2% pour les distances atomiques et 0.9 % pour les angles.

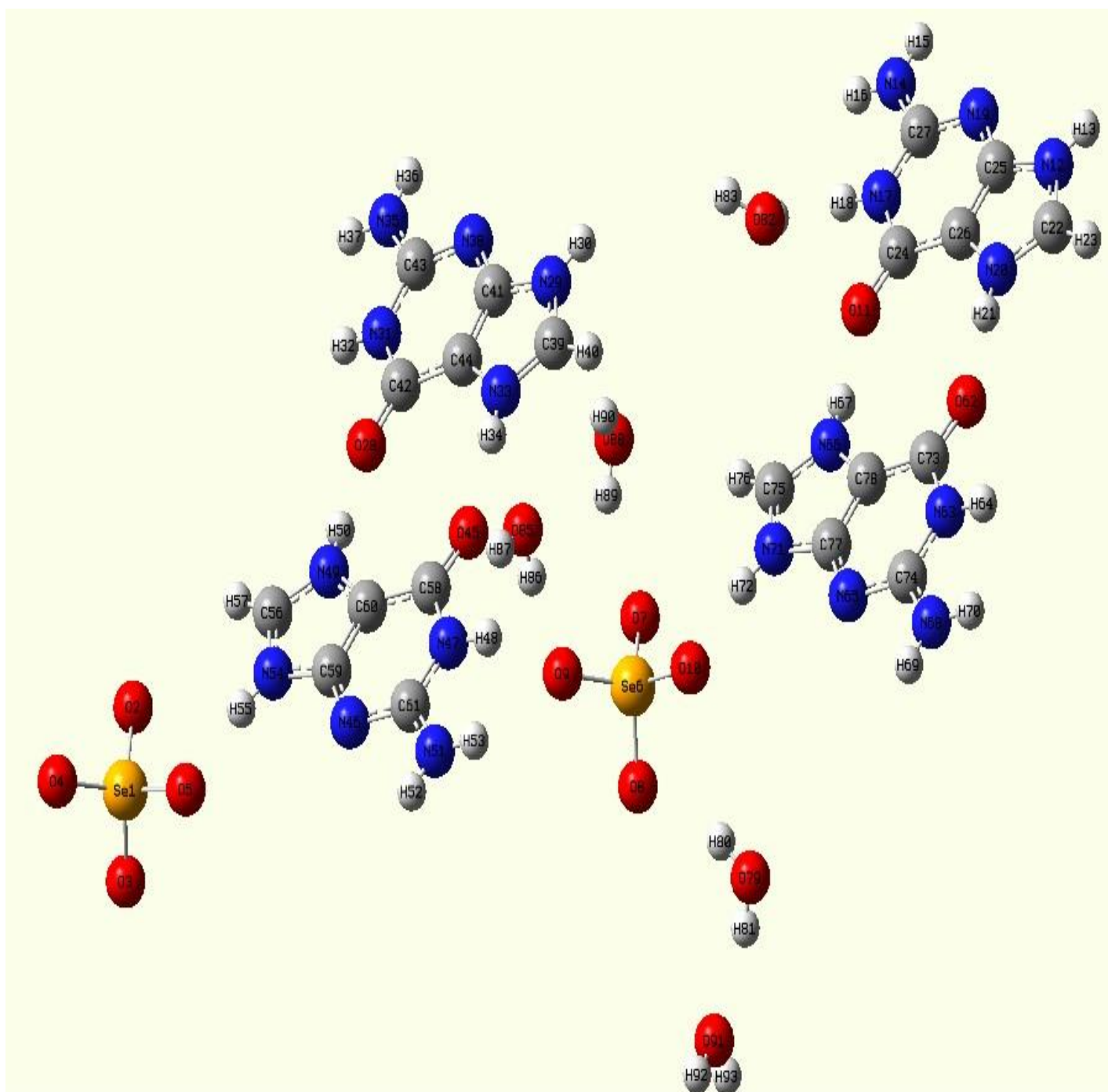


Figure III.44 : Structure moléculaire optimisée du ADPS.

Tableau III.5 : Longueurs des liaisons (Å) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé ADPS.

Liaison	DRX	DFT	Liaison	DRX	DFT
Se1—O3	1.634 (2)	1.634	N9—C8	1.382 (4)	1.383
Se1—O2	1.637 (2)	1.638	N9—H9	0.8800	0.880
Se1—O4	1.638 (2)	1.636	N5—C5	1.331 (4)	1.331
Se1—O1	1.646 (2)	1.640	N5—H5A	0.8800	0.881
Se2—O9	1.629 (2)	1.643	N5—H5B	0.8800	0.880
Se2—O10	1.639 (2)	1.698	N17—C17	1.334 (4)	1.335
Se2—O7	1.644 (2)	1.650	N17—H17A	0.8800	0.880
Se2—O8	1.650 (2)	1.648	N17—H17B	0.8800	0.880
O12—C16	1.235 (4)	1.239	N6—C7	1.375 (4)	1.373
O6—C6	1.236 (4)	1.230	N6—C6	1.391 (4)	1.390
O5—C4	1.228 (4)	1.229	N6—H6	0.8800	0.880
O11—C14	1.226 (4)	1.226	N11—C11	1.337 (4)	1.327
O15—H15C	0.8698	0.870	N11—C13	1.376 (4)	1.377
O15—H15D	0.8700	0.870	N11—H11	0.8800	0.880
O13—H13A	0.8700	0.871	N16—C17	1.371 (4)	1.372
O13—H13B	0.8704	0.871	N16—C16	1.395 (4)	1.395
O17—H17C	0.8700	0.870	N16—H16	0.8800	0.881
O17—H17D	0.8701	0.870	N10—C10	1.319 (4)	1.310
O14—H14A	0.8699	0.870	N10—C9	1.385 (4)	1.386
O14—H14B	0.8700	0.870	N10—H10	0.8800	0.881
N14—C15	1.374 (4)	1.374	N2—C1	1.339 (4)	1.338
N14—C14	1.390 (4)	1.392	N2—C2	1.373 (4)	1.374
N14—H14	0.8800	0.880	N2—H2	0.8800	0.880
N3—C5	1.330 (4)	1.329	N7—C7	1.333 (4)	1.332
N3—C2	1.344 (4)	1.344	N7—H7A	0.8800	0.880
N4—C5	1.376 (4)	1.377	N7—H7B	0.8800	0.879
N4—C4	1.393 (4)	1.393	N18—C17	1.331 (4)	1.331
N4—H4	0.8800	0.880	N18—C19	1.350 (4)	1.350
O16—H16A	0.8699	0.869	N20—C20	1.321 (4)	1.321
O16—H16B	0.8699	0.870	N20—C18	1.382 (4)	1.381
N19—C20	1.334 (4)	1.325	N20—H20	0.8800	0.880
N19—C19	1.370 (4)	1.371	N8—C7	1.328 (4)	1.327
N19—H19	0.8800	0.880	N8—C8	1.350 (4)	1.350
N1—C1	1.327 (4)	1.327	C14—C12	1.419 (4)	1.420
N1—C3	1.382 (4)	1.382	C10—H10A	0.9500	0.949
N1—H1	0.8800	0.881	C20—H20A	0.9500	0.951
N13—C15	1.337 (4)	1.336	C1—H1A	0.9500	0.950
N13—C13	1.340 (4)	1.340	C16—C18	1.411 (4)	1.411
N12—C11	1.334 (4)	1.333	C19—C18	1.375 (4)	1.350
N12—C12	1.392 (4)	1.392	C4—C3	1.420 (4)	1.419

N12—H12	0.8800	0.880	C8—C9	1.365 (4)	1.362
N15—C15	1.324 (4)	1.323	C2—C3	1.376 (4)	1.376
N15—H15A	0.8800	0.880	C11—H11A	0.9500	0.951
N15—H15B	0.8800	0.880	C6—C9	1.416 (4)	1.418
N9—C10	1.339 (4)	1.340	C13—C12	1.380 (4)	1.379

Tableau III.6 : Angles (°) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé ADPS.

Angle	DRX	DFT	Angle	DRX	DFT
O3—Se1—O2	109.77 (10)	109.32	C20—N20—C18	107.7 (3)	107.7
O3—Se1—O4	108.21 (11)	108.0	C20—N20—H20	126.2	126.1
O2—Se1—O4	110.27 (11)	109.5	C18—N20—H20	126.2	126.2
O3—Se1—O1	109.35 (11)	109.7	C7—N8—C8	112.6 (3)	112.5
O2—Se1—O1	109.70 (11)	109.6	O11—C14—N14	120.9 (3)	121
O4—Se1—O1	109.51 (11)	110.2	O11—C14—C12	129.2 (3)	129.1
O9—Se2—O10	109.34 (11)	109.3	N14—C14—C12	110.0 (3)	110
O9—Se2—O7	110.16 (11)	110.1	N10—C10—N9	110.2 (3)	110.1
O10—Se2—O7	109.87 (11)	109.8	N10—C10—H10A	124.9	125
O9—Se2—O8	109.00 (11)	109.0	N9—C10—H10A	124.9	125
O10—Se2—O8	110.22 (11)	110.3	N20—C20—N19	110.1 (3)	110.1
O7—Se2—O8	108.24 (11)	108.2	N20—C20—H20A	124.9	125
H15C—O15—H15D	109.5	109.7	N19—C20—H20A	124.9	125
H13A—O13—H13B	109.4	109.3	N1—C1—N2	109.6 (3)	109.5
H17C—O17—H17D	104.5	104.7	N1—C1—H1A	125.2	125.2
H14A—O14—H14B	104.5	104.4	N2—C1—H1A	125.2	125.2
C15—N14—C14	126.5 (3)	126.5	O12—C16—N16	120.1 (3)	120.0
C15—N14—H14	116.7	116.7	O12—C16—C18	129.1 (3)	129.2
C14—N14—H14	116.7	116.7	N16—C16—C18	110.8 (3)	110.8
C5—N3—C2	112.5 (3)	113.4	N18—C19—N19	126.3 (3)	126.3
C5—N4—C4	125.8 (3)	124.7	N18—C19—C18	127.1 (3)	127.9
C5—N4—H4	117.1	117.0	N19—C19—C18	106.6 (3)	106.5
C4—N4—H4	117.1	117.1	O5—C4—N4	120.8 (3)	120.7
H16A—O16—H16B	104.5	104.4	O5—C4—C3	129.1 (3)	129.1
C20—N19—C19	108.3 (3)	108.3	N4—C4—C3	110.1 (3)	110.1
C20—N19—H19	125.8	125.8	C19—C18—N20	107.3 (3)	107.3
C19—N19—H19	125.8	125.7	C19—C18—C16	120.7 (3)	120.6
C1—N1—C3	108.2 (3)	108.1	N20—C18—C16	132.0 (3)	132.0
C1—N1—H1	125.9	125.9	N15—C15—N13	120.0 (3)	119.9
C3—N1—H1	125.9	125.9	N15—C15—N14	117.3 (3)	117.2
C15—N13—C13	112.5 (3)	112.4	N13—C15—N14	122.8 (3)	122.8
C11—N12—C12	107.5 (3)	107.5	N8—C8—C9	127.6 (3)	107.0
C11—N12—H12	126.2	126.1	N8—C8—N9	125.7 (3)	127.6
C12—N12—H12	126.2	126.2	C9—C8—N9	106.8 (3)	106.7
C15—N15—H15A	120.0	119.9	N3—C2—N2	125.6 (3)	125.6
C15—N15—H15B	120.0	120.0	N3—C2—C3	127.6 (3)	127.5
H15A—N15—H15B	120.0	119.9	N2—C2—C3	106.8 (3)	106.8
C10—N9—C8	107.8 (3)	107.7	N12—C11—N11	110.0 (3)	110.0

C10—N9—H9	126.1	126.1	N12—C11—H11A	125.0	125.0
C8—N9—H9	126.1	126.1	N11—C11—H11A	125.0	125.0
C5—N5—H5A	120.0	120.0	O6—C6—N6	120.2 (3)	122
C5—N5—H5B	120.0	120.0	O6—C6—C9	128.7 (3)	128.6
H5A—N5—H5B	120.0	120.0	N6—C6—C9	111.0 (3)	111.0
C17—N17—H17A	120.0	120.0	N13—C13—N11	125.4 (3)	125.3
C17—N17—H17B	120.0	120.1	N13—C13—C12	127.9 (3)	127.8
H17A—N17—H17B	120.0	120.0	N11—C13—C12	106.8 (3)	106.8
C7—N6—C6	125.1 (3)	125.0	N18—C17—N17	119.4 (3)	119.3
C7—N6—H6	117.5	117.4	N18—C17—N16	123.8 (3)	123.7
C6—N6—H6	117.5	117.4	N17—C17—N16	116.8 (3)	116.8
C11—N11—C13	108.5 (3)	108.5	C13—C12—N12	107.2 (3)	107.1
C11—N11—H11	125.7	124.0	C13—C12—C14	120.4 (3)	118.7
C13—N11—H11	125.7	125.0	N12—C12—C14	132.4 (3)	130.2
C17—N16—C16	125.1 (3)	124.8	C2—C3—N1	107.0 (3)	107.3
C17—N16—H16	117.4	117.3	C2—C3—C4	120.7 (3)	122.0
C16—N16—H16	117.4	117.3	N1—C3—C4	132.3 (3)	132.2
C10—N10—C9	107.8 (3)	107.9	N8—C7—N7	120.1 (3)	120.0
C10—N10—H10	126.1	126.0	N8—C7—N6	123.4 (3)	120.8
C9—N10—H10	126.1	126.0	N7—C7—N6	116.5 (3)	115.9
C1—N2—C2	108.4 (3)	108.4	C8—C9—N10	107.5 (3)	106.0
C1—N2—H2	125.8	125.8	C8—C9—C6	120.3 (3)	120.3
C2—N2—H2	125.8	125.7	N10—C9—C6	132.2 (3)	133.2
C7—N7—H7A	120.0	119.9	N3—C5—N5	119.7 (3)	119.2
C7—N7—H7B	120.0	119.9	N3—C5—N4	123.4 (3)	125.0
H7A—N7—H7B	120.0	120.0	N5—C5—N4	116.9 (3)	119.6
C17—N18—C19	112.5 (3)	112.0			

Tableau III.7 : Angles dièdres (°) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé ADPS.

Angles dièdres	DRX	DFT	Angles dièdres	DRX	DFT
C15—N14—C14—O11	179.9 (3)	179.93	C11—N11—C13—N13	-179.7 (3)	-179.62
C15—N14—C14—C12	0.1 (4)	0.45	C11—N11—C13—C12	-0.2 (3)	-0.018
C9—N10—C10—N9	0.1 (3)	0.20	C19—N18—C17—N17	179.1 (2)	179.25
C8—N9—C10—N10	0.2 (3)	0.24	C19—N18—C17—N16	-0.1 (4)	-0.072
C18—N20—C20—N19	0.6 (3)	0.65	C16—N16—C17—N18	-1.0 (4)	-0.78
C19—N19—C20—N20	-0.5 (3)	-0.46	C16—N16—C17—N17	179.8 (2)	179.87
C3—N1—C1—N2	-0.7 (3)	-1.02	N13—C13—C12—N12	179.3 (3)	179.31
C2—N2—C1—N1	0.6 (3)	0.8	N11—C13—C12—N12	-0.2 (3)	-0.290
C17—N16—C16—O12	-178.3 (3)	-178.38	N13—C13—C12—C14	-0.8 (5)	-0.522
C17—N16—C16—C18	1.4 (4)	1.08	N11—C13—C12—C14	179.8 (3)	179.88
C17—N18—C19—N19	-179.6 (3)	-179.50	C11—N12—C12—C13	0.5 (3)	0.49
C17—N18—C19—C18	0.5 (4)	0.51	C11—N12—C12—C14	-179.5 (3)	-179.70
C20—N19—C19—N18	-179.7 (3)	-179.91	O11—C14—C12—C13	-179.2 (3)	-179.13
C20—N19—C19—C18	0.2 (3)	0.07	N14—C14—C12—C13	0.5 (4)	0.34
C5—N4—C4—O5	178.4 (3)	178.5	O11—C14—C12—N12	0.8 (6)	1.08
C5—N4—C4—C3	-1.4 (4)	-1.05	N14—C14—C12—N12	-179.5 (3)	0.29
N18—C19—C18—N20	-179.9 (3)	-179.69	N3—C2—C3—N1	179.4 (3)	179.19
N19—C19—C18—N20	0.2 (3)	0.32	N2—C2—C3—N1	-0.3 (3)	-0.34
N18—C19—C18—C16	0.0 (5)	-0.14	N3—C2—C3—C4	0.2 (5)	0.29

N19—C19—C18—C16	-180.0 (3)	179.87	N2—C2—C3—C4	-179.4 (3)	-179.25
C20—N20—C18—C19	-0.5 (3)	-0.59	C1—N1—C3—C2	0.6 (3)	0.83
C20—N20—C18—C16	179.7 (3)	179.92	C1—N1—C3—C4	179.6 (3)	179.56
O12—C16—C18—C19	178.8 (3)	178.77	O5—C4—C3—C2	-179.2 (3)	-179.19
N16—C16—C18—C19	-0.9 (4)	-0.63	N4—C4—C3—C2	0.5 (4)	0.42
O12—C16—C18—N20	-1.4 (5)	-1.80	O5—C4—C3—N1	1.9 (5)	2.22
N16—C16—C18—N20	179.0 (3)	178.86	N4—C4—C3—N1	-178.4 (3)	-178.17
C13—N13—C15—N15	-179.3 (3)	-179.20	C8—N8—C7—N7	179.1 (3)	179.02
C13—N13—C15—N14	0.5 (4)	0.8	C8—N8—C7—N6	-0.5 (4)	-0.44
C14—N14—C15—N15	179.1 (2)	178.92	C6—N6—C7—N8	1.3 (4)	1.49
C14—N14—C15—N13	-0.7 (4)	-1.09	C6—N6—C7—N7	-178.2 (2)	-177.99
C7—N8—C8—C9	-0.3 (4)	-0.20	N8—C8—C9—N10	-179.7 (3)	-179.54
C7—N8—C8—N9	179.6 (3)	179.52	N9—C8—C9—N10	0.5 (3)	0.70
C10—N9—C8—N8	179.7 (3)	179.65	N8—C8—C9—C6	0.2 (5)	-0.14
C10—N9—C8—C9	-0.4 (3)	-0.59	N9—C8—C9—C6	-179.7 (3)	-179.89
C5—N3—C2—N2	179.4 (3)	179.06	C10—N10—C9—C8	-0.4 (3)	-0.57
C5—N3—C2—C3	-0.2 (4)	-0.4	C10—N10—C9—C6	179.8 (3)	-179.86
C1—N2—C2—N3	-179.8 (3)	-179.81	O6—C6—C9—C8	179.7 (3)	179.76
C1—N2—C2—C3	-0.2 (3)	-0.26	N6—C6—C9—C8	0.5 (4)	0.99
C12—N12—C11—N11	-0.6 (3)	-0.52	O6—C6—C9—N10	-0.5 (5)	-1.02
C13—N11—C11—N12	0.5 (3)	0.34	N6—C6—C9—N10	-179.7 (3)	-179.79
C7—N6—C6—O6	179.5 (3)	179.46	C2—N3—C5—N5	179.6 (3)	179.47
C7—N6—C6—C9	-1.3 (4)	-1.65	C2—N3—C5—N4	-0.6 (4)	-0.23
C15—N13—C13—N11	179.6 (3)	179.48	C4—N4—C5—N3	1.5 (4)	1.04
C15—N13—C13—C12	0.2 (4)	-0.05	C4—N4—C5—N5	-178.7 (2)	-178.67

Les légères différences observées entre les paramètres géométriques expérimentaux et théoriques dans la structure cristalline sont attribuables au fait que les calculs théoriques sont basés sur des molécules isolées en phase gazeuse, tandis que les valeurs expérimentales sont déterminées à partir de monocristaux à l'état solide.

XI.2. Analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO)

L'analyse NBO constitue une méthode efficace d'étude de la liaison et de l'interaction entre liaisons intra et intermoléculaires. Elle fournit également une base solide pour explorer le transfert de charge et les interactions conjuguatives au sein d'un système moléculaire ²¹⁶.

En effet, une valeur élevée de $E^{(2)}$ indique une forte délocalisation électronique du donneur **NBO_i** vers l'accepteur **NBO_j** ²¹⁷⁻²¹⁸. Cela signifie que la tendance des donneurs d'électrons à céder des électrons aux accepteurs d'électrons est d'autant plus prononcée lorsque le couplage de l'ensemble du système est fort. Toutes ces interactions intramoléculaires confirment le couplage des molécules étudiées, ce qui entraîne un transfert de charge intramoléculaire (TIC) et contribue à leur stabilité.

²¹⁶ M. Snehalatha, C. Ravikumar, I. H. Joe, N. Sekar, V. S. Jayakumar, Spectrochim. Acta (Part A72) (2009) 654-662.

²¹⁷ Weinhold F, Landis CR. Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals. 2012, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, USA.

²¹⁸ Shankar Rao YB, Prasad MVS, Udaya Sri N, Veeraiah V. Vibrational (FT-IR, FTRaman) and UV-Visible spectroscopic studies, HOMO-LUMO, NBO, NLO and MEP analysis of Benzyl (imino (1H-pyrazol-1-yl) methyl) carbamate using DFT calculations. Journal of Molecular Structure. 2016;1108:567-582.

Dans la présente étude, les énergies de stabilisation ont été calculées à l'aide de la théorie DFT utilisant le programme NBO implémenté dans logiciel Gaussien 09 au niveau de calcul B3LYP/6-31G(d, p) pour le composé ADPS.

Dans ce tableau, nous avons choisi les interactions ICT les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à 10 kcal/mol.

Tableau III.8 : Résultats de l'analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base (NBO) de ADPS en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d, p).

Donneur	Type	Accepteur	Type	E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j)-E (i) a.u.	F(i,j) a.u.
N 54	LP (1)	N 49 - C 56	π^*	86.34	0.21	0.121
N 17	LP (1)	O 11 - C 24	π^*	57.23	0.27	0.111
N 17	LP (1)	N 19 - C 27	π^*	68.11	0.25	0.119
O 10	LP (2)	Se 6 - O 7	σ^*	18.81	0.38	0.079
N 19	LP (1)	N 17 - C 27	σ^*	12.81	0.79	0.091
N 12	LP (1)	N 20 - C 22	π^*	81.25	0.22	0.121
N 12	LP (1)	C 25 - C 26	π^*	40.87	0.30	0.099
N 14	LP (1)	N 19 - C 27	π^*	76.78	0.22	0.123
N 17	LP (1)	O 11 - C 24	π^*	57.23	0.27	0.111
N 17	LP (1)	N 19 - C 27	π^*	68.11	0.25	0.119
O 11	LP (2)	C 24 - C 26	σ^*	17.16	0.77	0.105
O 11	LP (2)	N 17 - C 24	σ^*	26.81	0.65	0.119
N 31	LP (1)	O 28 - C 42	π^*	58.07	0.27	0.112
N 31	LP (1)	N 38 - C 43	π^*	65.68	0.25	0.117
N 35	LP (1)	N 38 - C 43	π^*	74.63	0.23	0.123
O 45	LP (2)	N 47 - C 58	σ^*	27.98	0.65	0.122
O 45	LP (2)	C 58 - C 60	σ^*	18.06	0.76	0.106
N 68	LP (1)	N 65 - C 74	π^*	84.99	0.22	0.127
N 47	LP (1)	O 45 - C 58	π^*	57.51	0.27	0.112
N 47	LP (1)	N 46 - C 61	π^*	66.19	0.25	0.117
N 51	LP (1)	N 46 - C 61	π^*	76.86	0.23	0.124
N 71	LP (1)	N 66 - C 75	π^*	83.27	0.22	0.120
N 71	LP (1)	C 77 - C 78	π^*	41.49	0.29	0.099
N 12	LP (1)	N 20 - C 22	π^*	81.25	0.22	0.121
N 14	LP (1)	N 19 - C 27	π^*	76.78	0.22	0.123
N 17	LP (1)	O 11 - C 24	π^*	57.23	0.27	0.111
N 17	LP (1)	N 19 - C 27	π^*	68.11	0.25	0.119
N 38 - C 43	π	C 41 - C 44	π^*	29.56	0.33	0.093
C 41 - C 44	π	O 28 - C 42	π^*	31.75	0.29	0.087
C 41 - C 44	π	N 33 - C 39	π^*	13.04	0.24	0.052
N 46 - C 61	π	C 59 - C 60	π^*	31.78	0.32	0.095
C 59 - C 60	π	O 45 - C 58	π^*	31.06	0.29	0.086
N 65 - C 74	π	C 77 - C 78	π^*	33.88	0.31	0.096
C 77 - C 78	π	O 62 - C 73	π^*	31.40	0.29	0.086
N 46 - C 61	π	C 59 - C 60	π^*	31.78	0.32	0.090

E⁽²⁾ : Energie de stabilisation.

E(j)-E(i) : Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO.

F(i,j) : Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j), exprimée en unités atomiques (a.u.).

Divers types d'interactions donneur-accepteur ont été observés : Au sein de l'anion SeO_4^{-2} , l'interaction la plus forte est observée entre le doublet libre d'oxygène nO10 en tant que donneur et l'orbitale $\sigma^*\text{Se6-O7}$ en tant qu'accepteur, avec une énergie de 18.81 kcal/mol.

Les interactions intramoléculaires entre les doublets libres (LP) en tant que donneurs et les orbitales anti-liantes σ^* en tant qu'accepteurs sont les plus faibles interactions orbitales. Les énergies de ces transitions varient entre 12.81 et 27.98 kcal/mol.

En revanche, les interactions intramoléculaires $\text{LP} \rightarrow \pi^*$ sont beaucoup plus fortes, avec des énergies de stabilisation allant de 40.87 à 86.34 kcal/mol.

Divers types d'interactions hyperconjugatives $\pi \rightarrow \pi^*$ contribuent également à la stabilité du cation guaninium, notamment $\pi\text{N-C} \rightarrow \pi^*\text{C-C}$ et $\pi\text{C-C} \rightarrow \pi^*\text{O-C}$ avec des énergies de stabilisation comprises entre 29.56 et 33.88 kcal/mol, ainsi que $\pi\text{C-C} \rightarrow \pi^*\text{N-C}$ avec une énergie de stabilisation de 13.04 kcal/mol.

La valeur $E^{(2)}$ élevée de 86.34 kcal/mol pour l'interaction $\text{LP}(1)\text{N54} \rightarrow \pi^*\text{N49-C56}$ indique un transfert de charge intramoléculaire significatif, contribuant ainsi à la stabilité globale du système moléculaire.

XI.3. Potentiel électrostatique

Une façon courante pour visualiser la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (**ESP**) ou du potentiel électrostatique moléculaire (**MEP**) à trois dimensions **3D**. Le MEP a été principalement utilisé pour prédire les sites et la réactivité relative face aux attaques électrophiles et nucléophiles, et dans l'étude des interactions de liaison hydrogène ^{219_220}.

Le MEP de l'ADPS utilisant la géométrie optimisée DFT-B3LYP / 6-31G a été calculé, sa carte de surface et le contour du potentiel électrostatique sont illustrés sur la Figure III.45. Cette figure montre les valeurs de potentiel électrostatique en utilisant un schéma de code couleur : la valeur la plus négative est caractérisée par le rouge, la zone riche en électrons, qui suggère les sites privilégiés pour une éventuelle attaque électrophile. Les régions les plus chargées positivement (les zones déficientes en électrons) apparaissent en bleu foncé, ce qui indique à son tour les sites favoris pour une attaque nucléophile. Les limites déterminées sont -0,171e0 (rouge le plus profond) et + 0,171e0 (bleu le plus profond), avec l'échelle intermédiaire des couleurs passant du rouge à l'orange, au jaune (la région légèrement riche en électrons), au vert (la région neutre : potentiel nul ²²¹) et au bleu dans l'ordre, comme le montre la Figure III.45 (a) : la région autour des atomes d'oxygène liés à l'atome de sélénium représente le potentiel le plus négatif (l'entité anionique).

²¹⁹ E. Scrocco, J. Tomasi, Adv. Quant. Chem. 11 (1978) 115-193.

²²⁰ M. J. Turner, J. J. MacKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, Crystal Explorer 17.5, Université de Western Australia, (2017).

²²¹ P. Politzer, J. S. Murray, Theor. Chem. Acc. 108 (2002) 134-142.

Le potentiel le plus positif est concentré autour l'entité cationique, tandis que les potentiels neutres sont périphériques, en particulier au niveau des région intermédiaires.

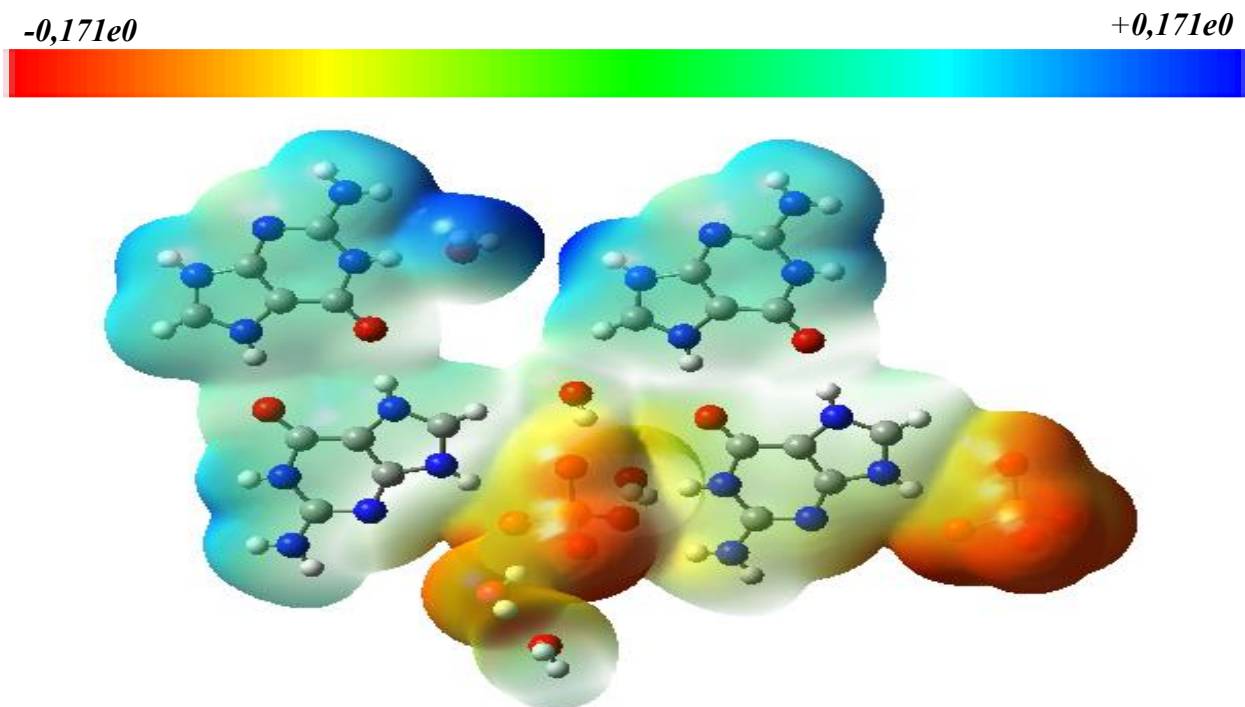
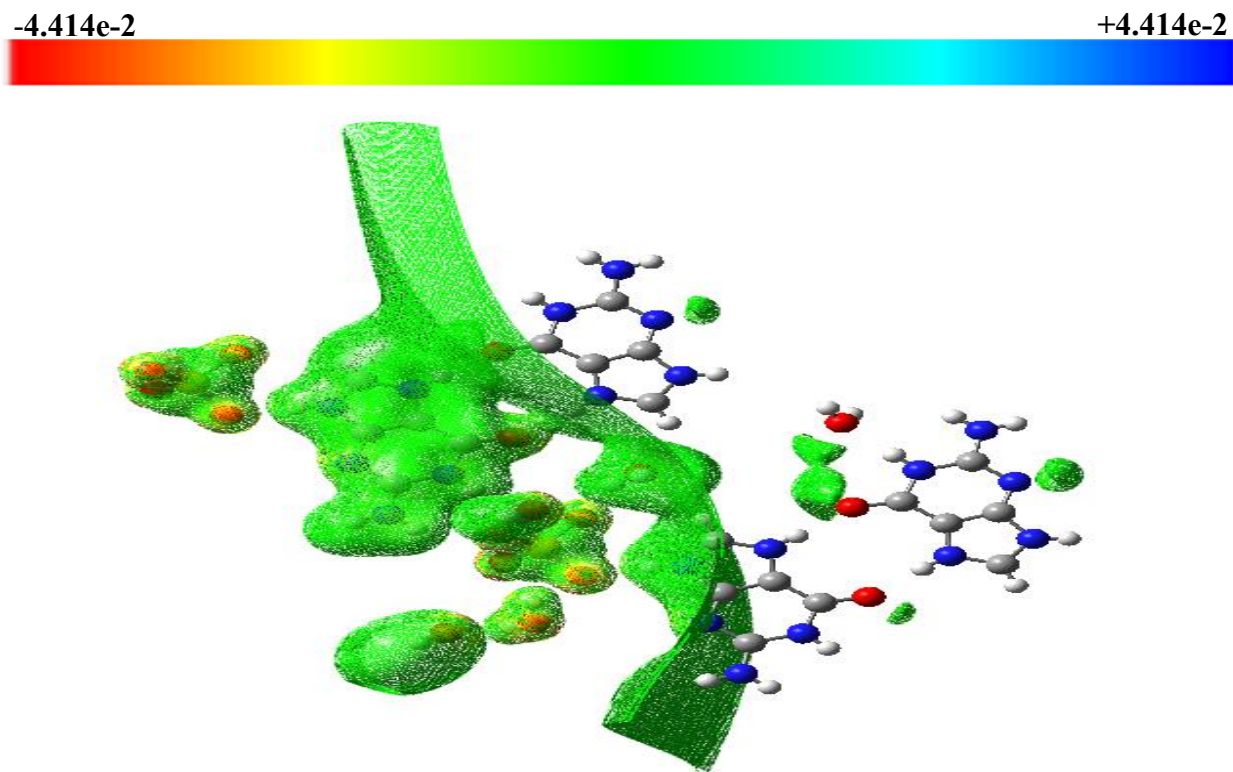


Figure III.45 : (a) La densité totale cartographiée avec la surface électrostatique potentielle du ADPS.



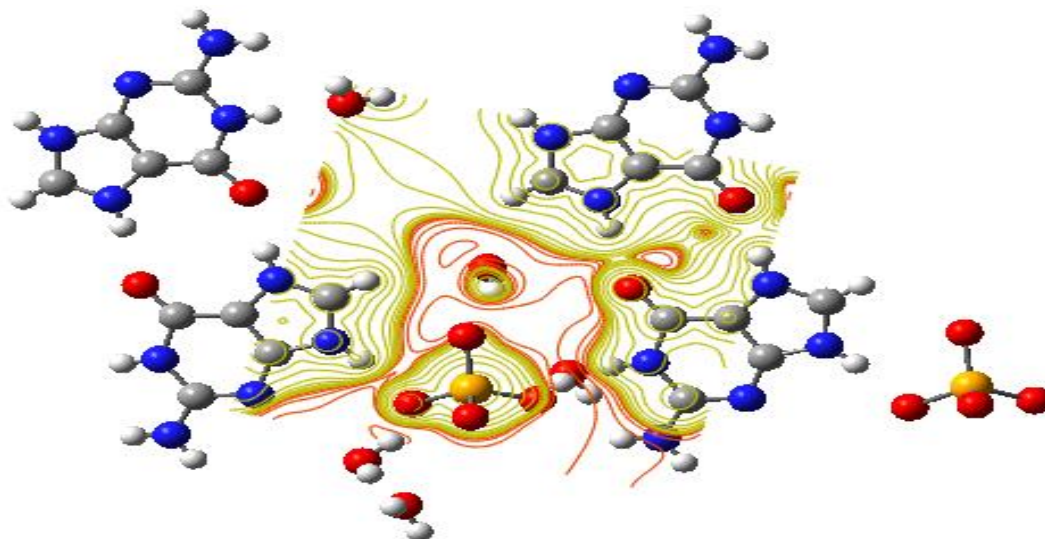


Figure III.45 : (b) La carte de contour du potentiel électrostatique du ADPS.

XI.4. Analyse des orbitales frontières (HOMO-LUMO)

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle important dans le transfert de charge intramoléculaire (ICT). Les caractéristiques topologiques de ces niveaux sont importantes pour interpréter la stabilité cinétique (et par conséquent, la réactivité chimique potentielle) ainsi que d'autres propriétés telles que les propriétés optiques^{222,223}.

L'énergie de l'HOMO et de la LUMO est liée au caractère nucléophile et électrophile de sorte que le fort nucléophile a une faible énergie HOMO et que le fort électrophile a une haute énergie LUMO²²⁴. L'écart énergétique entre les orbitales frontières est associé à des propriétés telles que la réactivité moléculaire et la stabilité cinétique²²⁵.

En effet, un grand gap d'énergie HOMO-LUMO indique une molécule dure avec une faible polarisabilité et de faibles activités chimiques et biologiques mais une forte sensibilité cinétique, tandis qu'un petit gap d'énergie HOMO-LUMO indique une molécule molle avec une polarisabilité élevée et des activités chimiques et biologiques mais une faible sensibilité cinétique. Les phases positives sont généralement représentées en vert, tandis que les phases négatives sont représentées en rouge.

²²² B. Kosar; C. Albayrak Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of(E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino) methyl] phenol, Spectrochim. Acta A, Volume 78 (2011), pp. 160-167 .

²²³ N. Sinha; O. Prasad; V. Narayan; A. R. Shukla Raman, FT-IR spectroscopic analysis and first-order hyperpolarisability of 3-benzoyl-5-chlorouracil by first principles, J. Mol. Simul., Volume 37 (2011), pp.153-163.

²²⁴ I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley and Sons, New York, (1976)5-27.

²²⁵ L. X. Hong, L. X. Ru, Z. X. Zhou, Comput. Theor. Chem. 969 (2011) 27-34.

Afin d'évaluer le comportement énergétique du composé étudié, nous avons effectué les calculs par la méthode DFT-B3LYP / 6-31G. L'HOMO et la LUMO sont présentés à la Figure III.46. Les énergies des orbitales HOMO, LUMO sont respectivement de -2.72eV et -2.57eV.

La LUMO est localisé sur une entité cationique et une entité anionique, alors que l'HOMO est localisé sur deux entités cationique et une entité anionique. L'écart d'énergie entre LUMO et HOMO est de 0.15 eV, ce qui implique une réactivité chimique élevée et une faible stabilité cinétique car il est énergiquement défavorable d'ajouter des électrons dans la LUMO ou d'extraire des électrons de l'HOMO²²⁶.

De plus, l'écoulement des électrons à l'état d'énergie plus élevée est facile^{227_228}.

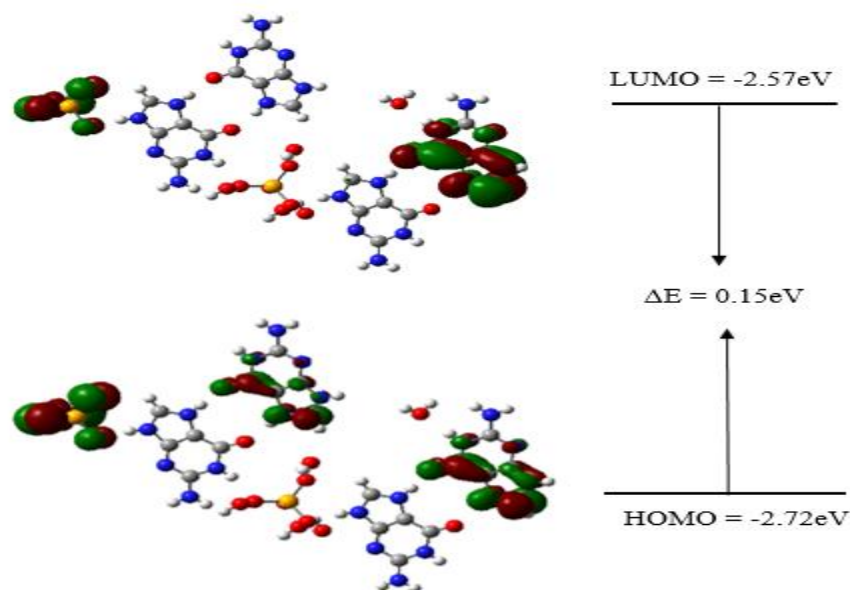


Figure III.46 : Orbitales moléculaires frontières du ADPS.

XI.5. Descripteurs globaux de réactivité

Les descripteurs de réactivité globale tels que le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité (χ), la dureté chimique (η), la douceur chimique (S), les valeurs de potentiel chimique (μ) et l'indice d'électrophilicité (ω) ont été examinés sur la base de l'optimisation de l'ADPS. Les paramètres fournissent des informations sur la stabilité chimique de la molécule²²⁹. Les descripteurs numériques de réactivité, qui sont principalement basés sur les énergies HOMO–LUMO, sont résumés dans le Tableau III.9.

²²⁶ R. M. Yosadara, J. Phys. Chem. A106 (2002) 11283-11308.

²²⁷ Rouahna, Y. Étude multivariée de plusieurs séries de composés hétérocycliques à intérêt thérapeutique, thèse, Université Mohamed Khider Biskra, 2016.

²²⁸ Miessler, G. L. Tarr, D. A. Inorganic Chemistry, 2nd edition. Prentice-Hall Upper Saddle River. 1999.

²²⁹ P. Geerlings; F. De Proft Conceptual DFT: the chemical relevance of higher response functions, Phys.Chem. Chem. Phys., Volume 10 (2008), pp. 3028-3042

Tableau III.9 : Indices globaux de réactivité de l'ADPS.

Paramètres	Valeurs
<i>Energie totale</i> (eV)	-215458.92
E_{HOMO} (eV)	-2.72
E_{LUMO} (eV)	-2.57
<i>Le gap</i> $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	0.15
<i>Le potentiel d'ionisation</i> (I) (eV)	2.72
<i>L'affinité électronique</i> (A) (eV)	2.57
<i>Le potentiel chimique</i> (μ) (eV)	-2.64
<i>L'électronégativité</i> (χ) (eV)	2.64
<i>La dureté chimique</i> (η) (eV)	0.075
<i>L'indice d'électrophilie global</i> (ω) (eV)	46.64
<i>L'indice global de douceur chimique</i> (S) (eV ⁻¹)	13.33

Notez que : la faible valeur de l'écart énergétique HOMO-LUMO (0.15 eV), la faible énergie d'ionisation et le potentiel chimique négatif (μ) indiquent un composé mou avec une polarisabilité élevée et des activités chimiques et biologiques mais une faible sensibilité cinétique, c'est-à-dire la molécule se décompose spontanément en ses éléments.

XI.6. Spectre de densité d'états DOS

Outre les niveaux d'énergie HOMO-LUMO dans la région frontière, il peut y avoir des niveaux d'énergie presque dégénérés pour les orbitales voisines^{230,231}. Cela est particulièrement vrai pour les molécules conjuguées, où les informations sur les orbitales moléculaires frontières (FMO) sont essentielles pour comprendre le transfert de charge entre le groupe donneur d'électrons et le groupe accepteur d'électrons le long du chemin π -conjugué²³².

Pour mieux comprendre le comportement moléculaire en termes d'analyse les orbitales moléculaires frontières, nous avons utilisé le spectre de densité d'états total TDOS. Le spectre de densité d'états pour l'ADPS (Figure III.47) a été calculé en combinant les données orbitales moléculaires avec des courbes gaussiennes en utilisant le programme Gauss sum 2.2²³³. Le spectre de densité d'états (DOS) offre une représentation visuelle des compositions des orbitales moléculaires et de leur contribution à la liaison chimique, mettant en évidence les charges positives et négatives. En général, une valeur positive du DOS indique une interaction de liaison, une valeur négative signifie une interaction de type antibonding (anti-liante), et une valeur nulle représente une interaction non liante²³⁴.

²³⁰ R. Hoffmann. Solids and Surfaces: a Chemist's View of Bonding in Extended Structures, VCH Publishers, New York, (1988).

²³¹ J. G. Małecki, Polyhedron 29 (2010) 1973-1979.

²³² (a) C. K. Ingold. Chem. Rev. 1934, 15, 225-274; (b) K. Fukui, Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology (Eds. P.-O. Lowdin and B. Pullman), Academic Press, New York (USA), 1964; (c) I. Fleming, Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, Chichester, 2009.

²³³ N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, J. Comput. Chem. 29 (2008)839-845.

²³⁴ M. Chen, U.V. Waghmare, C.M. Friend, E. Kaxiras, J. Chem. Phys. 109 (1998)6854.

Dans cette étude, une valeur négative du DOS indique la présence d'une interaction de type antibonding entre les molécules.

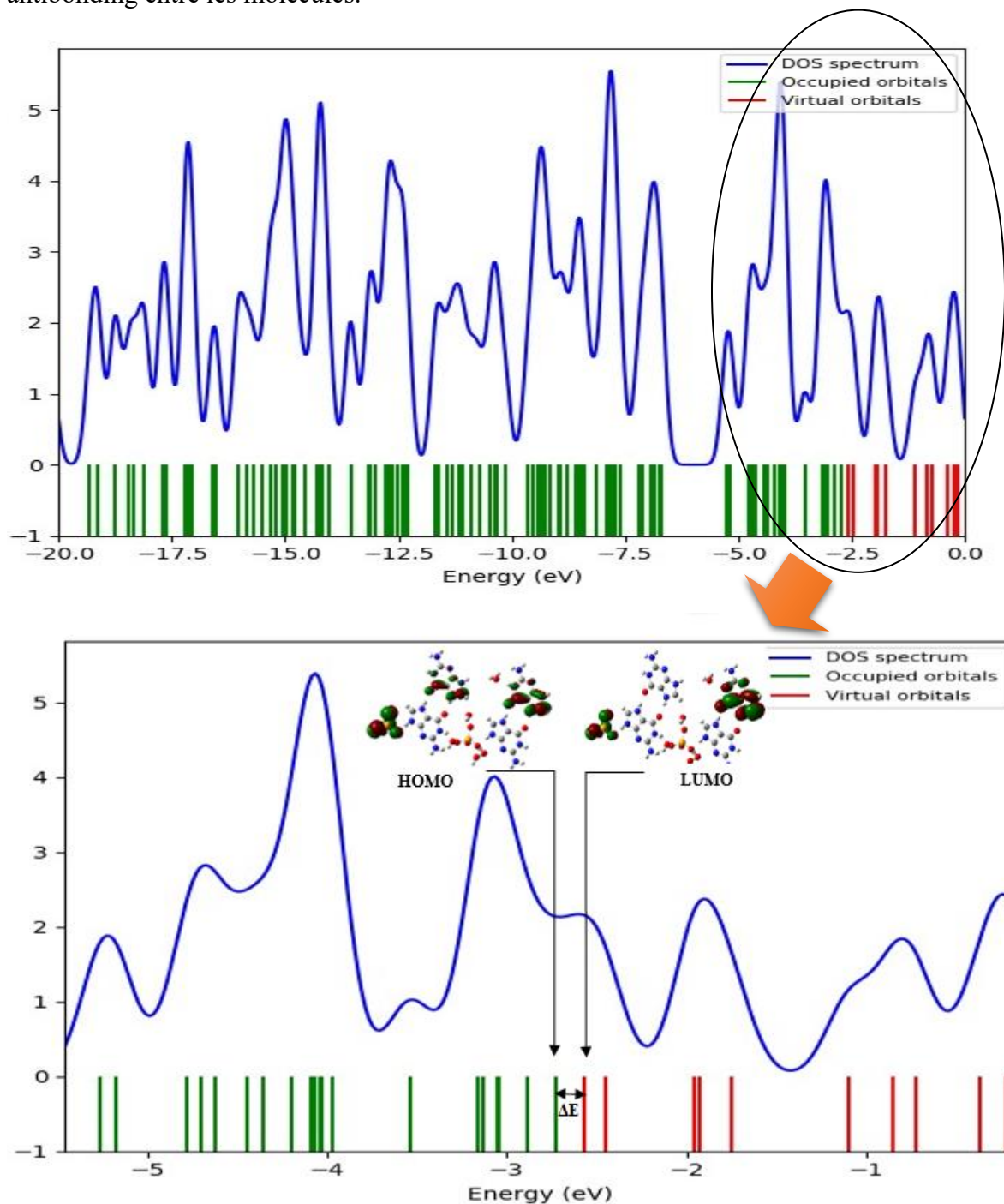


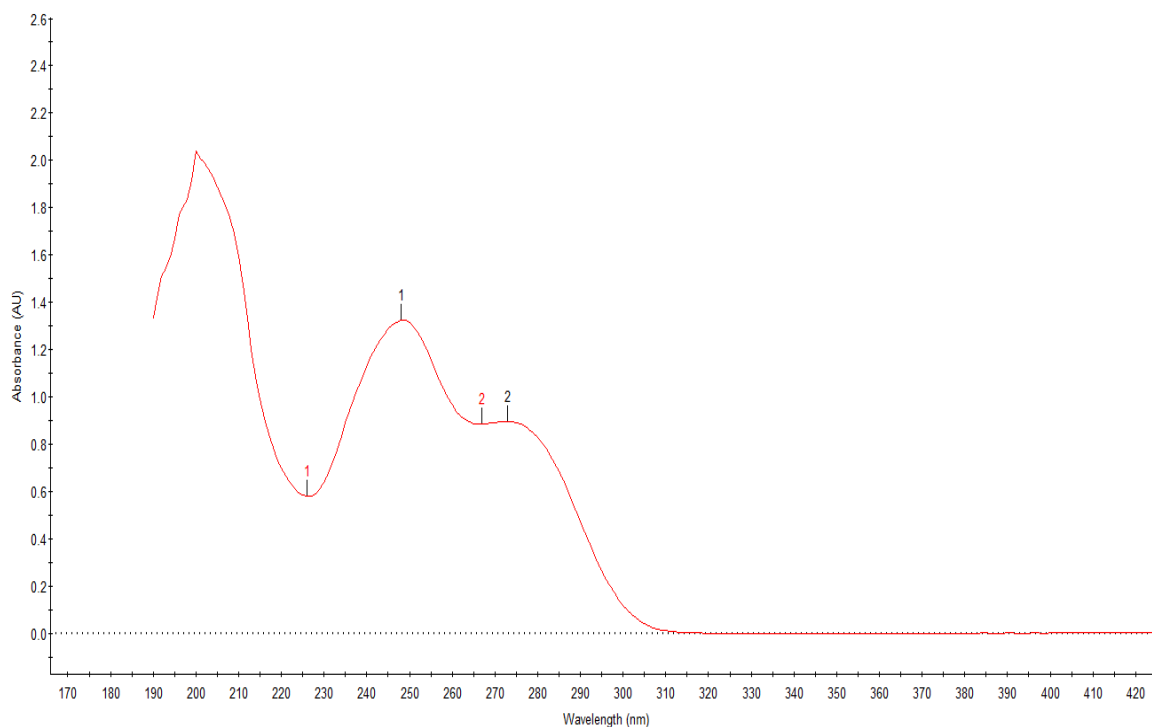
Figure III.47 : Spectre DOS de ADPS.

En particulier, l'écart semble expliquer l'origine de l'épaule de bande détecté dans les spectres UV-Vis expérimentaux précédemment rapportés²³⁵, plus précisément, la forme donnée du spectre corrobore l'ICT (transfert de charge intramoléculaire) entre le donneur et l'accepteur.

XI.7. Etude spectroscopique

XI.7.1. Spectre UV-Visible

Etude le spectre d'absorption du composé *ADPS* fait dans l'eau distillé (Figure III.48), montre que le cristal est transparent dans le visible, cependant il montre deux bandes d'absorption dans le domaine UV, la première bande située à 248.50 nm et la seconde bande à 272.60nm, ces bandes peuvent être attribuées aux transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ (de l'orbitale moléculaire liante π vers l'orbitale antiliante π^*) et $n \rightarrow \pi^*$ (d'une orbitale moléculaire non liante n vers l'orbitale antiliante π^*) respectivement.



Name	No.	Peak(nm)	Peak(AU)	No.	Valley(nm)	Valley(AU)
Sonia2	1	248.50	1.3244	1	226.3000	0.5006
	2	272.60	0.8992	2	266.7000	0.8856

Figure III.48 : Spectre UV de ADPS.

²³⁵ A. Gorgues; P. Hudhomme; M. Sallé Highly functionalized tetrathiafulvalenes: riding along the synthetic trail from electrophilic alkynes, Chem. Rev., Volume 104 (2004), pp. 5151-5184.

XI.7.2. Analyse vibrationnelle

Le composé *ADPS* est constitué de 93 atomes avec 498 électrons, ce qui implique 273 modes normaux de vibrations, tous actifs à la fois dans l'absorption infrarouge (IR) et la diffusion Raman. Pour déterminer les nombres d'onde fondamentaux des vibrations, la méthode DFT avec l'ensemble de base B3LYP 6-31G a été utilisée en parallèle avec la spectroscopie FT. Les résultats concernant les activités IR, y compris les nombres d'onde vibrationnels et les intensités IR, ainsi que les résultats pour la diffusion Raman, sont répertoriés dans le Tableau III.10.

Le spectre FT-NIR du composé *ADPS* est réalisé par un spectromètre optique « Spectrum two », qui est FT-NIR performant incorporant les dernières innovations de PerkinElmer. Il se caractérise par sa très faible fréquence de maintenance, sa mobilité, la connexion wifi, son design très compact (jusqu'à 14500 :1 pic-pic/5s, résolution 0,5cm⁻¹ standard, gamme spectrale 8500 – 3500cm⁻¹, précision en longueur d'onde : 0.01 cm⁻¹ à 3000 cm⁻¹)²³⁶.



Figure III.49 : Un spectromètre optique « Spectrum two » de PerkinElmer.

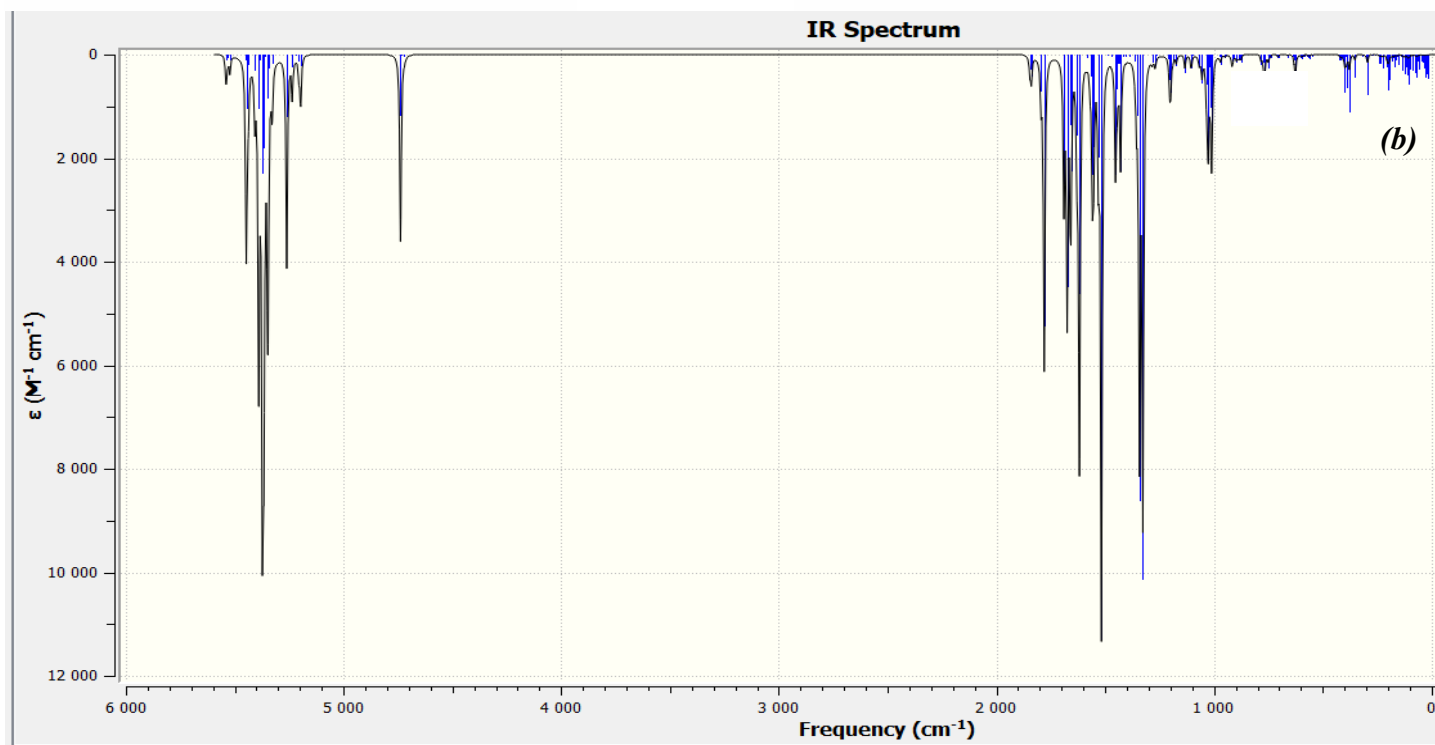
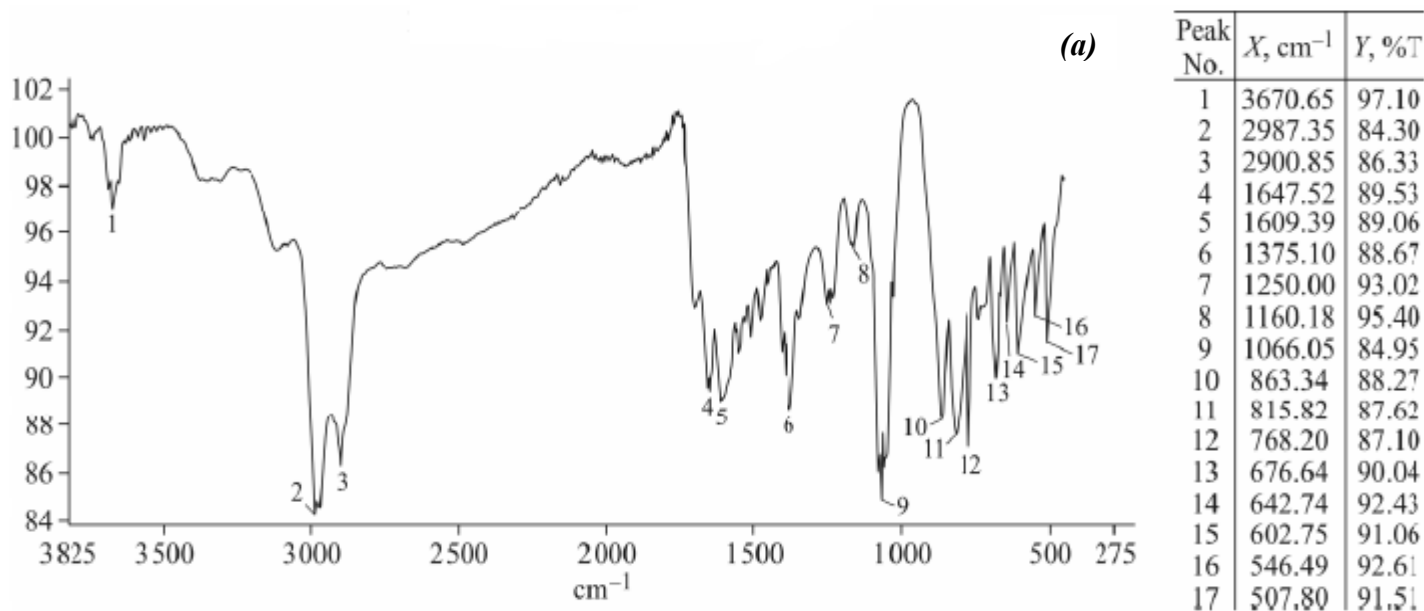
Dans le spectre IR de notre composé, des bandes caractéristiques d'amides ont été observées. En effet, la vibration d'élongation C=O amide a été observée à 1647.52 cm⁻¹ dans le spectre infrarouge(a) et (b), son équivalente se manifeste par une bande faible à 1780.28 cm⁻¹ dans le spectre RAMAN.

Les absorptions dues aux vibrations d'élongation des (C–H) du cycle pentagonal ont été observées à 2987,35 cm⁻¹, tandis que la contribution de la vibration d'élongation des groupes C=C a été observée à 1609,39 cm⁻¹(spectre (a)), 1621.72 cm⁻¹(spectre (b)) et à 1629.79 cm⁻¹ comme une faible bande.

De plus, les absorptions dues aux vibrations d'élongation des (C=N) aromatiques ont été observées aux alentours de 1615–1700 cm⁻¹ par l'effets de conjugaison similaire à C=O.

²³⁶<https://www.htds.fr/sciences-analytiques/spectroscopie-moleculaire/spectrometre-ftir-nir/spectrometre-ftir-spectrum-2/> Fig.

Pour le groupe amino les bandes de vibration d'élongations asymétrique ($v_{asy}NH_2$) et symétrique ($v_{sy}NH_2$) sont observées à une fréquence plus élevée : 3670.65 cm^{-1} , et tant que la protonation affecte les valeurs des constantes de force des liaisons du cycle pentagonal, le changement le plus concret sera à l'absorption des C–N : 1375.10 cm^{-1} , et l'absorption des N–H 1250 cm^{-1} (spectre (a)) qui sont attribuées au mode de flexion en plan.



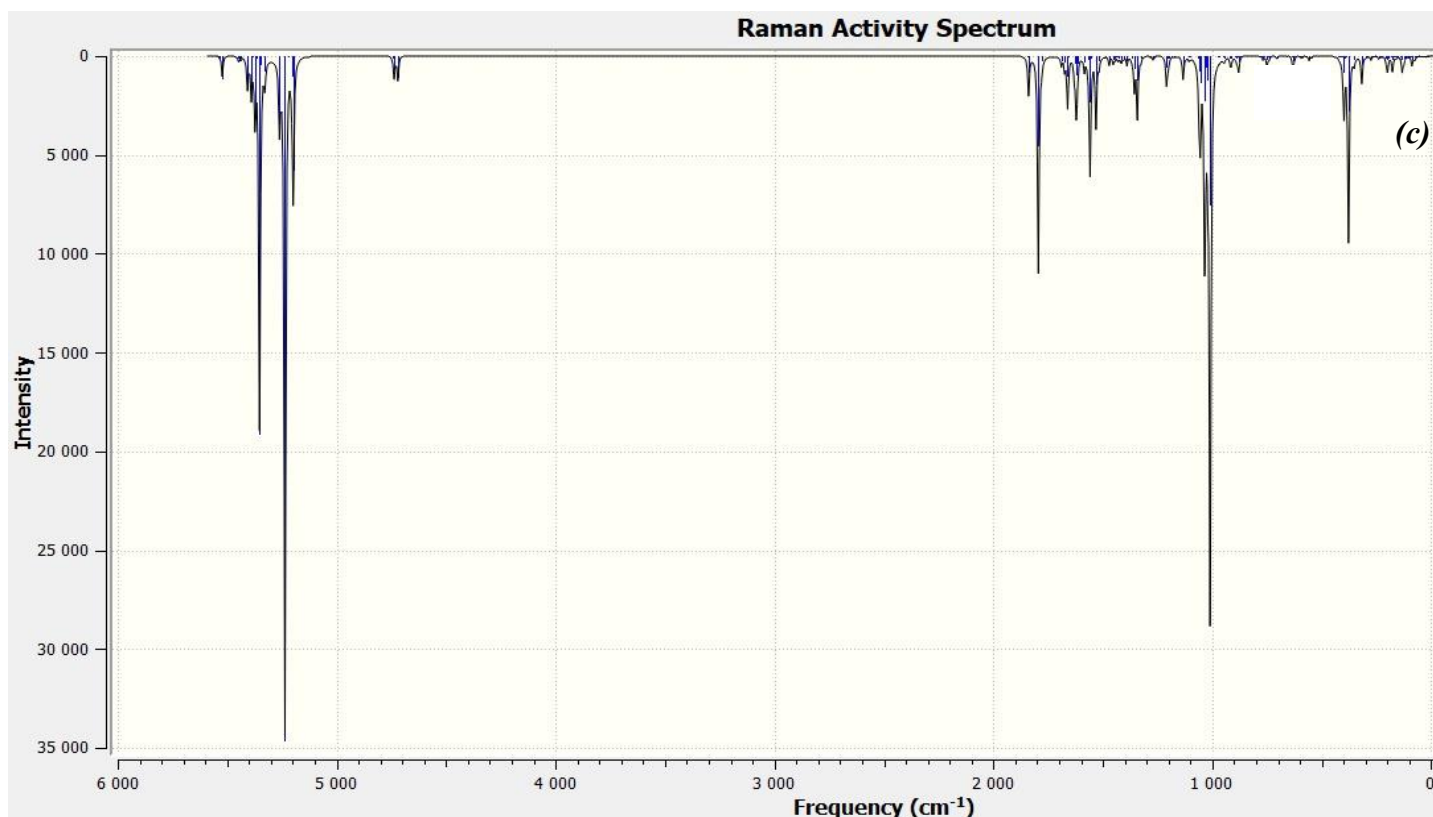


Figure III.50 : Spectres IR : (a) expérimental, (b) théorique, (c) Spectre Raman (théorique) du composé ADPS.

Dans la littérature, l'analyse vibratoire d'un anion SeO_4^{2-} isolé conduit à la mise en évidence de quatre modes normaux fondamentaux distincts : il s'agit du mode non dégénéré $\nu_1(A_1)$, du mode doublement dégénéré $\nu_2(E)$, ainsi que des modes triplement dégénérés $\nu_3(F_2)$ et $\nu_4(F_2)$, ayant des nombres d'onde moyens de 835, 345, 873, et 413 cm^{-1} , respectivement.

Les modes ν_2 et ν_4 sont principalement associés aux déformations symétriques et asymétriques des liaisons O–Se–O au sein de la molécule. En revanche, les modes ν_1 et ν_3 sont principalement liés aux extensions symétriques et asymétriques des liaisons entre les atomes de sélénium et d'oxygène.

Cependant, lorsque l'anion sélénate interagit avec son environnement cristallin, sa symétrie peut être altérée. Cette altération de symétrie peut entraîner un déplacement de la dégénérescence des modes vibratoires de l'anion sélénate^{237,238}.

Le tétraoxyde de sélénium (SeO_4) dans le composé analysé est caractérisé par une fine intense bande à 863.34 cm^{-1} sur le spectre IR (a) et la très faible bande à 768.55 cm^{-1} dans le spectre IR (b) et Raman est due au mode d'élongation asymétrique des liaisons Se–O ($\nu_3(\text{SeO}_4)$).

²³⁷ (a) Y. Kessentini, A. Ben Ahmed, Z. Elaoud, S.S. Aljuaid, T. Mhiri, Spectrochim. Acta (Part A 98) (2012) 222-228. (b) C. Ben Hassen, M. Boujelbene, T. Mhiri, J. Mol. Struct. 1079 (2015) 147-154.

²³⁸ M. K. Marchewka, J. Janczak, S. Debrus, J. Barana, H. Ratajczak, Solid State Sci. 5 (2003) 643-652.

Outre, les bandes observées à 546.49 cm^{-1} (IR(a)) comme moyenne, et à 626.08 cm^{-1} (IR(b)) comme très faible, sont attribuées aux vibrations d'étirement asymétriques (ν_4) du SeO_4 , impliquant une flexion non symétrique des liaisons Se–O. De plus, une fine bande d'intensité moyenne à 376.99 cm^{-1} dans le spectre Raman est associée aux vibrations une flexion symétriques (ν_2) du SeO_4 , où les liaisons Se–O s'étirent symétriquement.

Pour la molécule d'eau, le groupe de symétrie est C_v . Elle possède trois modes de vibrations, tous actifs en infrarouge : mode correspond à l'élongation vibration symétrique des liaisons O–H($\nu_{\text{sy}}(\text{OH})$), mode correspond à la déformation angulaire et un mode correspond à l'élongation vibration asymétrique des liaisons O–H($\nu_{\text{asy}}(\text{OH})$)²³⁹.

Dans le composé étudié, la molécule d'eau participe de deux jusqu'à quatre liaisons hydrogène différentes. Par conséquent, la position des bandes infrarouges des molécules d'eau est décalée par rapport à celle de la molécule isolée²⁴⁰. Cependant, la présence de la molécule d'eau se manifeste par une forte fine bande (spectre(a)) située à 768.20 cm^{-1} associées à la vibration de flexion hors du plan $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ ²⁴¹.

Concernant l'intervalle de fréquences de $4000\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$ qui est spécifiquement observé dans le spectre IR (b), et le spectre RAMAN appartient à la spectroscopie proche infrarouge (Near InfraRed, NIR) qui se base sur l'absorption d'un rayonnement proche infrarouge par le composé analysé pouvant aller de 4000 jusqu'à 14000 cm^{-1} . Dans le domaine du proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules mais à des vibrations harmoniques et à des vibrations de combinaisons.

La bande moyenne à 4738 cm^{-1} dans le spectre IR (b) est attribuée à une vibration d'élongation C–H plus vibration d'élongation C=O. la très forte bande à 5261.01 cm^{-1} sur le spectre IR et à 5238.13 cm^{-1} dans le spectre Raman est due à la vibration de déformation O–H plus vibration d'élongation H–O de H_2O . Aussi la bande moyenne 5450.01 cm^{-1} sur IR(b), et la forte bande à 5352.16 cm^{-1} sur RAMAN sont accordées vibration d'élongation harmonique C-H²⁴²⁻²⁴³.

Tableau III.10 : Nombres d'ondes de vibration (cm^{-1}) du ADPS calculées à l'aide des méthodes expérimentales et de DFT.

²³⁹ G.P. Ayers, D.E. Pulling, Spectrochim. Acta, 32A, 1976, 1629.

²⁴⁰ C. Solberg, E. Saugen, L.P. Swenson, L. Bruun, T. Isaksson, Determination of fat in live farmed Atlantic salmon using non-invasive NIR techniques. J. Sci. Food Agric. Vol. 83 N°7, pp. 692–696, 2003.

²⁴¹ M. K. Marchewka, J. Janczak, S. Debrus, J. Barana, H. Ratajczak, Solid State Sci. 5 (2003) 643-652.

²⁴² P. Williams. Near-infrared technology getting the best out of light. A short course in the practical implementation of near-infrared spectroscopy for the user. In: A Short Course Held in Conjunction with the 13th ANISG Conference. Australian Near Infrared Spectroscopy Group, Department of Primary Industries—Hamilton Centre. VIC, Canada. 2008.

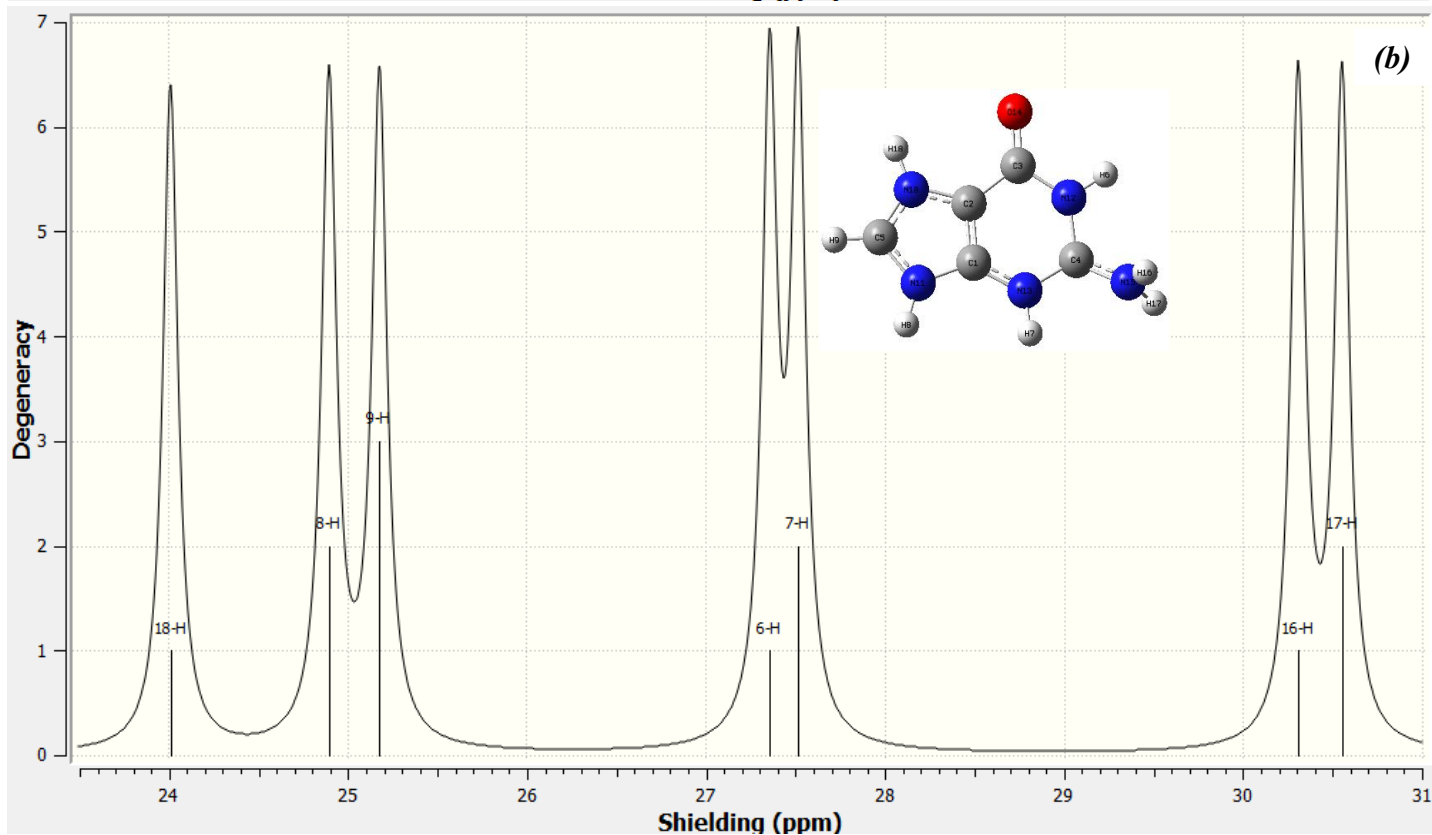
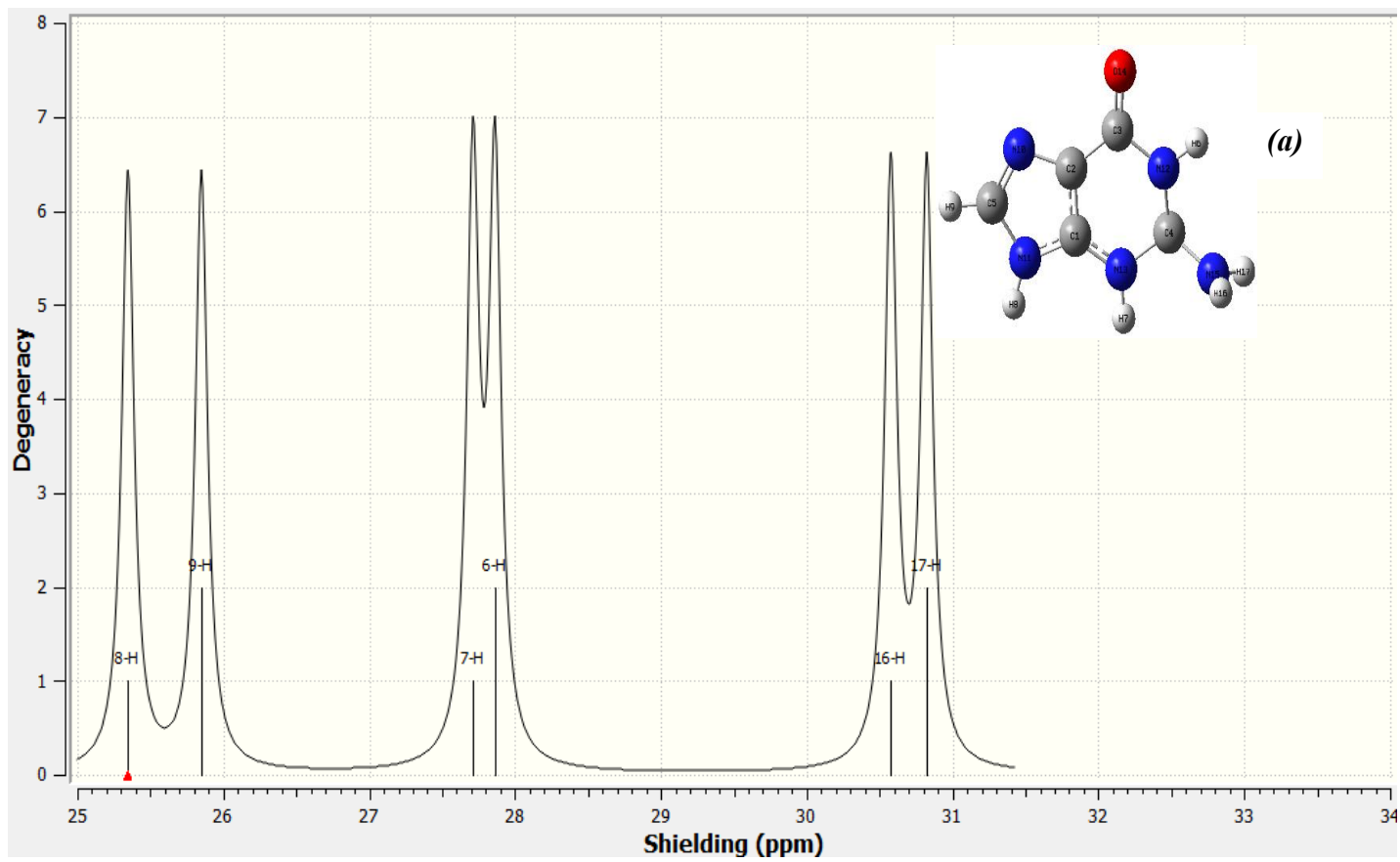
²⁴³ Gavathiotis, E.; Searle, M. S., Structure of the parallel-stranded DNA quadruplex d(TTAGGGT)₄ containing the human telomeric repeat: evidence for A-tetrad formation from NMR and molecular dynamics simulations. Org. Biomol. Chem. 2003, 1 (10), 1650-6.

FT-IR (cm ⁻¹)	DFT/B3LYP/6-31G (d,p)		Assignements	PED(%)
	Infrarouge(cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)		
	5365.49F	5346.51m	C-H harmonoque.	
	5261.01m	5238.13F	H ₂ O: OH str, H ₂ O: OH def	
	4738.26m	4736.79 f	CH str, C=O str.	
3670.65			NH ₂ asy.str, OH str	97.10
2900.85			NH ₂ sym.str, N-H...O str.	86.33
1647.52	1674.71m	1780.28m	CO amide, CO str, CC str, NH ₂ sci	89.53
1609.39	1617.33 m	1568.64f	C=C str, CNar str	89.06
	1531.55F	1568.64f	CC str, CN str.	
1375.10	1342.25F	1355.77f	CN str, CO ip bend	88.67
1250	1209.09f	1209.09f	NH, CN str	93.02
1160.16	1035.64f	1055.78m	CH ip bend	95.40
1066.05	1008.43f	1008.43F	NH op bend, OH bend	84.95
863.34	911.87f	874.62f	Se-O asym str, CN op bend	88.27
815.82			CNC bend, 6-ring, 5-ring	87.62
768.2	773.14f	744.64f	NH ₂ : NH op bend, H ₂ O wag	87.10
676.64			CO op bend, ring op bend	90.04
642.74			OH str	92.43
602.75			OH bend	91.06
546.49	626.08 f	626.08 f	O-Se-O asym def, ip bend 6-ring def.	92.61
507.8			C- NH ₂ ip bend	91.51
	376.99f	376.99m	Se-O sym bend	

F: Forte; m: moyenne; f: faible; asym: asymmetric; sym: symmetric; str : stretching; bend: bending; def: deformation; ip : in-plane; op : out-of-plane; sci ; scissoring.

XI.7.3. Caractérisation par RMN ¹H

Les spectres RMN ¹H de la guanine neutre, la guanine protonée et le composé ADPS sont représentés sur la Figure III.51 (a) pour donner un point de comparaison. Ils ont été obtenus par des calculs théoriques à partir de la structure optimisée au niveau DFT / B3LYP / 6-31G.



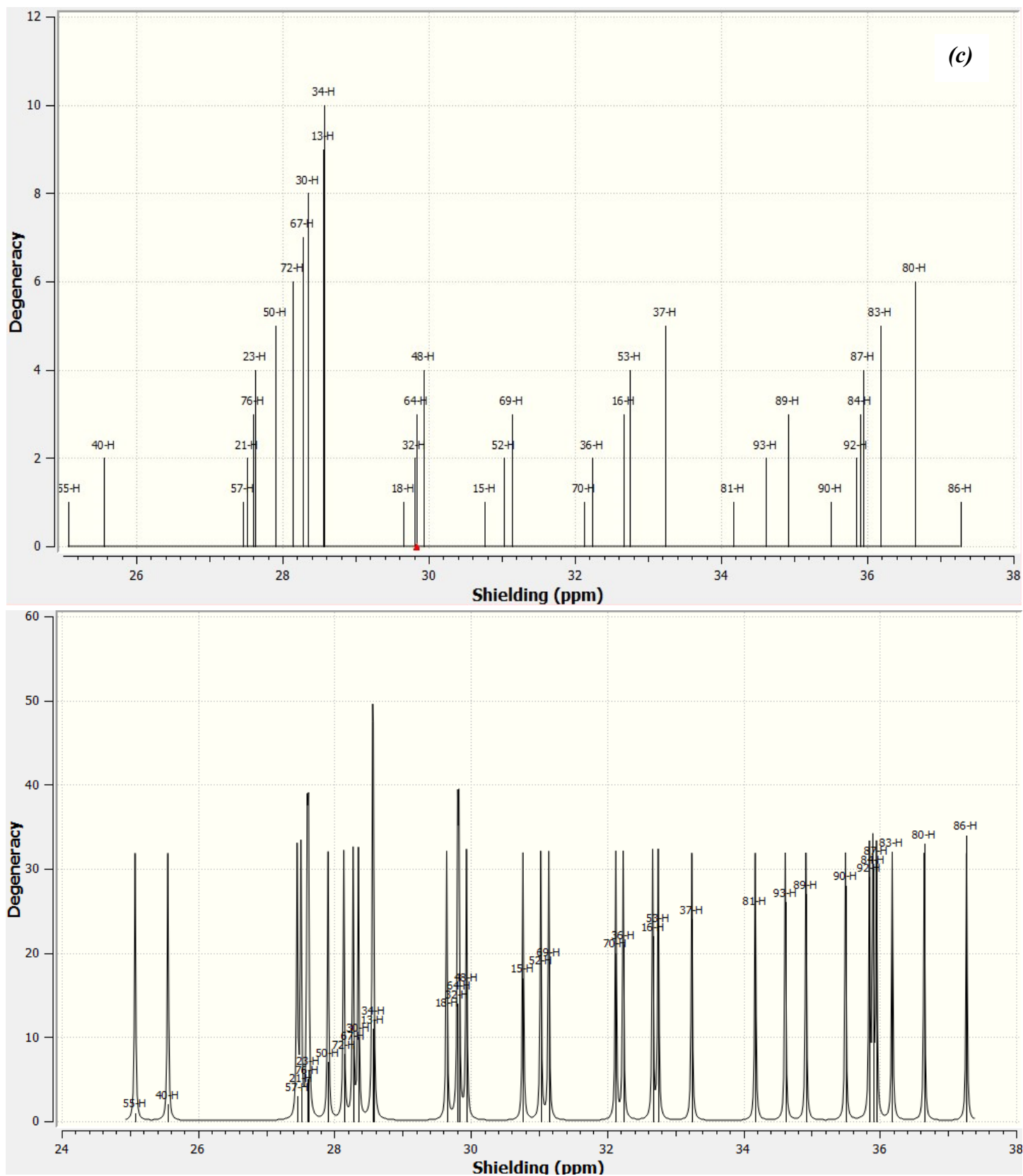


Figure III.51 : Spectres RMN ^1H : (a) RMN ^1H guanine neutre, (b) RMN ^1H guanine protonée, (c) RMN ^1H du composé ADPS.

On observe des pics centrés entre $\delta = 27.35$ ppm et $\delta = 27.51$ ppm pour les protons iminos. L'observation de ce type de signal montre que ces protons interviennent dans la formation d'une liaison hydrogène, et pour la molécule de l'eau les protons échangeables libres sont observables dans la région des déplacements chimiques $\delta > 84$ ppm (H80, H81, H83, H84, H86, H87, H89 et H90) (Figure III.51(c)). De plus, le fort déblindage observé confirme ce résultat ; des déplacements chimiques supérieurs à 27 ppm sont couramment observés pour les protons imino de guanines impliquées dans des liaisons hydrogène ³²⁴.

Les dédoublements observés montrent que la structure obtenue est assez complexe. L'observation des corrélations entre les protons sur le spectre RMN ¹H du composé ADPS (Figure III.51(c)) permet deux conclusions. Premièrement ces corrélations indiquent que les bases sont exclusivement en conformation *syn*. Cette conformation est connue pour empêcher la formation de structure de style ruban de guanines ²⁴⁴⁻²⁴⁵. Deuxièmement le fait d'observer deux corrélations montrent que les bases ne sont pas toutes équivalentes.

La comparaison entre les trois spectres confirme la monoprotonation de guanine.

Conclusion

Un nouveau composé hybride de guanine (ADPS) faisant partie de la famille des composés à transfert de protons a été synthétisé et sa structure a été élucidée par l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal DRX.

L'étude cristallographique effectuée sur un monocristal de l'ADPS a révélé une structure triclinique, cristallisait dans le groupe d'espace P-1, avec les paramètres de maille : $a = 9.5945(3)$ Å, $b = 13.1171(3)$ Å, $c = 14.1905(3)$ Å, $\alpha = 79.756(2)^\circ$, $\beta = 82.036(2)^\circ$, $\gamma = 84.902(2)^\circ$, $V = 1736.70(8)$ Å³, $Z = 2$.

L'unité asymétrique du ADPS est constituée de quatre *guaninium*, deux anions sélénate et cinq molécules d'eau, La structure du composé montre que le cation organique effectue un transfert de proton avec l'acide sélénique. Les anions sélénate s'étendent comme une chaîne avec des molécules d'eau, et les cations de guanine sont situées entre ces chaînes perpendiculaire à la diagonale (*bc*), générant des motifs d'ensemble de graphes tels que : $R^2_2(\#0)$, $D_2^2(5)$, et $D_3(11)$.

Dans le cristal, la cohésion des molécules est assurée par des liaisons hydrogène N—H \cdots O, O—H \cdots O et C—H \cdots O, formant ainsi un réseau supramoléculaire tridimensionnel. La structure est stabilisée par des liaisons hydrogène et intermoléculaires fortes, confirmé par une analyse de la surface Hirshfeld des interactions intermoléculaires enregistrées. Pour l'ADPS, les deux interactions majoritaires sont H \cdots O/O \cdots H (36.5 %) et H \cdots H (23.7 %).

²⁴⁴ Wong, A.; Fettingner, J. C.; Forman, S. L.; Davis, J. T.; Wu, G., The sodium ions inside a lipophilic G- quadruplex channel as probed by solid-state ²³Na NMR. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124 (5), 742-743.

²⁴⁵ Wu, G.; Wong, A.; Gan, Z.; Davis, J. T., Direct detection of potassium cations bound to G-quadruplex structures by solid-state ³⁹K NMR at 19.6 T. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125 (24), 7182-7183.

Les résultats d'une étude théorique utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31G(d,p) sont en bon accord avec les données expérimentales, que ce soit les paramètres géométriques ou les caractéristiques spectroscopique (IR , Raman et RMN 1H), ou même l'analyse HOMO-LUMO et le spectre de densité d'états total TDOS qui ont été réalisées pour visualiser les orbitales moléculaires frontières.

L'évaluation complémentaire des Potentiels Electrostatiques Moléculaires (MEP) du composé étudié a montré que la zone de potentiel négatif est concentrée autour de l'anion sélénate, tandis que la région de potentiel positif est principalement localisée sur le cation guaninium. L'analyse NBO confirme l'existence d'interactions par liaison hydrogène et intermoléculaires dans ADPS.

Chapitre IV

Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et Etude Théorique du Composé Cytosinium Hydrogènesélénate

"Contempler un cristal, c'est contempler l'ordre caché qui gouverne l'univers, c'est voir la beauté de la nature exprimée dans sa forme la plus pure et la plus parfaite."

"La cristallographie est l'art de révéler la structure cachée de la matière, où les atomes dansent selon les règles de la géométrie, créant des formes étonnantes et des motifs infinis."

"Les cristaux sont les pierres précieuses de la science, témoins silencieux des forces qui ont sculpté notre monde depuis des milliards d'années."

I. Introduction

La cytosine ou 6 - aminopyrimidine -2- one, (Figure IV.1) est une base azotée de la famille des pyrimidines, de formule brute $C_4H_5N_3O$. Elle participe à la formation de la cytidine (où la cytosine est associée à un ribose) qui entre notamment dans la composition des acides nucléiques (ADN et ARN), du CMP, du CDP et du CTP. Dans les acides nucléiques, la cytosine s'apparie avec la Guanine grâce à trois liaisons hydrogènes. Elle est la seule base pouvant être méthylée dans l'ADN, une modification épigénétique qui a pour effet de modifier l'expression des gènes.

La cytosine a été isolée pour la première fois de l'acide nucléique du tissu de thymus de veau en 1894. Sa structure proposée a été confirmée la même année où cette base a été synthétisée en laboratoire en 1903²⁴⁶. La cytosine, également appelée 6-aminopyrimidine-2-one, est une base azotée, plus précisément une base pyrimidique fondamentale qui compose l'ADN. Elle forme toujours des paires avec la guanine par des liaisons hydrogène, contribuant ainsi à la formation de la double hélice de l'ADN.

La protonation de la cytosine peut jouer un rôle dans divers processus biochimiques, y compris la reconnaissance des bases dans l'ADN et l'ARN, ainsi que dans les réactions chimiques impliquant cette molécule. Cependant, il est important de noter que les propriétés spécifiques de la protonation de la cytosine dépendent des conditions environnementales et des interactions moléculaires en jeu.

Une recherche bibliographique a mis en évidence quelques composés, à base de cytosinium qui sont: le cytosine²⁴⁷, le cytosinium bisulfate²⁴⁸, le di(1-méthylcytosinium) tetrachlorocobaltate (II)²⁴⁹, 2-(2-Pyridyl) pyridinium triiodide²⁵⁰, le bis(cytosinium) tetrachlorodiméthylstannate(IV), le bis(1-méthylcytosinium) tetrachlorocuprate(II)²⁵¹, le 5-fluorocytosinium salicylate²⁵², le cytosinium

²⁴⁶ Sinden, R. R., (1994) DNA Structure and Fonction (Academic Press, San Diego).

²⁴⁷ Sridhar, B., Nanubolu .J. B & Ravikumar. K, (2015). Acta Cryst. C 71, 128-135.

²⁴⁸ Cherouana, A. (2004). Thèse D'état. Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.

²⁴⁹ Hillgeris, E. C., Lippert, B. (1994). Acta Cryst. C50, 670-671.

²⁵⁰ Fialho De Assis, E., Howie, A., Wadell, L. (1996). Acta Cryst. C52, 955-957.

²⁵¹ Valle, G., Ettorre, R., Peruzzo, V. (1995). Acta Cryst . C51, 2273-2275.

²⁵² Parabakaran, P., Murugesan. S., Muthiah, P. T., Bocelli, G., Righi, L. (2001). Acta Cryst. E57, o933-o936.

hydrochloride²⁵³, le cytosinium nitrate²⁵⁴, le bis (5-bromocytosinium) tetrachloropalladate (II)²⁵⁵, le tri dicytosinium tetrachlorozincate ²⁵⁶, le bis (1-méthylcytosinium) tetrachlorocuprate²⁵⁷, le cytosinium hemitetrachlorozincate-cytosine²⁵⁸, Cytosinium hydrogènesèlène²⁵⁹, le Hydrogen-bonding patterns bis (cytosinium) tartarate monohydrate ²⁶⁰, le Cytosinium 6-chloropyridine-3-carboxylate²⁶¹, le cytosinium hydrogen maleate–cytosine ²⁶², le Cytosinium orotate dihydrate²⁶³, le Adeninium cytosinium sulfate ²⁶⁴, Bis(cytosinium) aquapentachloridoindate(III), Cytosinium–hydrogen maleate–cytosine²⁶⁵, 4-amino-2-oxo-2,3-dihydropyrimidin-1-ium nicotinate monohydrate ²⁶⁶, Hydrogen bonding in cytosinium dihydrogen phosphite ²⁶⁷ et le cytosinium dihydrogenmonophosphate ²⁶⁸.

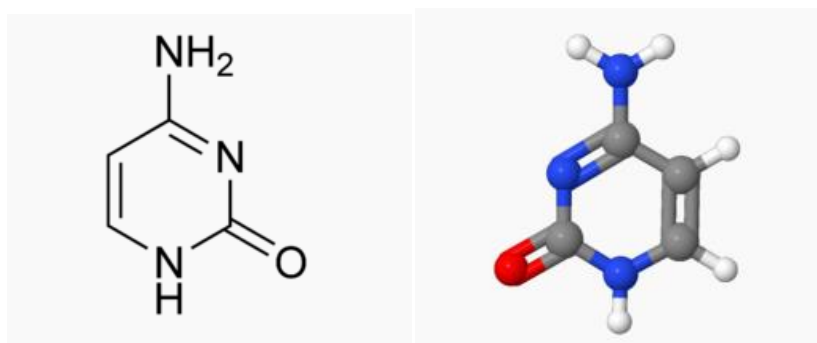


Figure IV.1 : Structure de la cytosine.

- ²⁵³ Neil, S. M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1079-1082.
- ²⁵⁴ Cherouana, A., Benali-Cherif, N., Bendjeddou, L. (2003). *Acta Cryst.* E59, o180-o182.
- ²⁵⁵ Casellato, U., Ettore, R., Graziani, R., (1993). *Acta Cryst.* C49, 956-957.
- ²⁵⁶ Bourne, P. E., Taylor, M. R. (1983). *Acta Cryst.* C39, 430-432.
- ²⁵⁷ Ogawa, K., Nishitani, K., Fujiwara, T., Shirotake, S., Tomita, K.-L. (1979). *Acta Cryst.* B35, 965-967.
- ²⁵⁸ Fujinami, F., Ogawa, K., Arakawa, Y., Shirotake, S., Fujii, S., Tomita, K. I. (1979). *Acta Cryst.* B35, 968-969.
- ²⁵⁹ Takouachet, R., Benali-Cherif, R & Benali-Cherif, N., (2014). *Acta Cryst.* E70, o186-o187
- ²⁶⁰ Jaikumar, P., Sundar, T. V., Sharmila, N., Balakrishnan, T & Ramamurthi, K., (2017). *UCrData* . 2, x170448.
- ²⁶¹ Darios, R. S., Jasmine, N. J., Karthikeyan, A., Muthiah, P. T & Perdih, F., (2018). *Acta Cryst.* C74, 325–331
- ²⁶² Fábry, J., (2016). *Acta Cryst.* E72, 509-511
- ²⁶³ Portalone, G., (2013). *Acta Cryst.* E69, o14-o15
- ²⁶⁴ Cherouana, A., Bousboua, R., Bendjeddou, L., Dahaoui, S and Lecomte, C. (2009). *Acta Cryst.* E65, o2285-o2286
- ²⁶⁵ Benali-Cherif, N., Falek, W & Direm, A., (2009). *Acta Cryst.* E65, o3058-o3059
- ²⁶⁶ B. Sridhar and K. Ravikumar, *Acta Cryst.* (2010). C66, o414-o417
- ²⁶⁷ A. Messai, N. Benali-Cherif, E. Jeanneau and D. Luneau, *Acta Cryst.* (2009). E65, o1147-o1148
- ²⁶⁸ Bagieu-Beucher, M. (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-240.

II. Synthèse

Le composé hybride cytosinium hydrogéné-sélénate ($C_4H_6N_3O^+$) ($HSeO_4^-$) a été préparé à partir d'une solution aqueuse de cytosine (1.0 mmol) dans l'eau (10 cm³), en l'ajoutant à une solution d'acide sélénique (excès). Le mélange a été laissé à température ambiante jusqu'à ce que des monocristaux sont formés après quelques semaines.

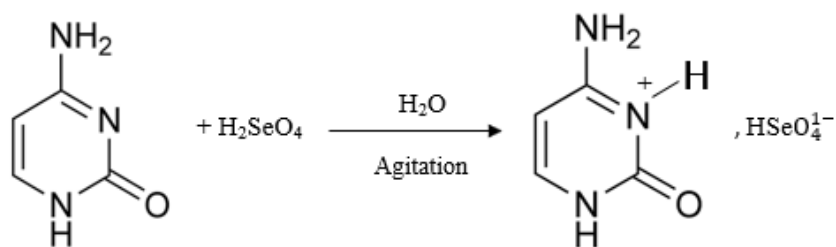


Schéma IV.1 : Synthèse de composé hybride cytosinium hydrogéné-sélénate ($C_4H_6N_3O^+$) ($HSeO_4^-$).

III. Etude cristallographique

III.1. Résolution et Affinement de la structure

L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre STOE IPDS 2. Le monocristal est de dimension (0.45 × 0.38 × 0.23mm). La longueur d'onde utilisée est celle du molybdène $\lambda_{MoK\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$, dans le domaine angulaire en θ allant de 2.3 ° à 30.8°, avec un mode de balayage ω - ϕ scan.

La résolution structurale et les calculs d'affinement, du composé $CytHSeO_4$ ont été effectués en réalisant le traitement des données de diffraction à l'aide des différents programmes disponibles dans le package OLEX2. ²⁶⁹

Le composé hybride *cytosinium hydrogéné-sélénate* cristallise dans le groupe d'espace P_{-1} du système triclinique. Les paramètres de la maille, les conditions d'acquisition des données et les paramètres et résultats de l'affinement de la structure sont décrits dans le Tableau IV.1.

²⁶⁹ O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. *J. Appl. Cryst.*, 42 (2009), pp. 339-341.

Tableau IV.1 : Données cristallographiques, Conditions d'enregistrement et affinement.

<i>Données cristallographiques</i>	
Unité asymétrique	$C_4H_7N_3O_5Se$
Masse molaire (g/mol)	512.17
Température/K	293(2)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a/Å	6.4301(7)
b/Å	6.9544(8)
c/Å	9.0833(10)
$\alpha/^\circ$	81.749(9)
$\beta/^\circ$	84.480(9)
$\gamma/^\circ$	89.012(9)
Volume/Å ³	400.11(8)
Z	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	2.126
μ/mm^{-1}	4.690
F(000)	252.0
Dimension du cristal (mm)	0.45 × 0.38 × 0.23
<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	STOE IPDS 2
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
T _{min} , T _{max}	0.214, 0.480
Limites de θ (°)	$\theta_{\text{max}} = 30.8^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.3^\circ$
Limites h.k.l	$-9 \leq h \leq 9$, $-9 \leq k \leq 9$, $-13 \leq l \leq 12$
Réflexions mesurées	8190
Réflexions indépendantes	122502488 [$R_{\text{int}} = 0.1121$, $R_{\text{sigma}} = 0.0715$]
Reflections avec $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0712$, $wR_2 = 0.1696$
R_{int}	0.123
<i>Affinement en F²</i>	
R [$F^2 > 2s(F^2)$]	0.071
wR(F^2)	0.175
S	1.24
Nombre de réflexion	2488
Nombre de paramètres	153
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ³)	1.81, -1.78

La résolution structurale a été faite à l'aide de la chaîne des logiciels *WinGX*²⁷⁰. La solution partielle a été réalisée avec le programme *SIR2014*²⁷¹. L'affinement final de la structure à l'aide du programme *SHELXL2014*²⁷² a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : $R = 7.1\%$ et $wR = 17.5\%$ avec une estimée de la variance S de 1.24. Les principaux résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau IV.1. À ce stade de l'affinement, une Fourier différence finale n'a révélé aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\max} = 1.81 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -1.78 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$).

III.2. Visualisations de la Structure

Les représentations graphiques et l'analyse des différentes interactions ont été réalisées à l'aide des logiciels, *Mercury 3.3.1*²⁷³.

III.2.1. Unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé hybride cytosinium hydrogéné-sélénate (*CytHSeO₄*) est constituée d'un anion *hydrogéné-sélénate* (*HSeO₄⁻*), et un cation organique *cytosinium* (*C₄H₆N₃O⁺*) (Figure IV.2).

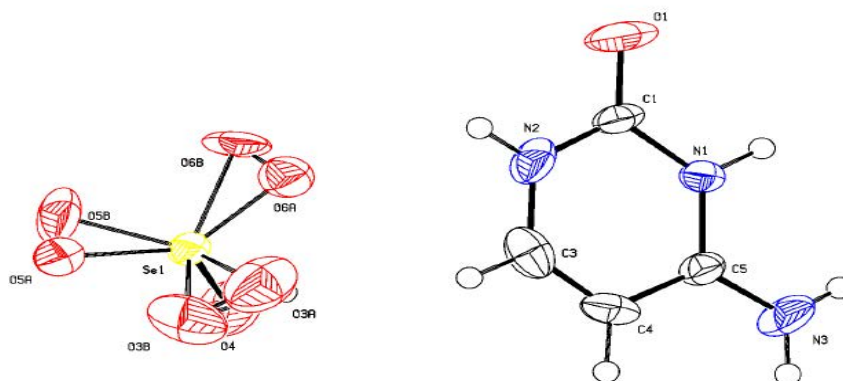


Figure IV.2 : Unité asymétrique du composé *CytHSeO₄*.

L'empilement cristallin du composé se présente comme une alternance de plans cationiques et de plans anioniques (Figure IV.3).

²⁷⁰Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

²⁷¹Burla, M. C., Caliendo, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306-309.

²⁷²Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.

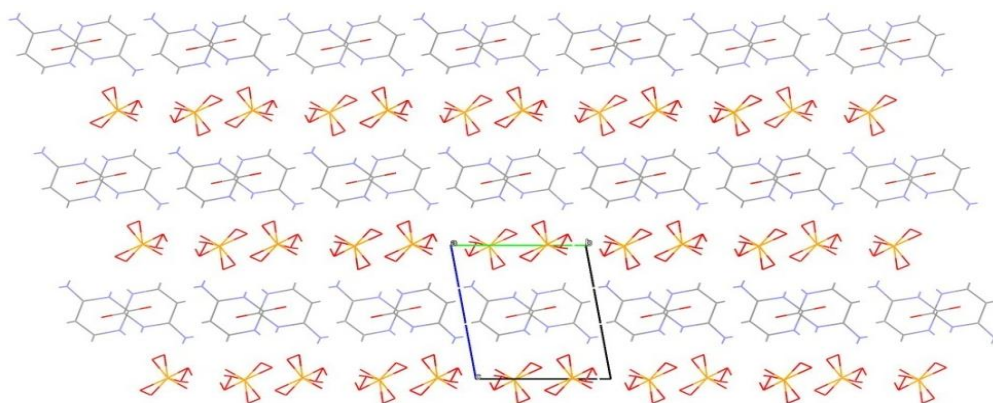


Figure IV. 3 : Couches cationiques et couches anioniques dans le CytHSeO₄.

Ces plans, se développant suivant l'axe a et sont générés par l'assemblage de cations cytosinium, et d'anions hydrogènesélénate. Chaque plan des anions est formé de doubles chaînes à $a = 0$ et $a = 1$ se développant le long de l'axe c . Chaque plan de cation est constitué de cytosinium à $c = 1/2$ (Figure IV.4).

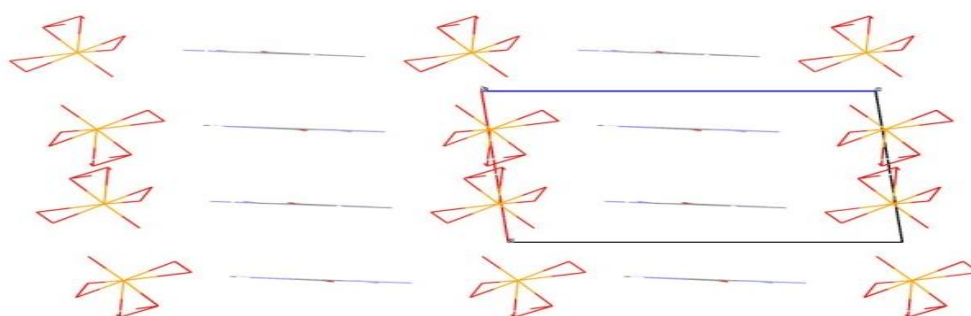


Figure IV.4 : Empilement cristallin de la structure suivant la direction [010].

L'empilement cristallin du composé se présente comme une alternance de plans cationiques et de plans anioniques suivants à l'axe c (Figure IV.5)

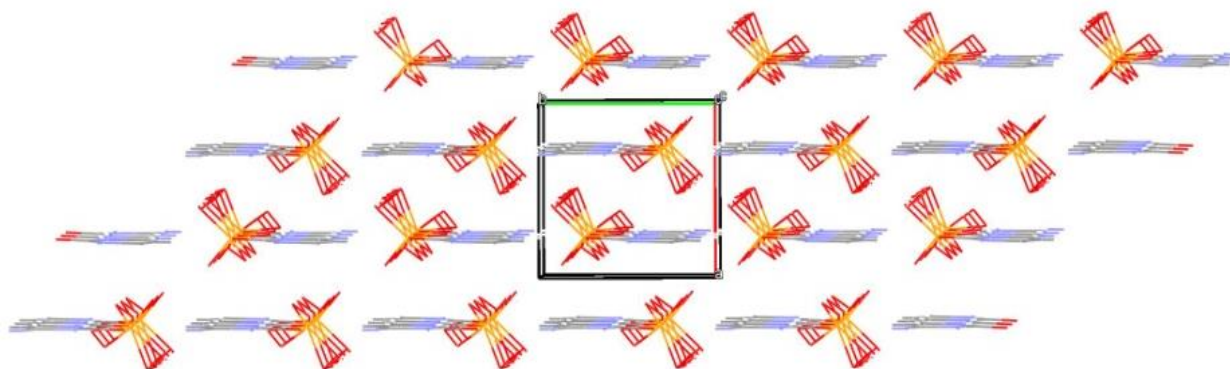


Figure IV.5 : Empilement cristallin de la structure suivant la direction [001].

L'arrangement de cette structure est constitué par des couches d'anions (HSeO_4^-) et des couches de cations organiques ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3^+$) (Figure IV.6). Les deux types des couches sont connectées au moyen de liaisons hydrogène de type $\text{O-H}\dots\text{O}$, $\text{N-H}\dots\text{O}$ et $\text{C-H}\dots\text{O}$ mettant en jeu les atomes d'oxygène de l'anion (HSeO_4^-), les atomes d'oxygène de cation *cytosinium*, les atomes d'hydrogène du groupement amine et les hydrogène de cycle pyrimidique. Selon le type d'interaction, ces liaisons sont fortes, modérées ou faibles.

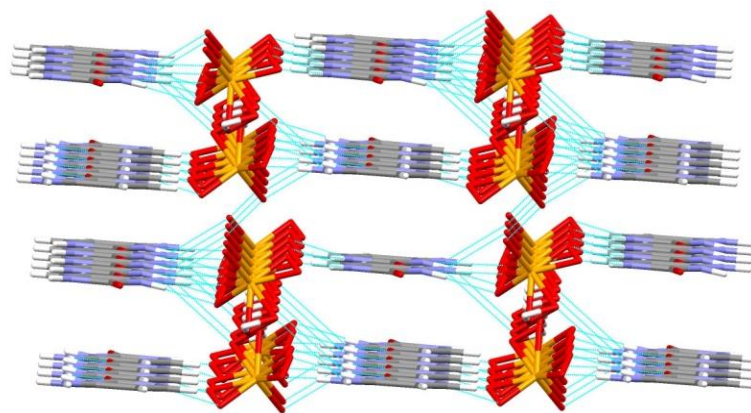


Figure IV.6 : Liaisons hydrogène dans le CytHSeO₄.

III.2.2. L'anion hydrogènesélénate (HSeO_4^-)

Les couches anioniques qui se développent suivant l'axe *b*, sont situées au plan (*ab*). (Figure IV.7)

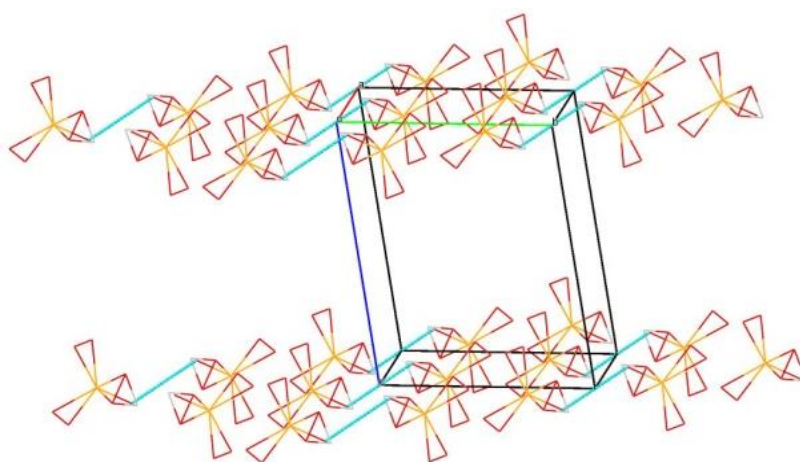


Figure IV.7 : Projection des anions suivant l'axe *b*.

III.2.2.1. Les distance et des angles

La géométrie de l'anion *hydrogènesélénate* est représentée sur la Figure IV.8 ; les distances Se-O appartiennent à l'intervalle 1.706 (18) Å (La liaison Se1-O3A) et 1.555(10) Å (La liaison Se1-O6A) et les angles O-Se-O varient entre 29.0(5) ° et 137.1(6) °. Tandis que les angles O-Se-H varient entre 15 (3) ° et 143(3) °. Ces résultats ont révélé une agitation thermique anisotrope assez élevée pour les atomes d'oxygène (Figure IV.8). Cette agitation est due à un désordre généré par l'oscillation des longueurs de liaison et angle dans l'anion *hydrogènesélénate*.

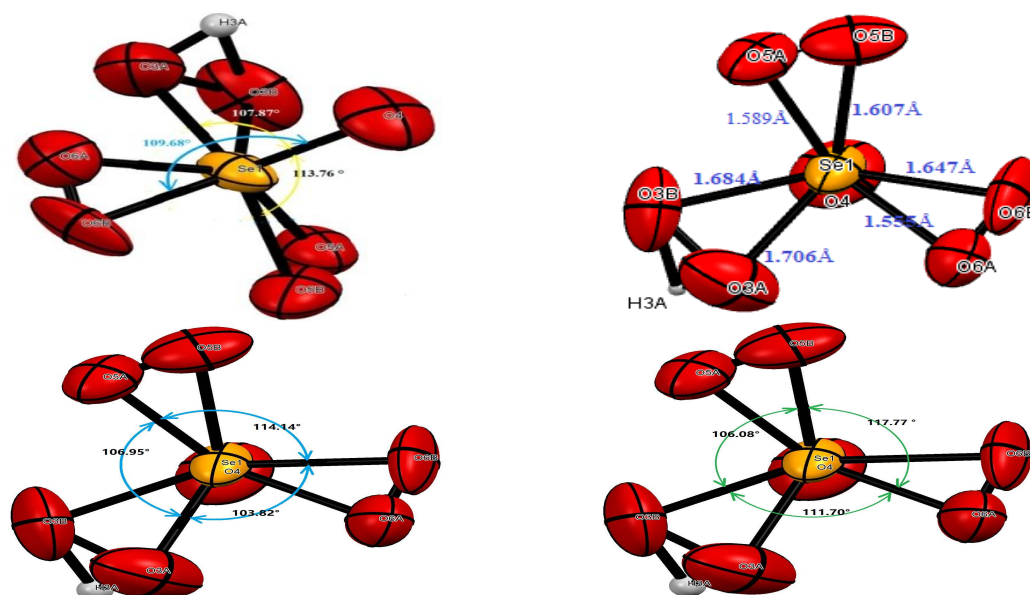


Figure IV.8 : Les Angles et les distances interatomiques dans l'anion *hydrogènesélénate*.

Les positions des différents atomes et leurs facteurs d'agitation thermique sont consignés dans les tableaux **B.2** et **B.3** de l'annexe.

III.2.3. Le cation organique Cytosinium

Les cations *cytosinium* sont situés entre les chaînes anioniques formées par les anions $HSeO_4^-$ (Figure IV.6). Ces cations se présentent sous forme de deux chaînes prolongées suivant la direction de l'axe *b* (Figure IV.9).

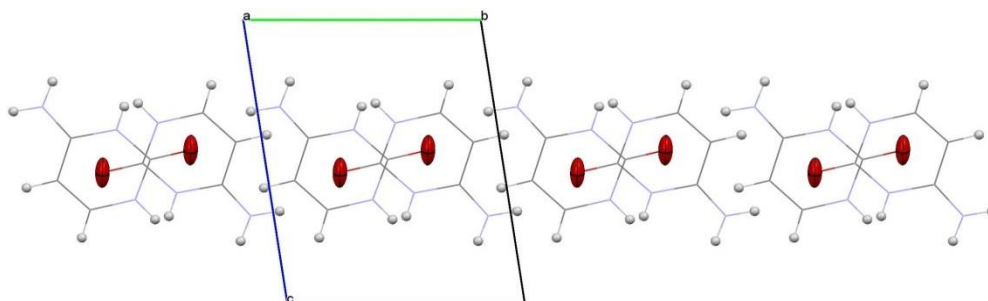


Figure IV.9 : Projection des cations sur le plan (bc).

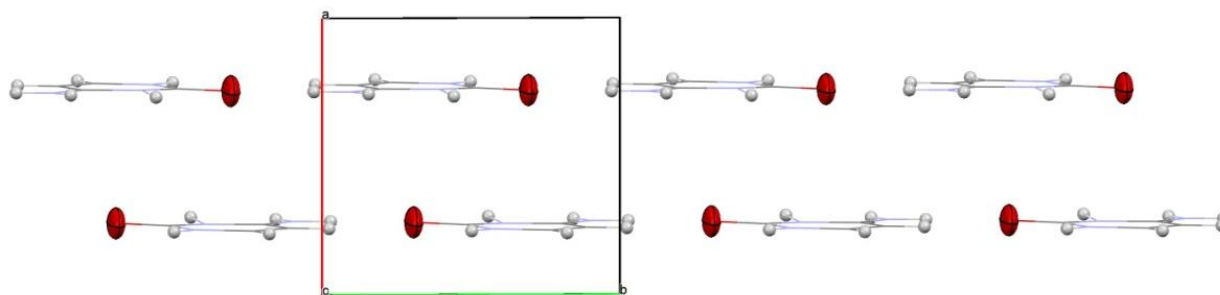


Figure IV.10 : Projection des cations sur le plan (ab).

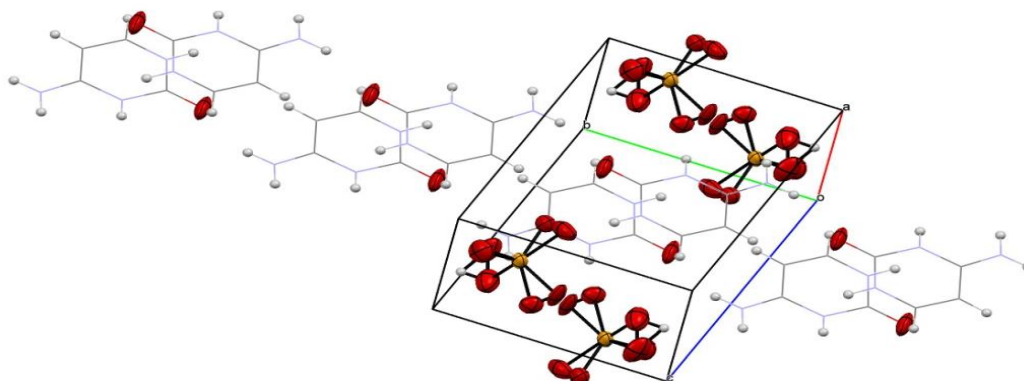


Figure IV.11 : Projection des cations entre les deux couches des anions.

Les couches cationiques se développent parallèlement à l'axe **b** et Les deux cycles pyrimidiques dans la maille sont parallèles (Figure IV.12).

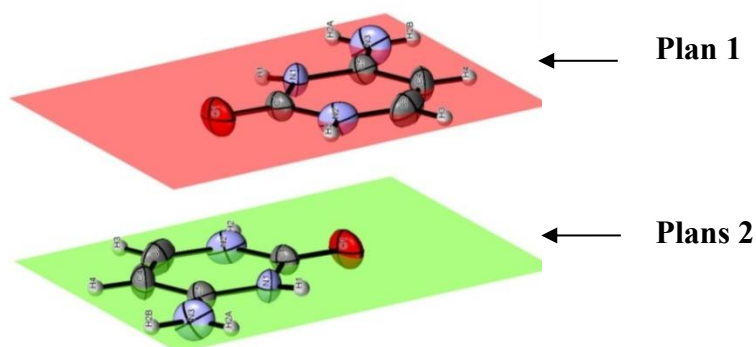
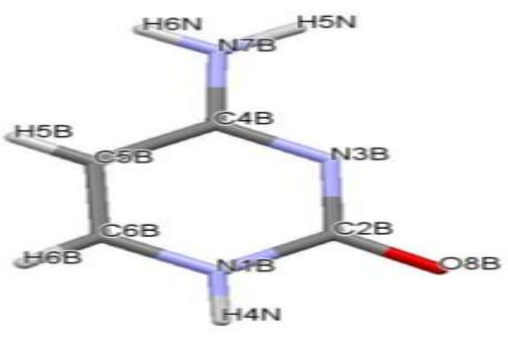
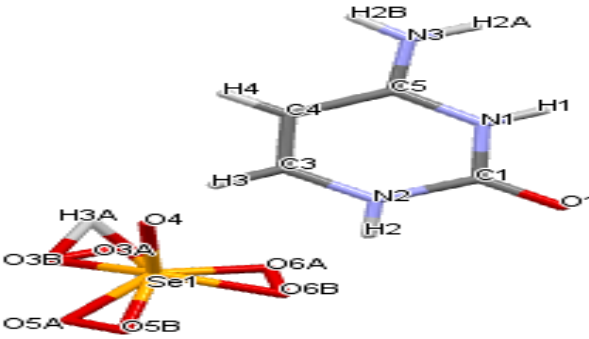


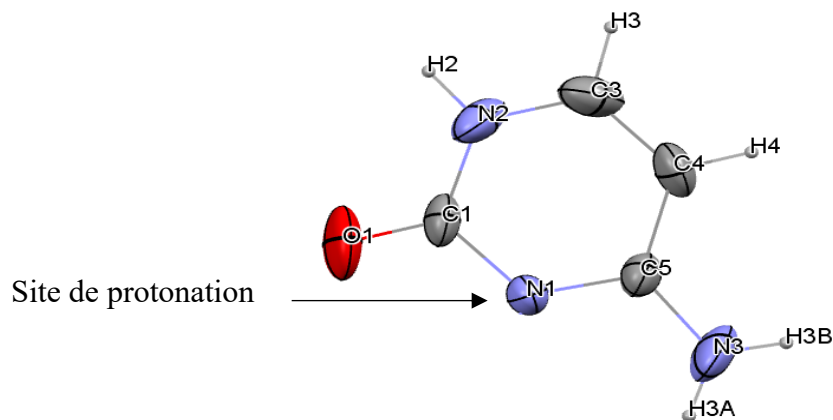
Figure IV.12 : Projection des deux cations.

Une étude comparative des distances et angles entre le composé étudié et la cytosine ²⁷⁴ est présentée dans le Tableau IV.2.

²⁷⁴ Sridhar. B, Nanubolu .J. B & Ravikumar. K, (2015). Acta Cryst. C 71, 128-135.

Tableau IV.2 : Comparaison les distances (Å) et angles (°) entre la cytosine neutre et le cation organique *cytosinium*.

 Cytosine				 CytHSeO ₄			
Distance (Å)		Angle (°)		Distance (Å)		Angle (°)	
N7-C4	1.322	C5-C4-N3	121.68	N3-C5	1.310	C4-C5-N1	117.80
C4-C5	1.426	C4-N3-C2	120.32	C5-C4	1.416	C5-N1-C1	124.80
C5-C6	1.344	N3-C2-N1	118.39	C4-C3	1.349	N1-C1-N2	114.80
C6-N1	1.347	C2-N1-C6	121.94	C3-N2	1.359	C1-N2-C3	122.71
N1-C2	1.376	N1-C6-C5	120.84	N2-C1	1.364	N2-C3-C4	121.90
C2-N3	1.352	C6-C5-C4	116.78	C1-N1	1.380	C3-C4-C5	117.77
N3-C4	1.322	N7-C4-N3	117.90	N1-C5	1.357	N3-C5-N1	118.54
C2-O8	1.344	N7-C4-C5	120.42	C1-O1	1.217	N3-C5-C4	123.59
N1-H4	0.885			N2-H2	0.860		
N7-H5N	0.921			N3-H2A	0.860		
N7-H6N	0.955			N3-H2B	0.860		
C5-H5	0.930			C3-H3	0.930		
C5-H6	0.930			C4-H4	0.930		


Figure IV.13 : Site de protonation de CytHSeO₄.

La cytosine est une molécule plane avec un système cyclique conjugué, et sa protonation se produit sur l'atome d'azote N1. Cette protonation a un impact significatif sur la géométrie de l'atome N1. On observe une augmentation de l'angle C5—N1—C1 par rapport à la cytosine neutre de 4,48°. De plus, les angles C4—C5—N1 et N1—C1—N2 diminuent de 3,88° et 3,59° respectivement (Tableau IV.2).

Les deux angles dièdres observés entre le groupement amine et la pyrimidine du cation organique *cytosinium*, C1—N1—C5—N3 et N3—C5—C4—C3 sont de 178,2° et 180°, respectivement. Cela confirme la bonne planéité du cation *cytosinium*.

IV. Liaisons hydrogène dans le *CytHSeO₄*

Des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène, formés à partir des groupements amine des cations *cytosinium*, le groupement oxo et l'hydrogènesélénate, sont observés dans le composé hybride étudié. Les liaisons hydrogène caractéristiques de ce composé sont reportées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Liaisons hydrogène dans le composé *CytHSeO₄* (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O3A-H3AA\cdots O3B^{iii}$	0.44 (9)	2.21(5)	2.37(2)	107(7)
$O3A-H3AA\cdots O3A^{iii}$	0.44 (9)	2.51(2)	2.59(3)	96(3)
$N1-H1\cdots O6B^i$	0.94(8)	1.83(8)	2.743(10)	162(8)
$N1-H1\cdots O6A^i$	0.94(8)	1.78(8)	2.700(10)	164(7)
$N2-H2\cdots O5B^{ii}$	0.86	1.88	2.720(11)	163.8
$N2-H2\cdots O5A^{ii}$	0.86	2.03	2.862(12)	162.9
$N3-H2B\cdots O1^{ii}$	0.86	2.150	2.952	154.95
$N3-H2A\cdots O6B$	0.86	2.485	3.180	138.51
$C4-H4\cdots O5A$	0.930	2.522	3.291	140.20
$C4-H4\cdots O1$	0.930	2.475	3.207	135.69

Codes de Symétries : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $-x+1, -y, -z+2$, $x,+y-1,+z$

L'arrangement structural du composé *CytHSeO₄* est caractérisé par trois types de liaisons hydrogène : **O-H...O**, **N-H...O** et **C-H...O**, entre les anions et les cations, assurées par cinq

donneurs et sept accepteurs. Deux interactions fortes de type $O-H...O$: cinq interactions intermoléculaires modérées de type $N-H...O$ et trois de type $C-H...O$ sont formées à partir de cations *cytosinium* et anions de *hydrogènesélénate*. La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont renforcées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes de type $C-H...O$ faisant interagir les deux entités anioniques et cationiques (Figure IV.14).

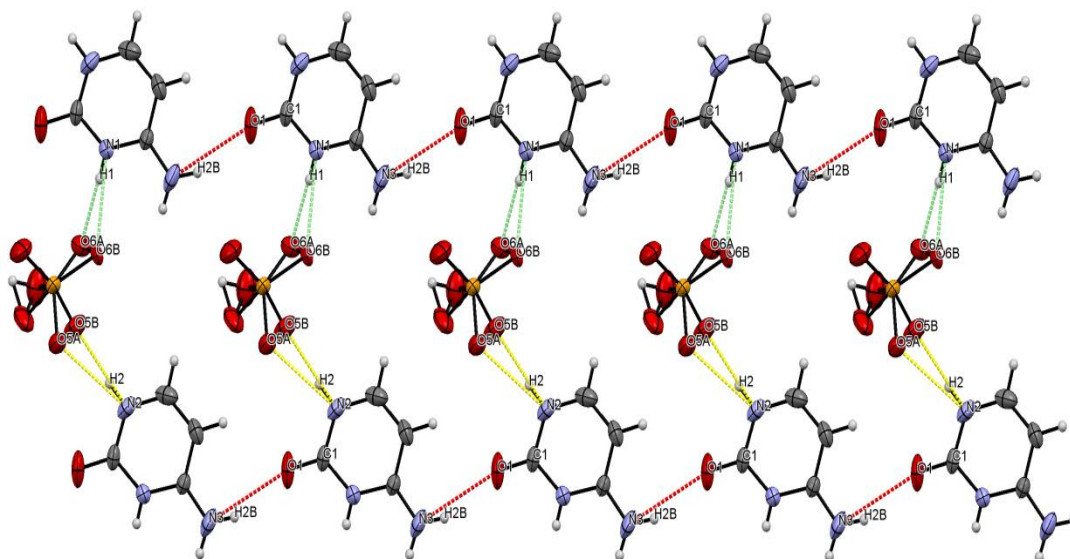


Figure IV.14 : Réseau de liaisons hydrogène dans le CytHSeO₄.

Les interactions entre les deux anions minéraux est assurée par des liaisons hydrogènes tandem de type $O-H...O$. Ce type de liaison hydrogène est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau ou les atomes d'hydrogène sont désordonnés²⁷⁵.

Il existe une corrélation entre les liaisons et les angles, plus l'angle est large plus la liaison est courte. Par conséquent, les distances H...O peuvent varier de 1.6 à 3.0 Å²⁷⁶ (Figure IV.15).

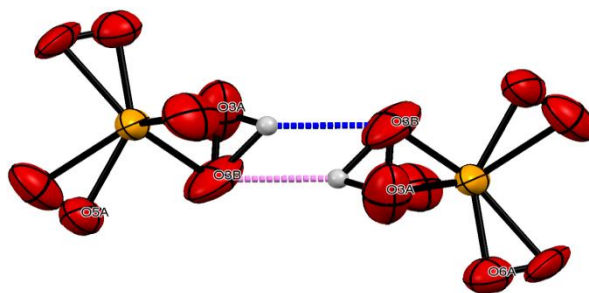


Figure IV.15 : Liaisons hydrogène tandem.

²⁷⁵ Pace, C. N., Shirley, B. A., McNutt, M. & Gajiwala, K. (1996). Forces Contributing to the Conformational Stability of Proteins. FASEB J. 10, 75-83.

²⁷⁶ Messai, A. Thèse De Doctorat En Sciences, Université mentouri de Constantine.

V. Environnement des différentes entités

V.1. Environnement de l'anion hydrogènesélénate $HSeO_4^-$

L'anion $HSeO_4^-$ établit :

- Deux liaisons de type O-H...O avec un autre anion $HSeO_4^-$.
- Cinq liaisons hydrogène de type N-H...O avec deux cations *cytosinium* dont quatre impliquent les deux atomes d'hydrogène H1 et H2 qui sont deux liaisons à trois centres chélatées et la cinquième implique l'atome H2A.
- Une liaison hydrogène à deux centres de type C-H...O avec un troisième cation *cytosinium*; mettant en jeu l'hydrogène H4 (Figure IV.16).

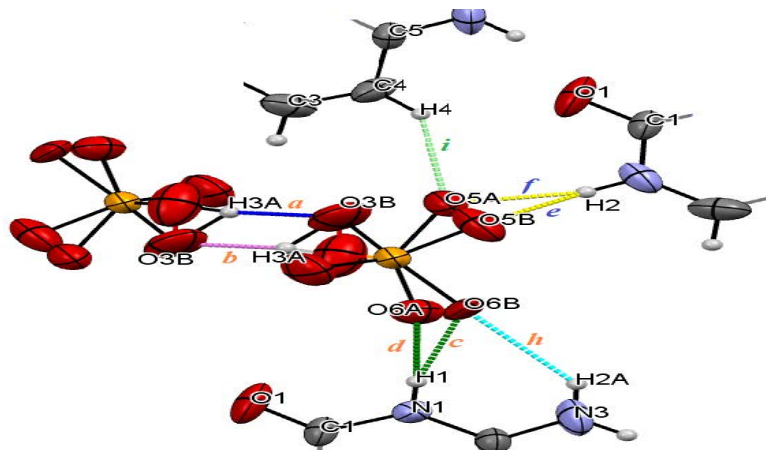


Figure IV.16 : Environnement de l'anion $HSeO_4^-$.

V.2. Environnement de cation cytosinium

Dans le composé *Cytosinium hydrogènesélénate*, chaque entité cytosinium est entourée par :

- Trois anions hydrogènesélénate formant ainsi cinq interactions modérées de type $N-H...O$ et une interaction $C-H...O$.
- Deux cations formant deux liaisons hydrogène de type $C-O...H$, deux liaisons de type $C-H...O$ et une liaison de type $N-H...O$ (Figure IV.17).

La liaison hydrogène la plus forte est observée entre le cation et l'anion, avec une distance N1-H1...O6A de 2,700 (10) Å.

Dans toutes les liaisons hydrogène de type $N-H...O$, les atomes donneurs sont les atomes d'azote (N) présents dans les cations, tandis que les atomes accepteurs sont les atomes d'oxygène (O).

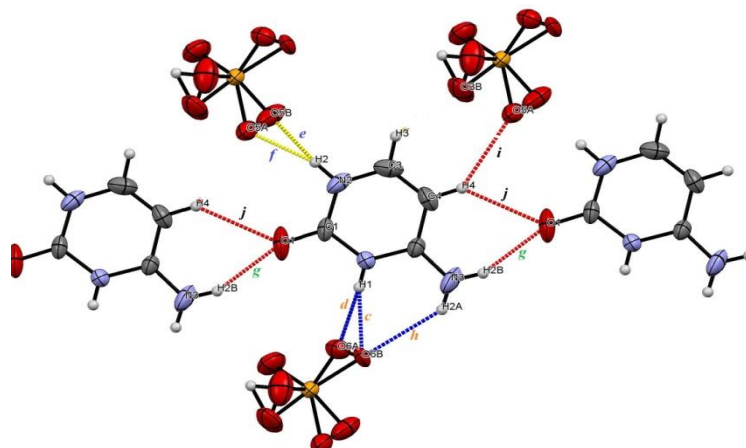


Figure IV.17 : Environnement de cation cytosinium

VI. Graphes et Motifs des liaisons hydrogène

La cohésion dans l'arrangement atomique du composé CytHSeO_4 est assurée par l'existence de dix (10) liaisons hydrogène différentes ($a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$), dont deux sont fortes ($\text{O-H}\dots\text{O}$) et huit sont modérées ($\text{N-H}\dots\text{O}$ et $\text{C-H}\dots\text{O}$). Pour étudier la corrélation de ces liaisons, on utilise la théorie des graphes de *Bernstein*.

VI.1. Liaisons hydrogène de type $\text{O-H}\dots\text{O}$

La structure cristalline du CytHSeO_4 comporte deux liaisons hydrogène fortes note (a) et (b) de type $\text{O-H}\dots\text{O}$ et la combinaison entre les deux liaisons forment une liaison hydrogène tandem (Figure IV.18).

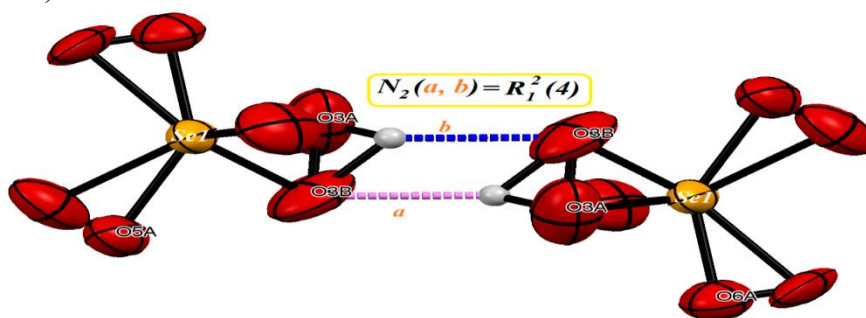


Figure IV.18 : Liaisons hydrogène de type $\text{O-H}\dots\text{O}$.

VI.2. Liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{O}$

Les six liaisons hydrogène modérées $\text{N-H}\dots\text{O}$ sont formées à partir des deux atomes d'hydrogène de groupement amine (H2B et H2A) et les deux hydrogènes des atomes de l'azote dans le cation *cytosinium* (H1 et H2). Le graphe unitaire correspondant est $\text{N1} = \text{D}$.

Les deux atomes d'hydrogène H2 et H1 sont impliqués dans une liaison hydrogène à trois centres chélatée reliant les deux oxygènes (O5A , O5B) et (O6A , O6B) respectivement.

Le même oxygène O6B de l'anion donne lieu à une autre liaison hydrogène bifurquée formée avec les deux azotes N1 et N3 (Figure IV.19).

La combinaison entre la liaison hydrogène (g) conduit à une chaîne infinie $\text{C}_1^1(6)$ de six motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur (Figure IV.19).

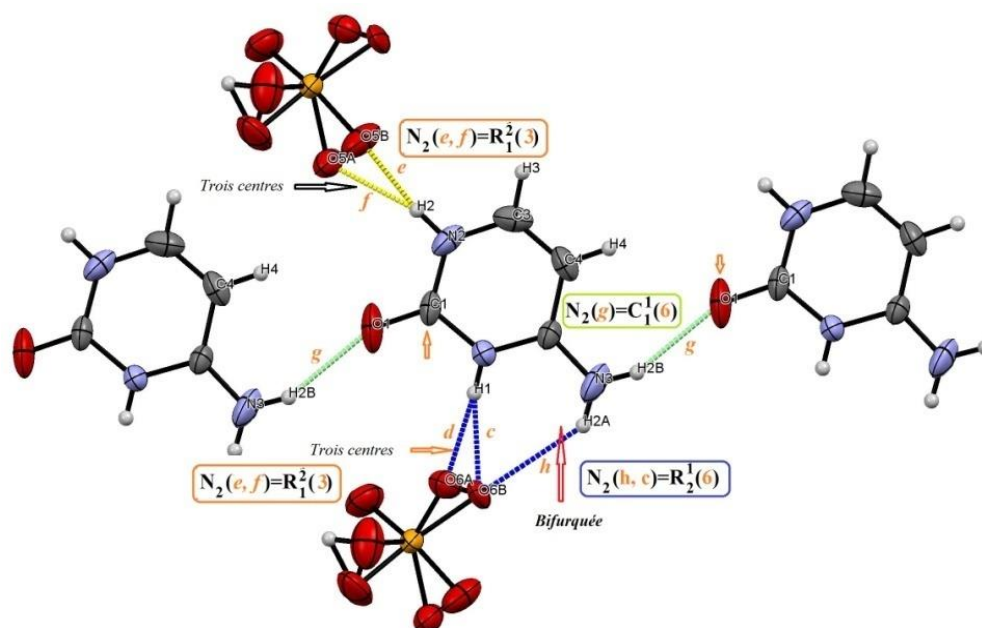


Figure IV.19 : Les graphes binaires et la combinaison entre eux.

La combinaison entre les liaisons hydrogène (d), (f) et (g) conduit à un cycle $R_3^5(26)$ de vingt-six motifs, mettant en jeu trois donneurs et cinq accepteurs, tandis que la combinaison entre les liaisons hydrogène (d) et (c) conduit à un cycle $R_1^2(3)$ de trois motifs, mettant en jeu un donneur et deux accepteurs (Figure IV.20).

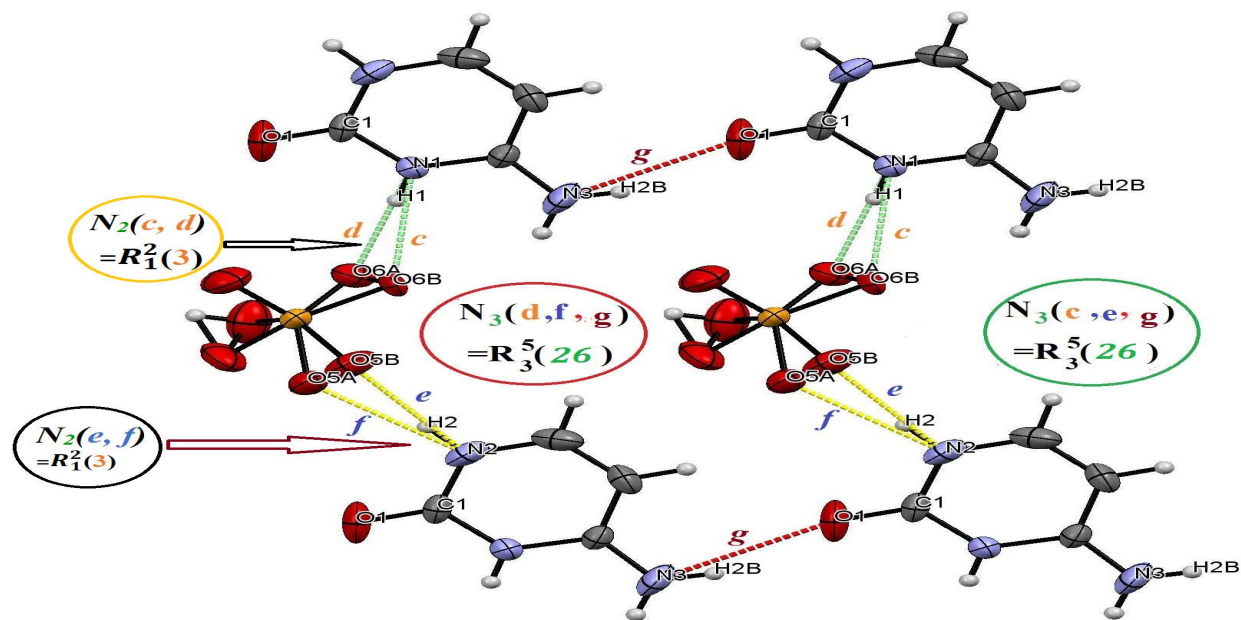
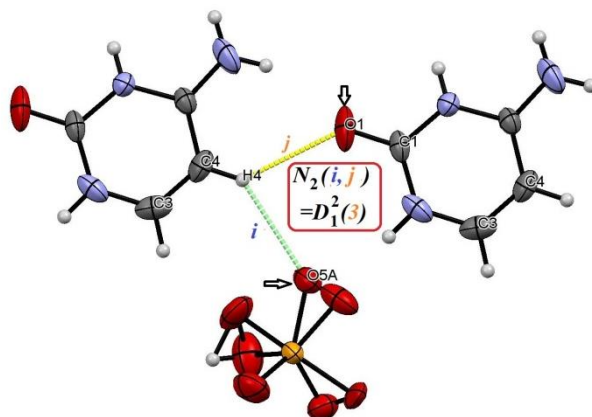


Figure IV.20 : Cycles $R_3^5(26)$ formés par les liaisons (d), (f), (g) ou (c), (e), (g) et les Cycles $R_1^2(3)$ formés par les liaisons (d), (c) et (e), (f).

VI3. Liaisons hydrogène de type C-H...O

Les deux liaisons hydrogène modérées C-H...O sont formées à partir d'un atome d'hydrogène des carbone C4 dans le noyau pyrimidique H4 et les deux atomes d'oxygène O1 et O5A. Le graphe unitaire correspondant est $N1 = D$.

La combinaison entre les deux liaisons hydrogène (*i*) et (*j*) conduit à une chaîne finie de trois motifs, mettant en jeu un donneur et deux accepteurs (Figure IV.21).



Figures IV.21 : Chaîne finie $D_1^2(3)$ formé par les liaisons (*i*) et (*j*).

La combinaison entre les deux liaisons hydrogène (*e*) et (*i*) conduit à une chaîne infinie $C_2^1(6)$ de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et un accepteur (Figure IV.22).

La combinaison entre les liaisons hydrogène (*j*) conduit à une chaîne infinie $C_1^1(6)$ de six motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur (même chose pour les liaisons hydrogène (*g*)) (Figure IV.22).

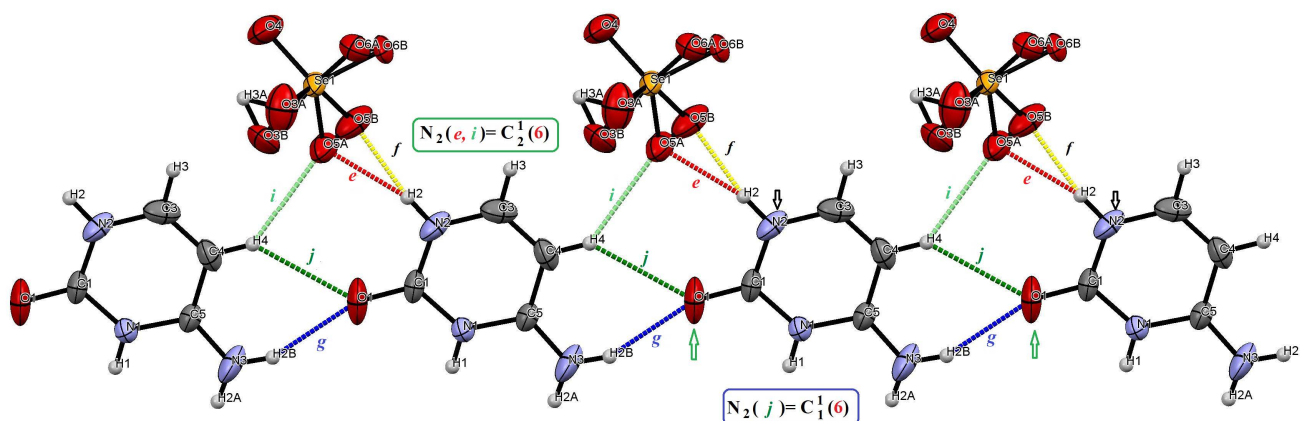


Figure IV.22 : Chaines infinies formées par les liaisons (*e*), (*i*) et (*j*).

La combinaison entre les trois liaisons hydrogène (*f*), (*i*) et (*j*) conduit à un cycle $R_2^2(6)$ de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure IV.23).

La combinaison entre les deux liaisons hydrogène (*g*) et (*j*) conduit à un cycle $R_2^1(6)$ de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et un accepteur (Figure IV.23).

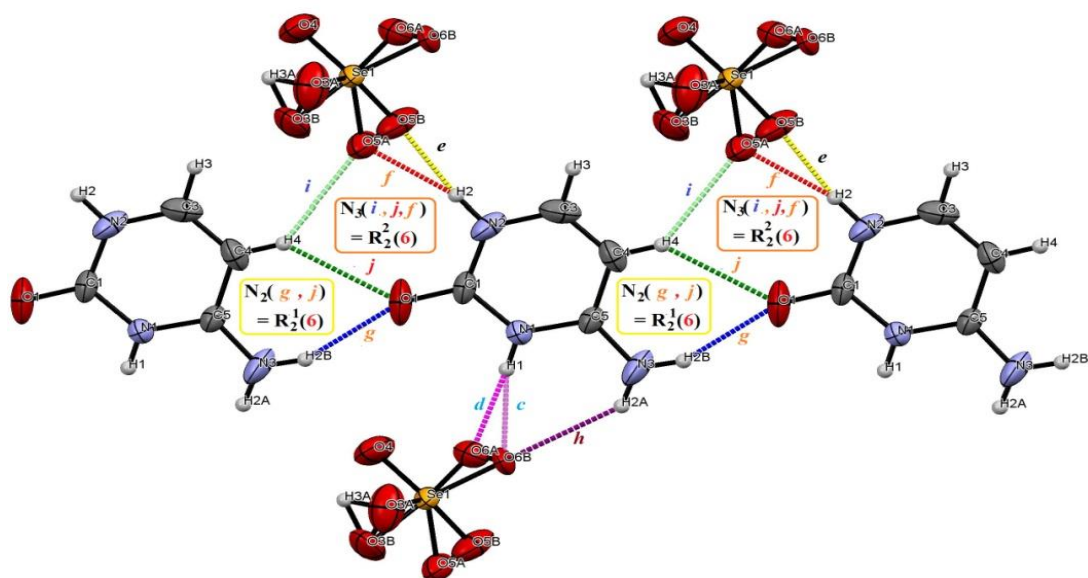


Figure IV.23 : les cycles $R_2^2(6)$ et $R_2^1(6)$.

VII. Les modèles de Watson-Crick et de Hoogsteen

Sont deux arrangements distincts des bases azotées au sein de la double hélice de l'ADN, qui jouent un rôle crucial dans la structure et la fonction de cette molécule biologique.

Le modèle de Watson-Crick, proposé en 1953, est la représentation la plus courante de l'ADN. Selon ce modèle, les bases azotées s'apparient de manière complémentaire : l'adénine (A) s'apparie toujours avec la thymine (T) par deux liaisons hydrogène, tandis que la guanine (G) s'apparie toujours avec la cytosine (C) par trois liaisons hydrogène. Cette complémentarité des appariements permet la stabilité de la double hélice et garantit que l'information génétique est transmise de manière fidèle lors de la réplication de l'ADN.

Le modèle de Hoogsteen, quant à lui, est une alternative à l'appariement des bases azotées observé dans le modèle de Watson-Crick. Il a été identifié en 1959 par Karst Hoogsteen. Dans ce modèle, les bases azotées s'apparient également par liaisons hydrogène, mais les appariements se forment différemment. Par exemple, une guanine peut s'apparier avec une cytosine par deux liaisons hydrogène, formant ainsi un appariement de type Hoogsteen-GC. Bien que moins courant que le modèle de Watson-Crick, le modèle de Hoogsteen est important pour comprendre la flexibilité structurale de l'ADN et son rôle potentiel dans des interactions spécifiques avec d'autres molécules.

Ces deux modèles, Watson-Crick et Hoogsteen, illustrent la complexité et la diversité des interactions entre les bases azotées au sein de l'ADN, ce qui contribue à sa stabilité, à son rôle dans la transmission de l'information génétique et à sa participation à diverses fonctions biologiques.

On peut résumer que l'appariement de bases Watson et Crick et l'appariement de bases Hoogsteen sont deux types de moyens qui décrivent la formation de bases azotées dans des séquences nucléotidiques. Dans l'appariement de bases de Hoogsteen, la base purine prend une conformation différente par rapport à la base pyrimidique. C'est donc la principale différence entre l'appariement de base Watson et Crick et Hoogsteen. De plus, les paires de bases Watson et Crick stabilisent la double hélice d'ADN tandis que les paires de bases Hoogsteen rendent l'hélice instable. Cependant, les deux types de paires de bases se produisent naturellement, et ils existent en équilibre l'un avec l'autre²⁷⁷.

VII.1. Modèle de Watson-Crick/Hoogsteen de guanine et cytosine protonées

Ce nouveau composé hybride organique-inorganique a été préparé à partir de la cytosine et de l'acide sélénique. Nos produits initiaux ont été choisis en fonction des multiples interactions non covalentes de la cytosine à travers les atomes N de Watson-Crick, Hoogsteen et de la face sucre, ainsi que des liaisons N-H, avec des petites molécules.

Les paires de bases Guanine-Cytosine forment trois liaisons hydrogène dans le modèle de Watson-Crick, tandis qu'il n'y a que deux liaisons dans le modèle de Hoogsteen²⁷⁸. La combinaison de deux cations *cytosinium-cytosinium* via les liaisons hydrogène N3-H2B \cdots O1, conduit à la formation de chaînes à six membres décrits par le motif C^1_1 (**6**) le long de l'axe *b* sur la face Watson-Crick/Hoogsteen.

De plus, l'arrangement cristallin est maintenu par deux fortes liaisons hydrogène N-H \cdots O [N1-H1 \cdots O6B = 2,743(10) Å et N1-H1 \cdots O6A = 2,700 (10) Å, code de symétrie : (i)-x+1 ; -y+1 ; -z +1] établies entre les cations et les anions, conduisant à la formation de motifs annulaires R^2_1 (**3**) qui s'étendent dans la même direction (Figure IV.20). De plus, le groupe N2-H2 du cation cytosine est un donneur de liaison hydrogène envers les deux atomes d'oxygène O5Bii et O5Aii de l'anion *hydrogènesélénate* (-x+1 ; -y+1 ; -z+2), créant ainsi un hétérosynthone R^2_1 (**3**) sur la face sucre.

Les cations *cytosinium* et les anions *hydrogènesélénate* forment ensemble des motifs annulaires R^5_3 (**26**) à travers : une double interaction N3-H2B \cdots O1 qui imite la face Hoogsteen/Watson-Crick, des interactions N2-H2 \cdots O5Aii et N2-H2 \cdots O5Bii qui imitent la face sucre, des interactions N1-H1 \cdots O6Ai et N1-H1 \cdots O6Bi qui imite la face Hoogsteen, clairement illustrées dans la Figure IV.20.

²⁷⁷ Frank Hunt ; Différence entre Watson et Crick et l'appariement de base Hoogsteen ;19 Mars 2021 .Mise À Jour: 24 Août 2023

²⁷⁸ E. Nikolova, E. Kim, A. Wise, P. O'Brien, I. Andricioaei and H. Al-Hashimi, Nature 470, 498(Feb 2011)

Egalement, il convient de noter que la guanine et la cytosine sont toutes deux protonées sur la face Hoogsteen.

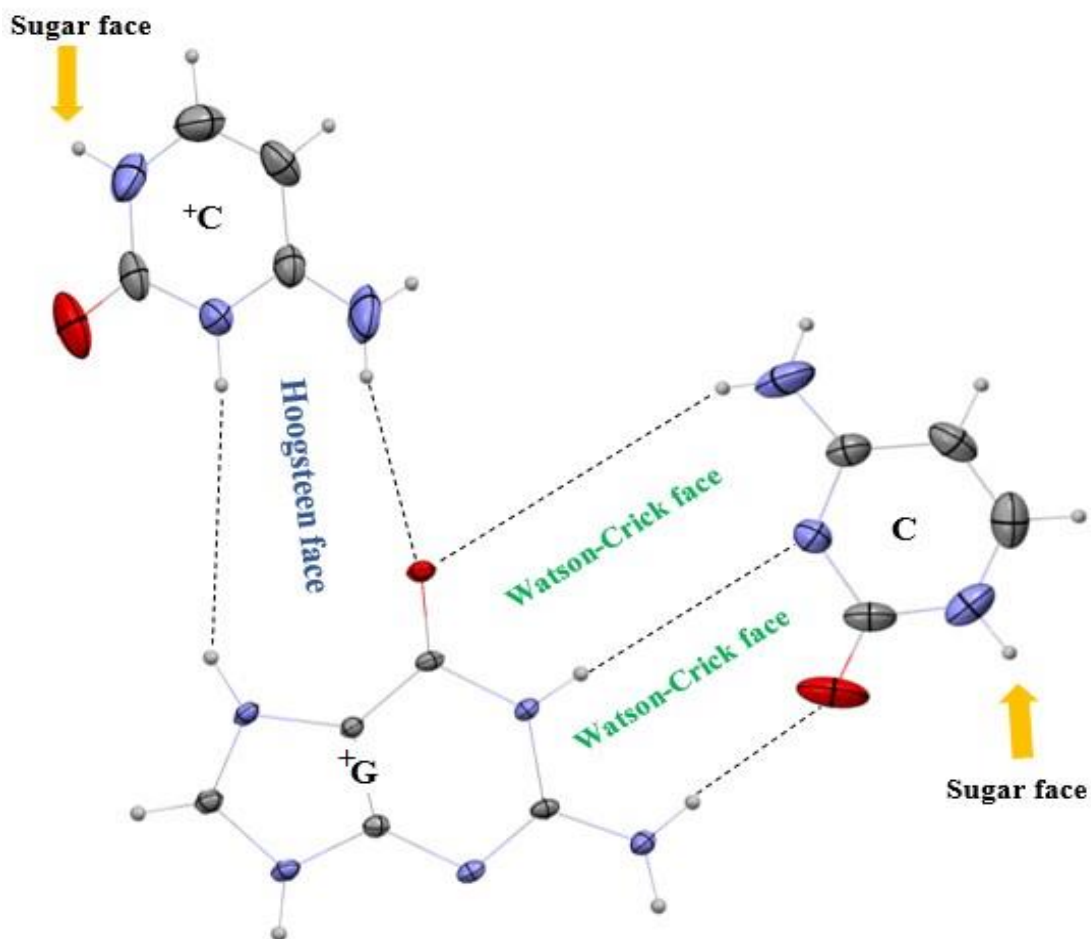


Figure IV.24 : Modèle de Watson-Crick/Hoogsteen de guanine et cytosine protonées.

VIII.L'analyse de la surface de Hirshfeld surface

L'analyse de la surface de Hirshfeld surface est une technique sophistiquée utilisée pour visualiser et comprendre les interactions intermoléculaires au sein des structures cristallines. Cette méthode repose sur l'idée de découper la densité électronique d'un cristal et de la répartir en fragments moléculaires individuels. En procédant ainsi, elle offre une compréhension approfondie de la nature et de la force des interactions qui maintiennent ensemble le réseau cristallin. Cela la rend inestimable pour rationaliser les propriétés physiques et chimiques d'un composé.

Un dérivé de cette analyse de surface est le "Hirshfeld fingerprint plot", ou schéma des empreintes de Hirshfeld. Il s'agit d'une représentation graphique qui indique la fraction de la surface

de Hirshfeld correspondant à des distances de contact normalisées spécifiques. Ce schéma des empreintes s'avère être un outil essentiel non seulement pour quantifier, mais aussi pour comparer les divers types d'interactions intermoléculaires présents dans une structure cristalline.

En somme, l'importance de l'analyse de la surface de Hirshfeld dans différents domaines est immense. Elle fournit une fenêtre précieuse sur les interactions moléculaires à une échelle atomique, offrant des informations qui peuvent guider la recherche, la conception de médicaments, et la compréhension de systèmes complexes. Dans des domaines où de minuscules variations peuvent avoir des effets profonds, comme le transfert de protons ou les liaisons hydrogène, cette technique est devenue un outil incontournable pour les chercheurs.

Dans cette section, une analyse de surface de Hirshfeld du composé **CytHSeO₄** a été réalisée à l'aide du programme *CrystalExplorer 17.5*²⁷⁹.

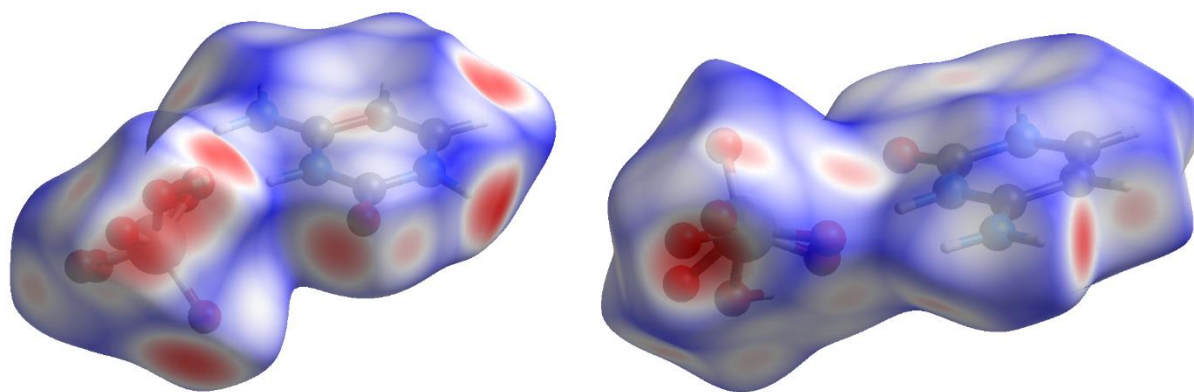


Figure IV.25 : Deux vues différentes de la SH du composé **CytHSeO₄** mappées avec d_{norm} .

Les surfaces de Hirshfeld du Cytosinium hydrogéné-sélénate ont été cartographiées sur d_{norm} (la valeur d_{norm} a été obtenue dans la gamme de -0,6528 à 0,9987 Å) et sont illustrées dans la Figure IV.25. Les dépressions circulaires rouges visibles sur les vues de surface avant et arrière indiquent des contacts de liaison hydrogène conventionnelles. Les interactions les plus fortes et les plus courtes sont dues aux liaisons hydrogène N—H...O, qui se manifestent sur les surfaces de Hirshfeld comme des zones rouges intenses.

Les autres points visibles sur les surfaces correspondent aux interactions électrostatiques établies entre les paires libres des atomes d'hydrogène $O_{\text{lone paire}} \cdots O_{\text{lone paire}}$. Ainsi, l'intensité de la couleur indique l'intensité de l'interaction.

²⁷⁹ M.J. Turner, J.J. MacKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, P.R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman Crystal Explorer Ver. 17.5. University of Western Australia.

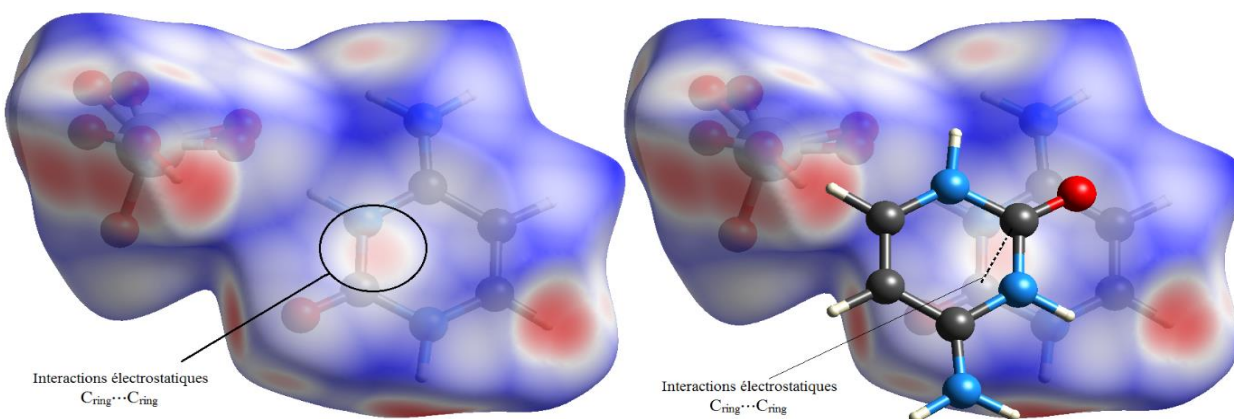


Figure IV.26 : Evidence de la présence des interactions $C_{ring}\cdots C_{ring}$ entre les couches sur la surface d_{norm} .

De plus, les interactions électrostatiques interlayer $C_{ring}\cdots C_{ring}$ effectuées entre les carbones des cycles des cations cytosinium est clairement visible sur la surface d_{norm} au niveau du cycle du cytosinium. Ce phénomène, élucidé grâce à l'utilisation de l'analyse de la surface de Hirshfeld, met en évidence les caractéristiques électrostatiques distinctives au sein de la structure moléculaire du cytosinium.

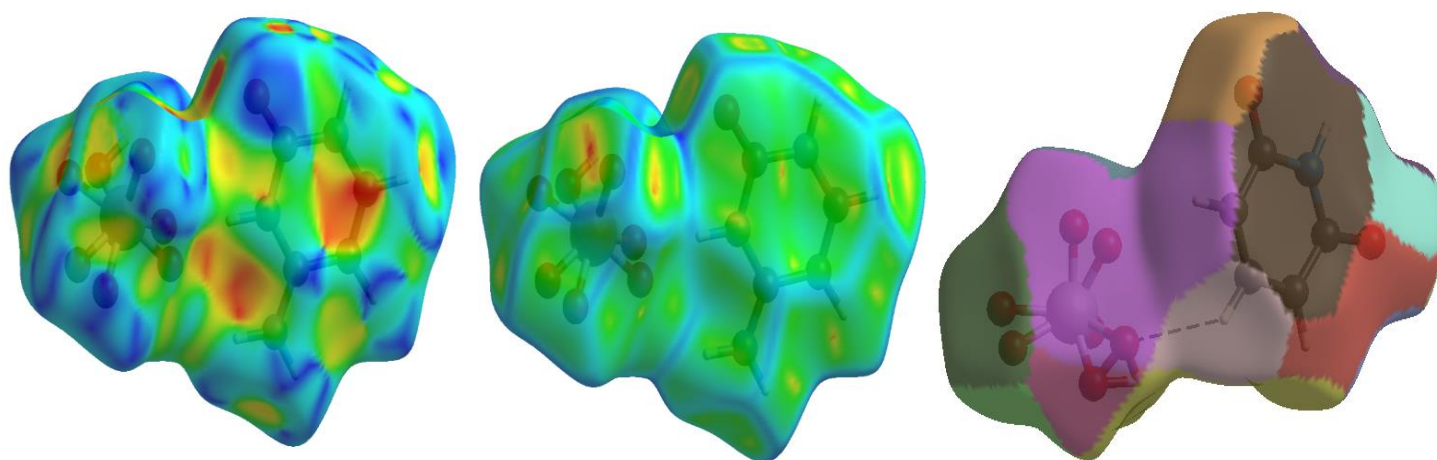


Figure IV.27 : La surface de Hirshfeld cartographié avec (à droite) *curvedness* , (au milieu) *shape index* et *fragment patch*(à gauche).

La surface de l'indice de forme (shape index) et la courbure (*curvedness*) sont deux concepts utilisés pour décrire et analyser les formes tridimensionnelles, en particulier dans le domaine de la visualisation moléculaire et de l'analyse des surfaces biomoléculaires.

Fingerprint plots

Les "Fingerprint plots", ou tracés d'empreintes digitales, sont un outil dérivé de l'analyse de la surface de Hirshfeld. Ils fournissent une représentation graphique détaillée des interactions

intermoléculaires dans une structure cristalline. Ces tracés sont particulièrement utiles pour visualiser, quantifier et comparer les types et la force des interactions intermoléculaires.

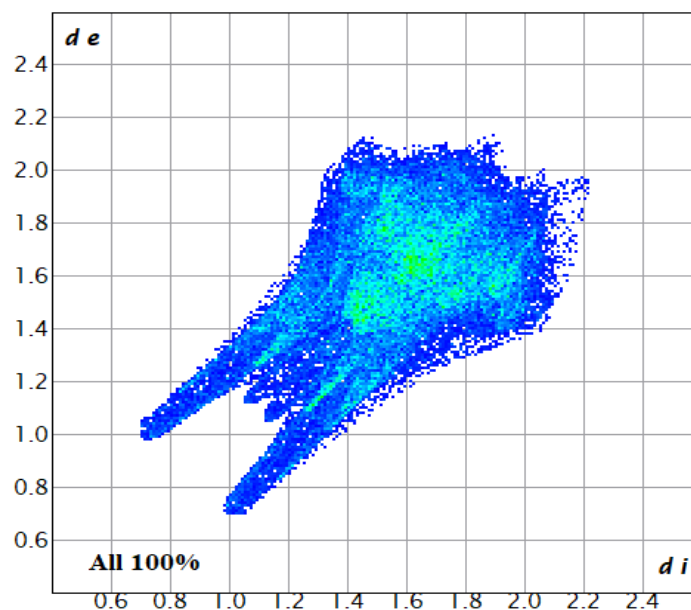


Figure IV.28 : Le tracé des empreintes digitales (FP) du **CytHSeO₄** représentant l'ensemble des interactions (100%).

VIII.1. Les graphiques des empreintes digitales

Les graphiques d'empreintes digitales, Fingerprint plots en anglais, sont un outil puissant et versatile pour l'analyse des interactions intermoléculaires dans les structures cristallines. Ils offrent une perspective détaillée qui va au-delà des représentations traditionnelles, offrant ainsi des informations précieuses pour la recherche en chimie, en science des matériaux et en pharmacologie.

Les Fingerprint plots peuvent révéler les différentes interactions intermoléculaires présentes dans un cristal, telles que les liaisons hydrogène, les interactions ioniques, les contacts van der Waals, etc. Ils montrent également la contribution relative de chaque type d'interaction à la structure cristalline globale.

Ces graphiques sont un outil important pour les cristallographes et les chimistes qui étudient la structure des cristaux, car ils fournissent des informations visuelles utiles sur la manière dont les molécules s'assemblent pour former un cristal donné.

Dans le composé étudié, la contribution la plus élevée à la surface de Hirshfeld provient des contacts O...H/H...O avec une contribution de 62.7 %. Les autres interactions et leurs contributions respectives sont O...O (11.2 %), H...H (6.2%), C...H/H...C (4.8 %), H...N/N...H (3.9 %), C...O/O...C (4,7%) et N...O/O...N (3,6 %).

VIII.2. Contacts de type $O\cdots H/H\cdots O$

Dans la Figure IV.29, les contacts $O\cdots H/H\cdots O$ attribués aux interactions $N-H\cdots O$, $O-H\cdots O$ et $C-H\cdots O$ apparaissent comme deux pics fins pointus et symétriques. Ils présentent une contribution importante avec un pourcentage de 62.7% à la totalité de la surface de Hirshfeld.

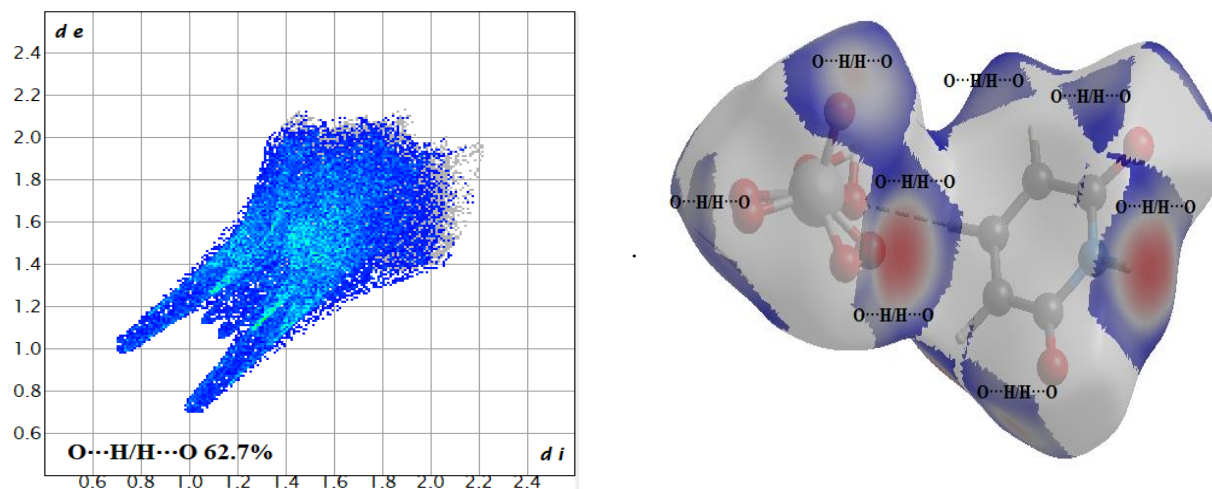


Figure IV.29 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $O\cdots H/H\cdots O$.

VIII.3. Contacts de type $O\cdots O$

La Figure IV.30 est la représentation simplifiée qui tient compte les contacts entre les atomes d'oxygène qui sont exclusivement appartenant à l'anion.

Les contacts de type $O\cdots O$ (11.2%) situés dans la partie supérieure de l'empreinte au niveau de la diagonale apparaissent comme une fleur.

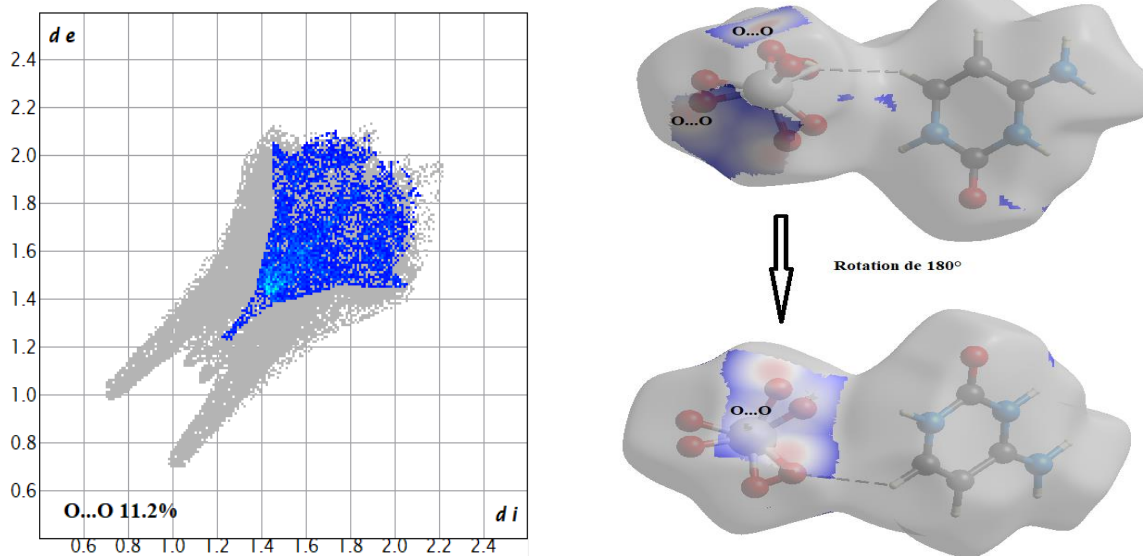


Figure IV.30 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $O\cdots O$.

VIII.4. Contacts de type H...H

Les contacts H...H participent seulement avec 6.2% de la totalité de la surface de Hirshfeld, représentés avec un entassement de points rassemblés au niveau supérieur de la diagonale du graphique (Figure IV.31).

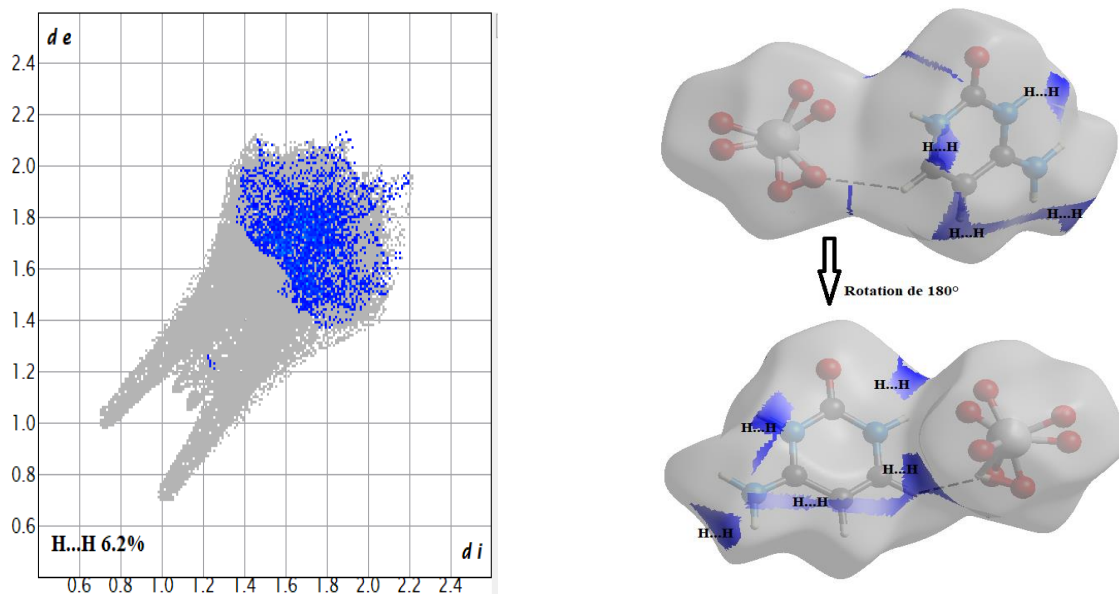


Figure IV.31 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact H...H.

VIII.5. Contacts de type C...H/H...C

Les contacts C...H et H...C contribuent avec 4.8%, apparaissent comme une pointe symétrique en haut à gauche ($d_e > d_i$, H...C) et en bas à droite ($d_e < d_i$, C...H) (Figure IV.32).

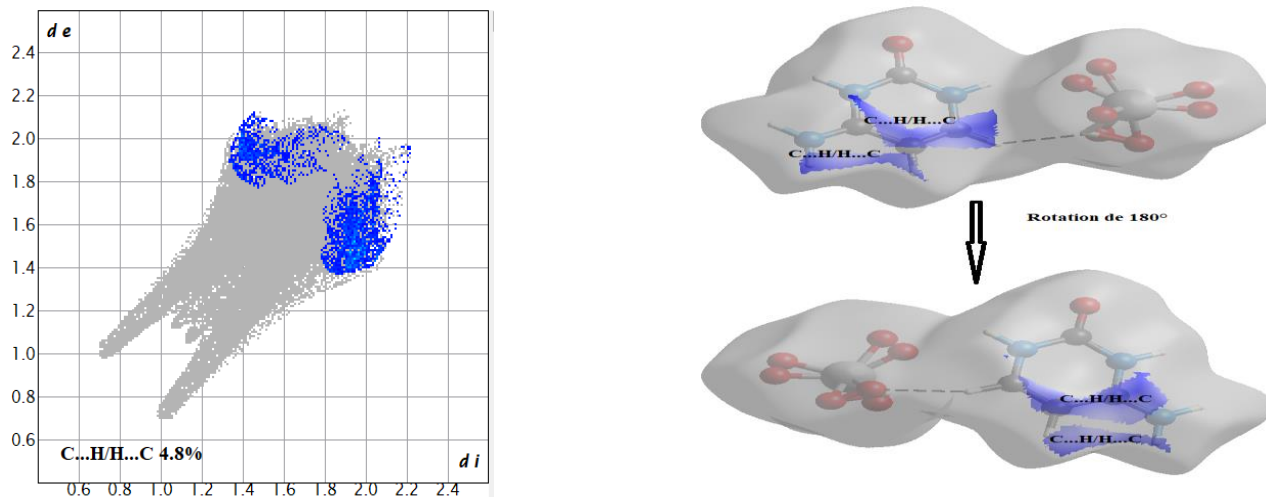


Figure IV.32 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact C...H/H...C.

VIII.6. Contacts de type $N\cdots H/H\cdots N$

Ce type de contact contribue à la surface totale autour de la molécule $CytHSeO_4$ avec un pourcentage de 3.9% (Figure IV.33) de l'ensemble des interactions intermoléculaires entourant la molécule. Ces contacts apparaissent dans les cartes d'empreintes digitales sous la forme de deux ailes symétriques situés de part et d'autre de la diagonale.

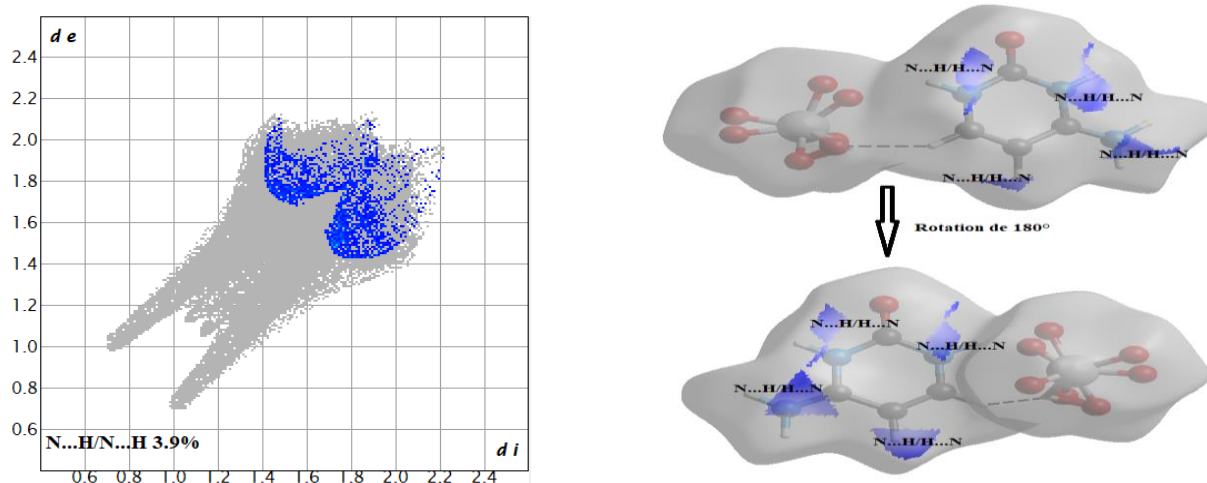


Figure IV.33 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $N\cdots H/H\cdots N$.

VIII.7. Contacts de type $C\cdots O/O\cdots C$

Le graphique 2D de la Figure IV.34 illustre les distances des contacts $C\cdots O/O\cdots C$ représentant 4.7 % de la surface Hirshfeld totale entourant le composé $CytHSeO_4$. Ils sont représentés sur l'empreinte 2D sous la forme de deux ailes séparées symétriques.

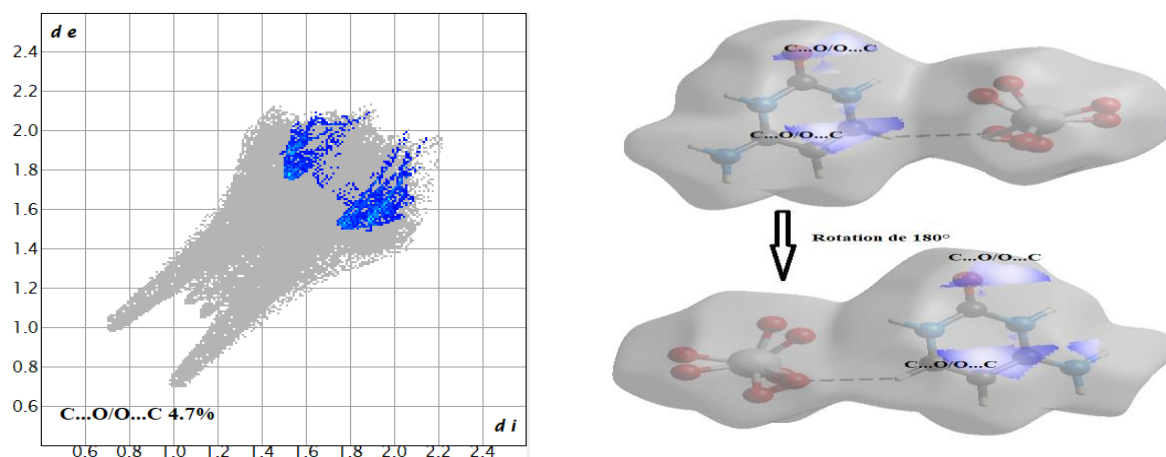


Figure IV.34 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $C\cdots O/O\cdots C$.

VIII.8. Contacts de type $N\cdots O/O\cdots N$

Les graphiques 2D représentant les contacts $N\cdots O / O\cdots N$ (Figure IV.35) résultent de la combinaison des contacts $N\cdots O$ et $O\cdots N$ contribuant chacun à la surface totale d' Hirshfeld autour du composé étudié, et participent avec une faible teneur de 3.6%.

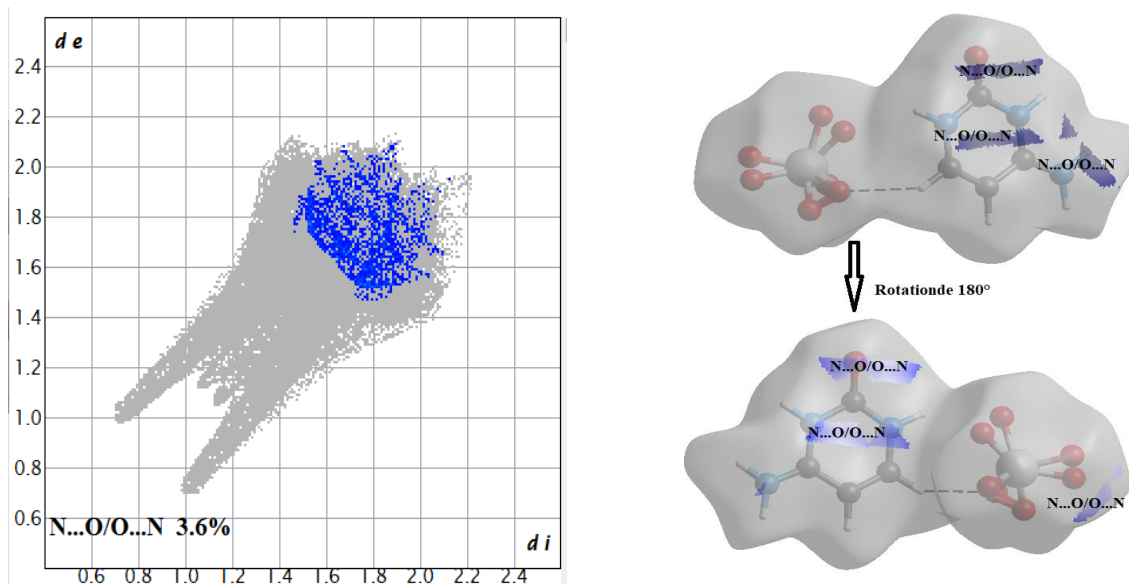


Figure IV.35 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du contact $C\cdots O/O\cdots C$.

Quant aux contacts plus faibles de type $C\cdots N/N\cdots C$, $C\cdots C$ et $N\cdots N$, (Figure IV.36), ils constituent chacun une contribution de moins de 2% à la totalité des interactions intermoléculaires observées.

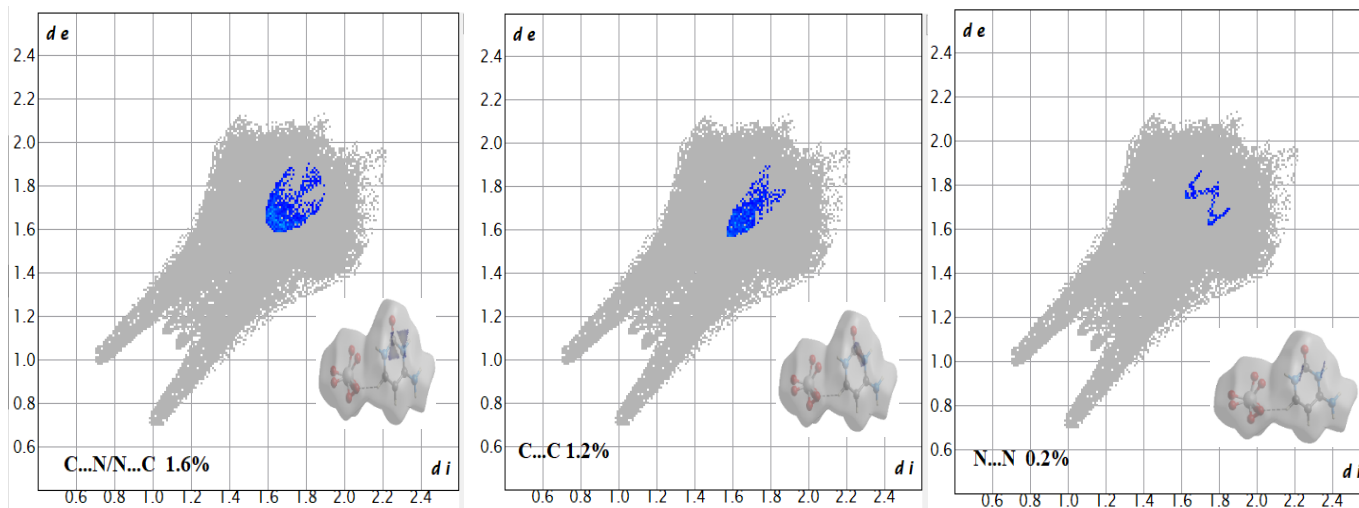


Figure IV.36 : Empreintes digitales dévoilant le pourcentage du faible contact.

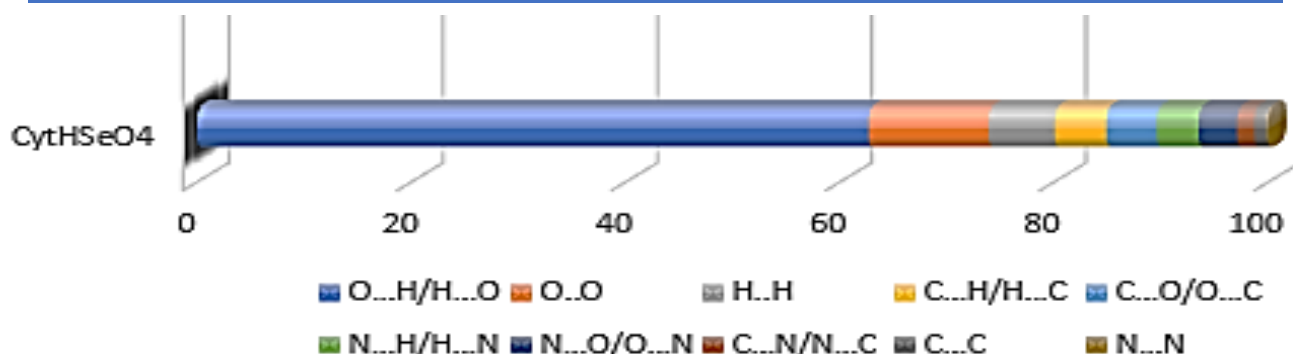


Figure IV.37 : La répartition du pourcentage des contacts intermoléculaires du composé $CytHSeO_4$.

VIII.9. Représentation de de la SH autour des différentes entités dans le composé $CytHSeO_4$

VIII.9.1. Autour le cation Cytosinium

En réalisant à l'examen des modes de représentation d_e et d_i construits sur la base de la SH englobant le cation cytosinium, on a pu constater la présence de plusieurs contacts autour du cation mis en évidence par des tâches orange et jaune d'autres plus lumineuses que d'autres. Ces contacts sont de type C—H...O et N—H...O résultant des interactions établies entre le cation *cytosinium* se trouvant à l'intérieur de la surface avec deux (02) cations et cinq (05) anions se situant à l'extérieur de la surface (Figure IV.38).

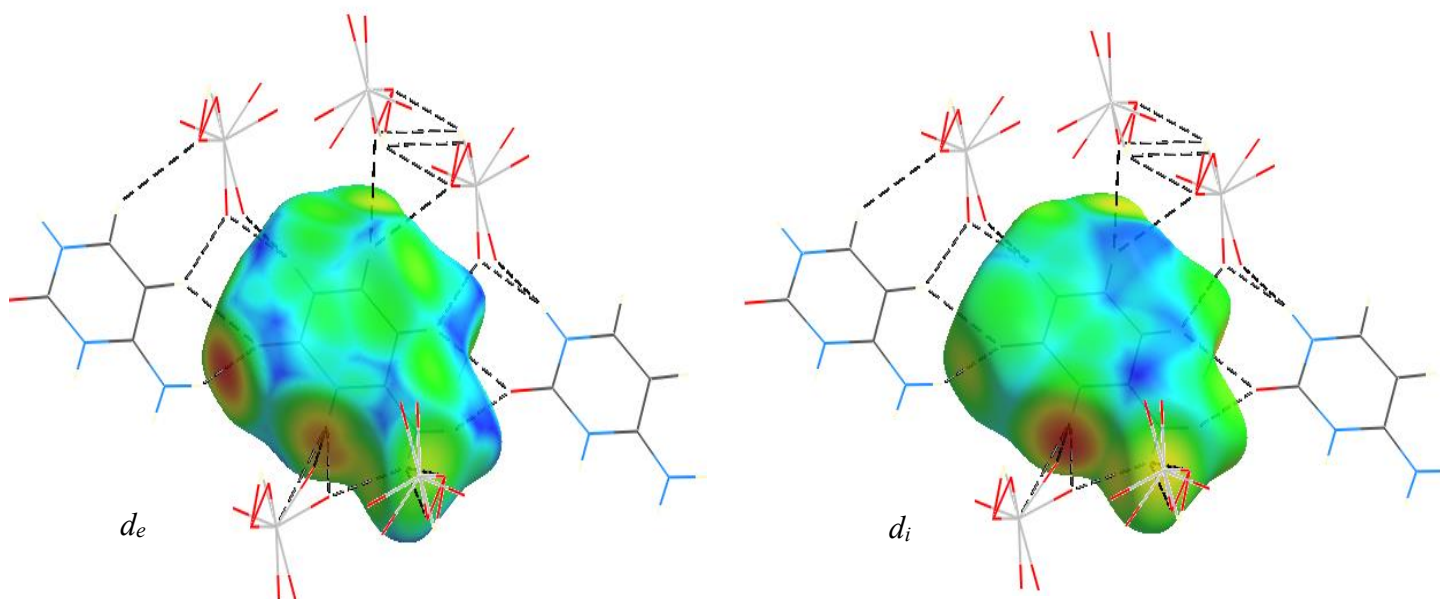


Figure IV.38 : Représentation du mode d_e et d_i la SH autour du cation cytosinium.

La Figure IV.39 illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la SH autour des entités cationique dans le composé $CytHSeO_4$.

Le pic pointu inférieur désigne les contacts de type $O\cdots H/H\cdots O$ qui représentent plus que la moitié de la participation totale (56.1%) à la SH autour des cations. Ce graphique présente une masse de points centriques de couleur verte avec une extrémité pointant vers la paire ($d_i = 1,18 \text{ \AA}$, $d_e = 0,82 \text{ \AA}$) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène ($2,72 \text{ \AA}$).

D'autres contacts de types $H\cdots H$ (11%), $C\cdots H/H\cdots C$ (8.1%) et $C\cdots O/O\cdots C$ (7,7%) et $N\cdots H/H\cdots N$ (6.5%).

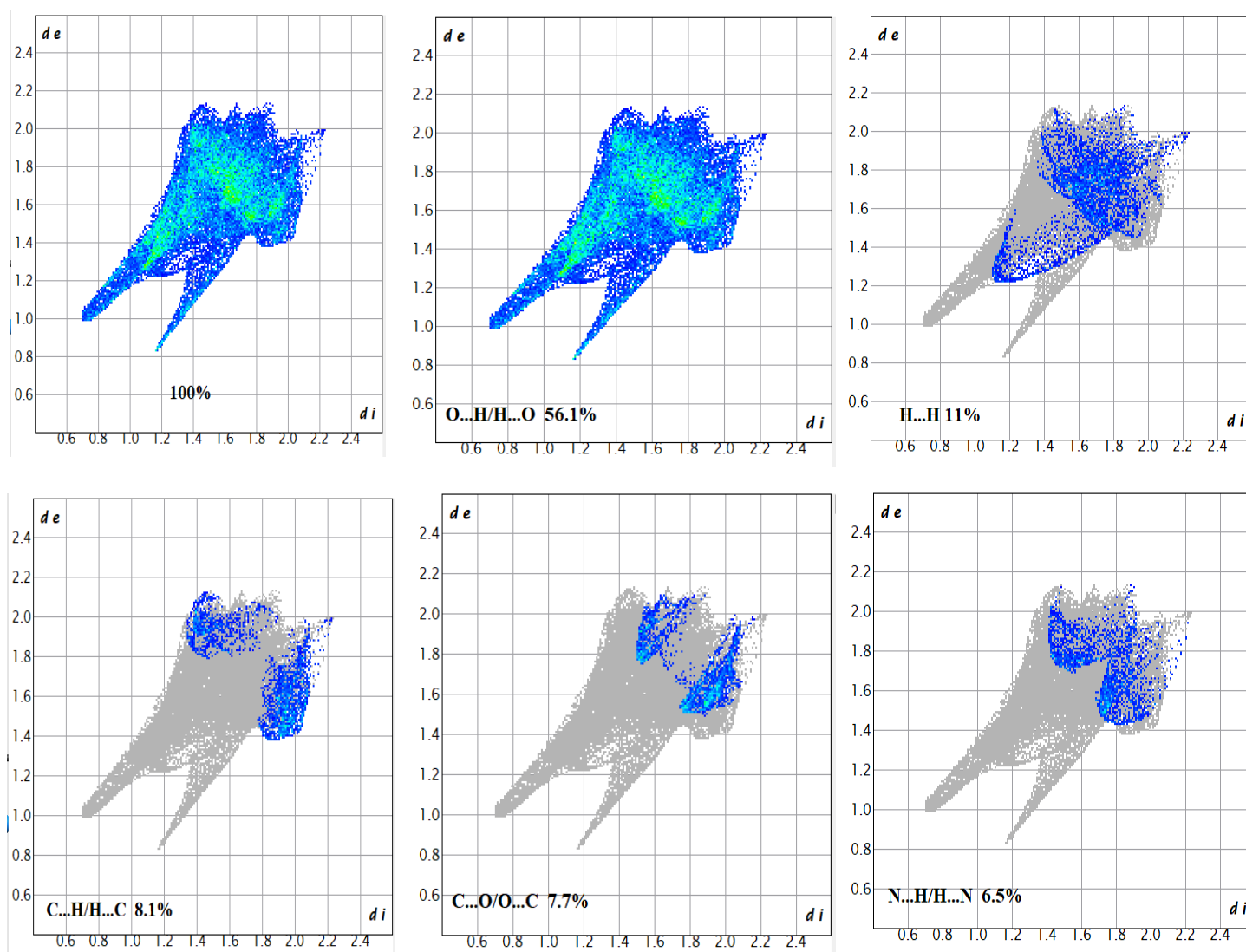


Figure IV.39 : Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la SH entourant le cation cytosinium.

VIII.9.2. Autour l'anion

La Figure IV.40 exhibe l'environnement moléculaire autour de l'anion $HSeO_4^-$ avec la représentation de d_e et d_i de la SH. Ce mode de représentation résume les principales interactions intermoléculaires à l'extérieur de la surface Hirshfeld. La position des taches rouges présentes sur la SH indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène.

La nature des anions hydrogéné-sélénate fait qu'ils soient prédominés principalement de contacts de type $O-H\cdots O$ et $N-H\cdots O$.

La SH, (Figure IV.40) démontrent la présence de quatre (04) interactions cations-anions, de type $N-H\cdots O$, $C-H\cdots O$, et deux (02) interactions anion-anion, de type $O-H\cdots O$ et $O\cdots O$, représentant l'environnement moléculaire autour de la SH englobant les anions du composé Cytosinium Hydrogéné-sélénate.

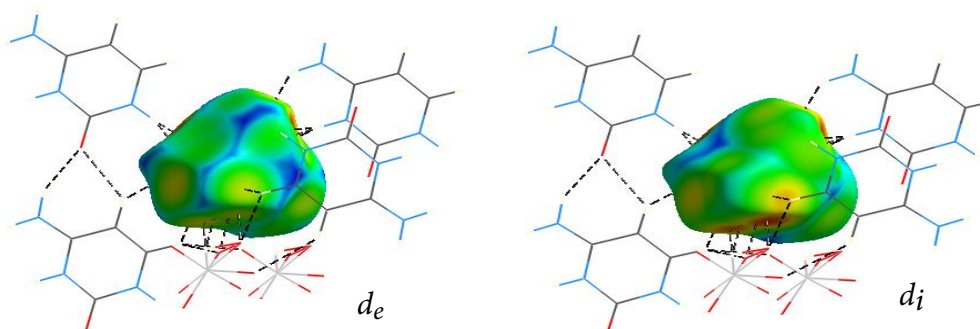
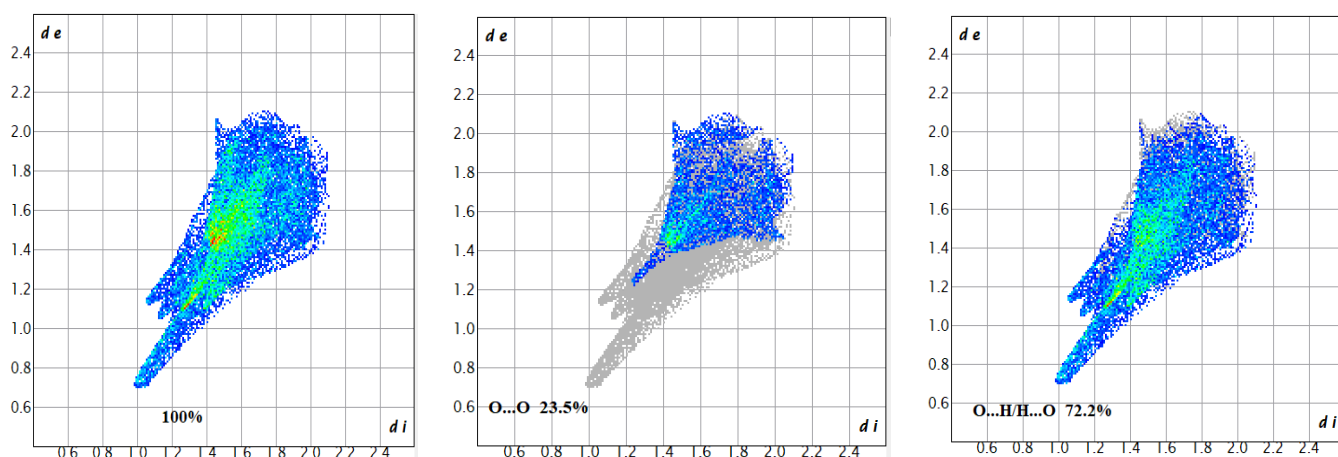


Figure IV.40 : Représentation du mode d_e et d_i de la SH autour de l'anion $HSeO_4^-$.

La Figure IV.41 illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la SH autour des entités anionique dans le composé $CytHSeO_4$.

Les contacts de type $O\cdots H/H\cdots O$ représentent la majorité de la participation totale (72.2%) à la SH autour des anions.

D'autres contacts de types $O\cdots O$ (23.5%) et $N\cdots O/O\cdots N$ (0.9%).



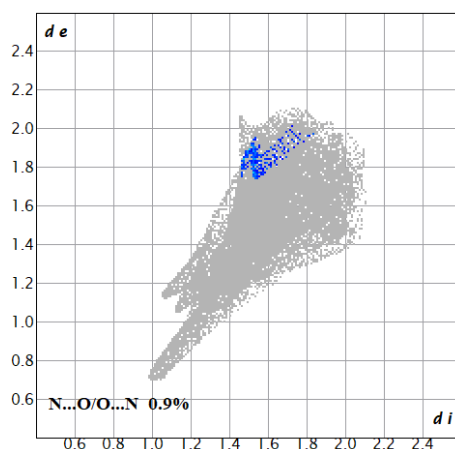


Figure IV.41 : Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant l'anion hydrogène sélénate.

IX. Calculs quantiques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le programme GaussView 6.0²⁸⁰ a été utilisé pour la visualisation des résultats et la réalisation des différentes illustrations.

Les calculs des orbitales naturelles de liaison (NBO)²⁸¹ ont été effectués à l'aide du programme NBO, tel que mis en œuvre dans le paquetage Gaussien 03, afin de comprendre les diverses interactions de second ordre entre les orbitales remplies et vacantes des différents sous-systèmes existant dans la molécule étudiée et analyser la stabilité de la molécule résultant de l'interaction hyperconjugative et de la délocalisation de la charge

Les spectres de vibration ont été calculés au même niveau théorique (DFT / B3LYP / 6-31G (d, p)), et les fréquences vibratoires calculées théoriquement et les attributions (FT-IR et FT-Raman) concordent bien avec les valeurs expérimentales de FT-IR. La carte du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et les descripteurs de réactivité globale mettent en évidence les sites réactifs de la molécule, permettant de prédire sa réactivité potentielle.

De plus, une étude spectroscopique ultraviolette-visible (UV-Vis), associée aux orbitales moléculaires frontières de plus haute énergie (HOMO) et de plus basse énergie (LUMO) et le spectre de densité d'états total *TDOS*, fournit une estimation des propriétés de transfert de charge dans la molécule.

Les petites différences entre les paramètres géométriques calculés et observés peuvent être attribuées au fait que les calculs théoriques ont été effectués avec des molécules isolées en phase

²⁸⁰ J. B. Foresman, A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., Pittsburgh, (1996).

²⁸¹ R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView 5.0.8, Inc., (2008).

gazeuse, tandis que les valeurs expérimentales étaient basées sur des molécules à l'état solide (état cristallin).

IX.1. Structure optimisée

La structure géométrique optimisée du composé en question est présentée dans la Figure IV.42, avec une énergie électronique de -90373.72 eV et un moment dipolaire de 25.75 Debye.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09W ²⁸². Le programme GaussView 6.0 ²⁸³ a été utilisé pour obtenir des animations visuelles et également pour la vérification de l'attribution des modes normaux.

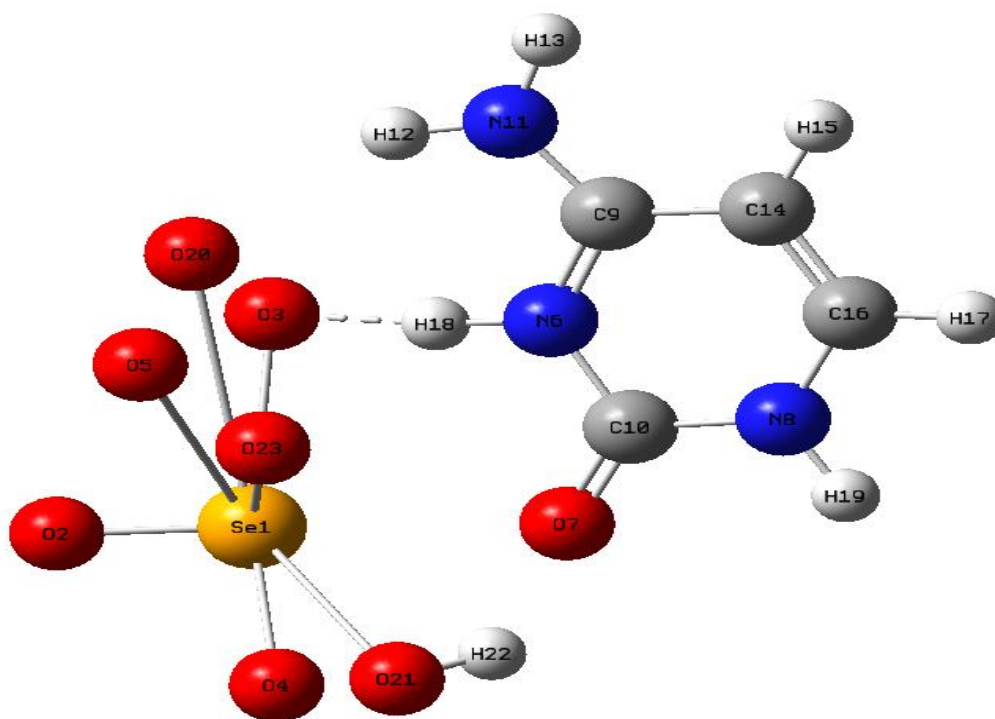


Figure IV.42 : Structure moléculaire optimisée du CytHSeO₄.

²⁸² M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. (2009), Gaussian 09, <https://gaussian.com/g09citation/>, accessed 20 October 2021.

²⁸³ R. Dennington, T. Keith, J. Millam (2009), GaussView, Version 5, [https://www.scirp.org/\(S\(vtj3fa45qm1ean45vvffcz55\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1958990](https://www.scirp.org/(S(vtj3fa45qm1ean45vvffcz55))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1958990), accessed 20 October 2021.

Tableau IV.4 : Longueurs des liaisons (Å) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé *CytHSeO₄*.

Liaison	DRX	DFT	Liaison	DRX	DFT
Se1—O6A	1.555 (10)	1.648	N2—C3	1.357 (9)	1.374
Se1—O5A	1.589 (10)	1.690	N2—C1	1.365 (8)	1.382
Se1—O5B	1.607 (9)	1.610	N2—H2	0.8600	0.999
Se1—O6B	1.647 (8)	1.602	C5—N3	1.311 (6)	1.331
Se1—O4	1.588 (5)	1.692	C5—C4	1.419 (7)	1.428
Se1—O3A	1.706 (18)	1.798	N3—H3A	0.8600	0.998
Se1—O3B	1.684 (11)	1.692	N3—H3B	0.8600	0.998
Se1—H3AA	1.66 (10)	1.701	C4—C3	1.346 (9)	1.365
N1—C5	1.357 (6)	1.365	C4—H4	0.9300	1.079
N1—C1	1.379 (6)	1.377	C3—H3	0.9300	1.080
N1—H1	0.94 (8)	0.989	O3B—H3AA	1.24 (9)	1.250
O1—C1	1.218 (6)	1.259	O3A—H3AA	0.44 (9)	0.884

Tableau IV.5 : Angles (°) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé *CytHSeO₄*.

Angle	DRX	DFT	Angle	DRX	DFT
O6A—Se1—O5A	137.1 (6)	139.8	O3A—Se1—H3AA	15 (3)	17.5
O6A—Se1—O5B	120.1 (6)	119.2	O3B—Se1—H3AA	43 (2)	42.6
O5A—Se1—O5B	29.0 (5)	29.0	C5—N1—C1	124.8 (4)	124.8
O6A—Se1—O6B	29.9 (5)	27.7	C5—N1—H1	119 (6)	119.3
O5A—Se1—O6B	115.7 (5)	105.9	C1—N1—H1	116 (6)	117
O5B—Se1—O6B	92.1 (6)	90.5	C3—N2—C1	122.8 (5)	122.7
O6A—Se1—O4	102.1 (4)	99.7	C3—N2—H2	118.6	120.2
O5A—Se1—O4	117.2 (5)	117	C1—N2—H2	118.6	117.6
O5B—Se1—O4	113.0 (4)	110.3	N3—C5—N1	118.4 (5)	117.4
O6B—Se1—O4	106.8 (4)	106.2	N3—C5—C4	123.7 (5)	124.6
O6A—Se1—O3A	77.5 (8)	75.7	N1—C5—C4	117.8 (4)	118
O5A—Se1—O3A	103.5 (10)	103.0	C5—N3—H3A	120.0	120.3
O5B—Se1—O3A	128.1 (10)	125.9	C5—N3—H3B	120.0	121
O6B—Se1—O3A	103.5 (8)	106.1	H3A—N3—H3B	120.0	118.2
O4—Se1—O3A	109.1 (7)	109.5	O1—C1—N2	123.5 (5)	123.4
O6A—Se1—O3B	111.2 (6)	110.7	O1—C1—N1	121.7 (6)	121.5
O5A—Se1—O3B	74.5 (7)	78.4	N2—C1—N1	114.8 (4)	115.0
O5B—Se1—O3B	103.1 (7)	102.8	C3—C4—C5	117.8 (5)	117.9
O6B—Se1—O3B	133.4 (7)	133	C3—C4—H4	121.1	121.1
O4—Se1—O3B	107.0 (5)	108.2	C5—C4—H4	121.1	120.9
O3A—Se1—O3B	34.3 (7)	34.1	C4—C3—N2	121.9 (5)	121.2
O6A—Se1—H3AA	73 (2)	73.5	C4—C3—H3	119.0	121
O5A—Se1—H3AA	117 (3)	118.1	N2—C3—H3	119.0	116.2
O5B—Se1—H3AA	143 (3)	136.8	Se1—O3B—H3AA	67 (4)	70
O6B—Se1—H3AA	102 (2)	102.4	Se1—O3A—H3AA	77 (10)	79
O4—Se1—H3AA	95 (3)	100			

Tableau IV.6 : Angles dièdres (°) déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-31 G (d, p) pour le composé *CytHSeO₄*.

Angles dièdres	DRX	DFT	Angles dièdres	DRX	DFT
C1—N1—C5—N3	178.2 (5)	-179.7	C5—N1—C1—N2	2.4 (7)	-5.1
C1—N1—C5—C4	-1.5 (7)	6.48	N3—C5—C4—C3	180.0 (6)	179.8
C3—N2—C1—O1	178.4 (6)	178.611	N1—C5—C4—C3	-0.3 (8)	-3.3
C3—N2—C1—N1	-1.6 (8)	1.4	C5—C4—C3—N2	1.1 (9)	-0.24
C5—N1—C1—O1	-177.5 (5)	174.9	C1—N2—C3—C4	-0.1 (9)	1.24

Les résultats obtenus ont montré un bon accord entre les paramètres géométriques optimisé et les valeurs expérimentales.

Les écarts les plus élevés observés entre les longueurs et les angles de liaisons expérimentaux et calculés sont respectivement 0.44 (9) - 0.884 Å entre O3A—H3AA et 102.1 (4) ° - 99.7° de l'angle O6A—Se1—O4.

IX.2. Analyse NBO

L'analyse NBO (Orbitales de Liaison Naturelles) de *CytHSeO₄* a été réalisée en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d,p). Les résultats comprennent plusieurs paramètres comme indiqué dans le Tableau IV.7.

Différence d'énergie (en unités atomiques) entre les orbitales NBO donneuses et accepteuses *i* et *j*. $F(i,j)$, qui représente l'élément de matrice de Fock.

$E^{(2)}$, l'énergie des interactions hyper-conjuguées, mesurée en kilocalories par mole (kcal/mol). Seules les interactions avec l'énergie la plus élevée (la plus grande stabilisation) sont répertoriées. Ces paramètres sont généralement utilisés pour comprendre la structure électronique, la liaison et la stabilité des systèmes moléculaires.

Tableau IV.7 : Analyse de la théorie de la perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la structure optimisée de *CytHSeO₄*.

Donneur	Type	Accepteur	Type	$E^{(2)}$ kcal/mol	$E(j)-E(i)$ a.u.	$F(i,j)$ a.u.
O 2	LP (2)	Se1 -O4	σ^*	33.67	0.20	0.076
N11	LP (1)	N6-C9	σ^*	97.71	0.20	0.131
O 7	LP (2)	N6-C10	σ^*	19.18	0.69	0.105
O 7	LP (2)	N8-C10	σ^*	22.72	0.68	0.113
O 3	LP (2)	N6-H18	σ^*	53.66	0.80	0.185
N8	LP (1)	O7-C10	σ^*	62.37	0.26	0.114
N8	LP (1)	C14-C16	σ^*	41.88	0.29	0.105

Les énergies ou les énergies d'interaction de tous les Orbitales de Liaison Naturelle (NBO) interagissant dans le composé sont des indicateurs de la présence de fortes interactions intramoléculaires. Cela suggère qu'à l'intérieur de la molécule, il existe des interactions

électroniques significatives ou des forces de liaison entre différentes parties du composé. Ces interactions jouent un rôle crucial dans la détermination de la stabilité de la molécule et de sa structure électronique globale. En fait, l'interaction orbitale entre les doublets libres des atomes d'oxygène $LP(O3) \rightarrow \sigma^*(N6-H18)$ (53,66 kcal/mol) implique des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les atomes O3 et H18—N6.

De plus, la valeur $E^{(2)}$ était de 97,71 kcal/mol pour l'interaction $(N11) \rightarrow \sigma^*(N6-C9)$, ce qui est une valeur considérable. Cela entraîne un transfert intramoléculaire de charge contribuant à la stabilisation du système moléculaire.

Les autres interactions importantes dans le *CytHSeO₄* sont : $LP(1)N8 \rightarrow \sigma^*(O7-C10)$ avec des valeurs $E^{(2)}$ de 62,37 kcal/mol, et $LP(1)N8 \rightarrow \sigma^*(C14-C16)$ avec des valeurs $E^{(2)}$ de 41,88 kcal/mol, qui sont liées à la résonance dans le cation cytosinium.

IX.3. L'analyse des orbitales moléculaires frontières

La capacité à ajuster les énergies des états excités est cruciale dans de nombreux domaines de la conception moléculaire. Cela est souvent accompli en considérant les énergies des orbitales moléculaires les plus élevées occupées (HOMO) et les plus basses inoccupées (LUMO)^{284,285,286}.

Cependant, pour évaluer le comportement énergétique du composé en cours d'étude, nous avons effectué des calculs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) /6-31G(d,p). Les orbitales moléculaires frontières, (HOMO) et (LUMO) au sein d'une molécule représentent respectivement le niveau d'énergie le plus élevé occupé par des électrons et le niveau d'énergie le plus bas inoccupé^{287,288,289}.

L'écart d'énergie entre HOMO et LUMO (Figure IV.43) fait référence à la différence d'énergie entre les orbitales les plus élevées occupées et les orbitales les plus basses inoccupées dans une molécule. Des écarts d'énergie plus petits facilitent un transfert de charge efficace et favorisent la

²⁸⁴ Xiao, Y.; Wang, H.; Xie, Z.; Shen, M.; Huang, R.; Miao, Y.; Liu, G.; Yu, T.; Huang, W. NIR TADF emitters and OLEDs: challenges, progress, and perspectives. *Chem. Sci.* 2022, 13, 8906–8923.

²⁸⁵ Zeng, L.; Huang, L.; Han, J.; Han, G. Enhancing Triplet–Triplet Annihilation Upconversion: From Molecular Design to Present Applications. *Acc. Chem. Res.* 2022, 55, 2604–2615.

²⁸⁶ Zeng, W.; Szczepanik, D. W.; Bronstein, H. Cibalackrot-type compounds: Stable singlet fission materials with aromatic ground state and excited state. *J. Phys. Org. Chem.* 2023, 36

²⁸⁷ Ramirez-Balderrama, K., Orrantia-Borunda, E., and Flores-Holguin, N. (2017). Calculation of global and local reactivity descriptors of carbodiimides, a DFT study. *J. Theor. Comput. Chem.* 16, 1750019.

²⁸⁸ Bendjeddou, A., Abbaz, T., Drissi, S., Gouasmia, A., and Villemin, D. (2016). Quantum Chemical Studies on Molecular Structure and Reactivity Descriptors of a Series of Trimethyltetrafulvalene Functionalized by Conjugated Substituent. *J. Adv. Chem. Sci.* 2, 318–322

²⁸⁹ Kleinman, L. (1997). Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue. *Phys. Rev. B* 56, 12042–12045.

conductivité électrique, car les électrons peuvent plus facilement passer entre les niveaux HOMO et LUMO²⁹⁰.

Dans le cadre de nos objectifs de recherche, nous avons évalué les niveaux d'énergie d'HOMO et LUMO pour répondre aux critères d'absorption d'énergie nécessaires au développement de composés innovants de protonation de cytosine. Nos résultats suggèrent que la formation de composés permet à ces structures de s'engager plus facilement dans des interactions que les modèles individuels. De plus, les descripteurs HOMO-LUMO révèlent une exigence réduite en matière d'absorption d'énergie, améliorant leur profil de sécurité pour la santé humaine²⁹¹.

Les énergies d'HOMO et LUMO sont respectivement de -6,541 eV et -2,563 eV. Le LUMO est complètement localisé sur l'entité anionique, tandis que l'HOMO est observé sur l'entité anionique à l'exception de l'atome Se. De plus, une faible contribution des atomes d'azote et d'oxygène est observée dans l'HOMO. La différence d'énergie entre le LUMO et l'HOMO est de 3.978 eV. Cela indique que le composé présente une grande stabilité cinétique et une faible réactivité chimique, car l'ajout d'électrons dans le LUMO ou l'extraction d'électrons de l'HOMO est énergétiquement défavorable²⁹².

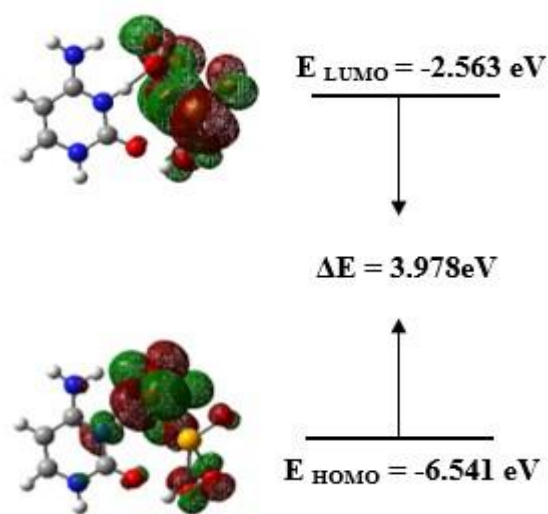


Figure IV.43 : Orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) de *CytHSeO₄*.

L'écart d'énergie entre l'HOMO et le LUMO est relativement important, et la transition électronique correspondante implique une redistribution significative de la densité électronique à l'intérieur de la molécule.

²⁹⁰ Koopmans, T. (1934). Ordering of wave functions and eigenvalues to the individual electrons of an atom. *Physica* 1, 104–110.

²⁹¹ Mahmoud-Mirzaei., *Main Group Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 565-573, 2021.

²⁹² R.M. Yosadara., *J.Phys.Chem.A*106(2002)11283e1 1308, <https://doi.org/0.1021/jp021152e>.

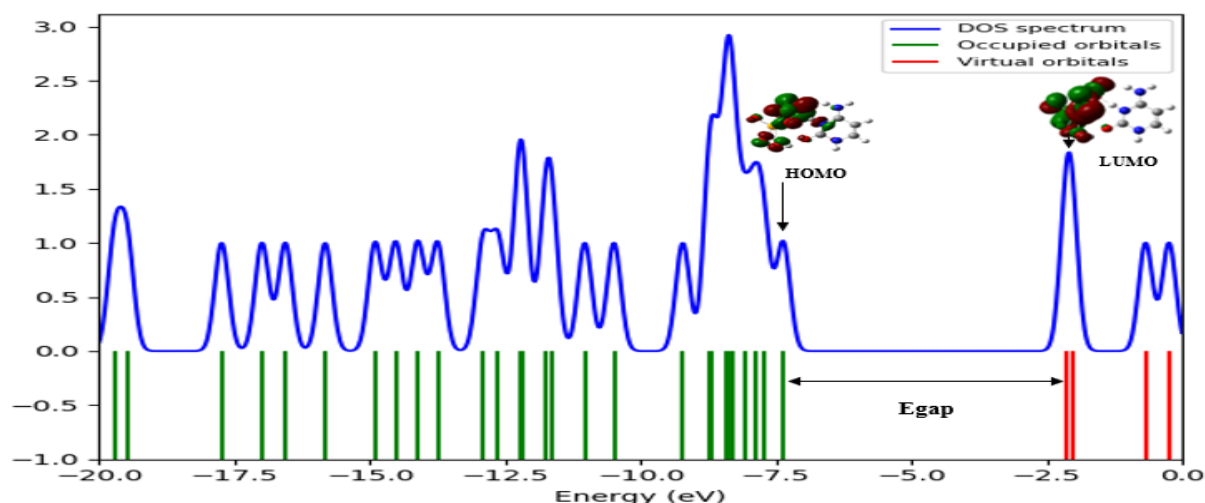


Figure IV.44 : Spectre DOS de CytHSeO₄.

En particulier, cet écart semble expliquer l'origine de la bande d'absorption détectée dans les spectres UV-Vis précédemment rapportés.

IX.4. Descripteurs globaux de réactivité

Plusieurs paramètres chimiques, tels que le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), les potentiels chimiques électroniques (μ), la dureté globale (η), l'électrophilicité (ω), l'électronégativité (χ) et la mollesse chimique (S) peuvent être évalués à partir des énergies HOMO et LUMO ^{293,294} (Tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Indices de réactivité globale du CytHSeO₄.

Paramètres	Valeurs
Energie totale(eV)	-90373.725
E_{HOMO} (eV)	-6.541
E_{LUMO} (eV)	-2.563
Le gap ΔE (eV)	3.978
Potentiel d'ionisation (I) (eV)	6.541
Affinité électronique (A) (eV)	2.563
Potentils chimiques électroniques (μ) (eV)	-4.552
Électronégativité (χ) (eV)	4.552
Dureté globale (η) (eV)	-1.989
Électrophilicité (ω) (eV)	-5.209
Mollesse chimique (S) (eV ⁻¹)	-0.503

²⁹³ K. Fukui (1982), "Role of frontier orbitals in chemical reactions", Science, 218(4574), pp.747-754, pp.747-754.

²⁹⁴ M. Miar, A. Shiroudi, K. Pourshamsian, et al. (2020), "Theoretical investigations on the HOMO-LUMO gap and global reactivity descriptor studies, natural bond orbital, and nucleus-independent chemical shifts analyses of 3-phenylbenzo [d] thiazole-2 (3 H)-imine and its para-substituted derivatives: Solvent and substituent effects", Journal of Chemical Research, 45(1-2), pp.147-158 DOI: 10.1177/1747519820932091.

Sachant que :

Le potentiel d'ionisation (I) : s'agit de l'énergie nécessaire pour retirer un électron d'un atome ou d'une molécule isolée. $I = -E_{\text{HOMO}}$.

L'affinité électronique (A) : mesure de l'attraction entre un électron entrant et le noyau.

$$A = -E_{\text{LUMO}}$$

Un potentiel chimique négatif (μ) indique la stabilité moléculaire ou la difficulté de la molécule à se décomposer en ses éléments constitutifs. $\mu = -1/2 (I + A)$.

L'électronégativité (χ), définie par Mulliken, représente la moyenne entre le potentiel d'ionisation I et l'affinité électronique A . $\chi = 1/2 (I + A) = -\mu$.

La dureté (η) caractérise la résistance du nuage électronique de la molécule à se déformer lors de petites perturbations. $\eta = 1/2 (I - A)$.

L'indice d'électrophilicité global (ω) ($(1/2)\mu^2/\eta$) d'une molécule mesure son énergie de stabilisation suite à l'ajout d'une charge électronique externe ou sa résistance à échanger des électrons avec le système.

La mollesse chimique (S) est un concept en chimie moléculaire et quantique qui mesure la réactivité d'une molécule à des changements dans la densité électronique. Elle est liée à la réactivité d'une molécule : $S = 1/(\eta)$.

L'écart d'énergie HOMO-LUMO élevé pour le composé du titre indique que cette molécule est dure, ce qui se traduit par une faible polarisabilité et de faibles activités chimiques et biologiques. Cependant, cela suggère également une forte sensibilité cinétique, c'est-à-dire que la molécule peut réagir rapidement avec d'autres espèces chimiques. Il est à noter que l'énergie d'ionisation élevée et le potentiel chimique négatif (μ) indiquent la stabilité de la molécule, ce qui signifie que la molécule ne se décompose pas spontanément en ses éléments constitutifs. Cela suggère une certaine résistance à la décomposition et une relative stabilité chimique.

Outre, la dureté élevée et l'électronégativité indiquent que la molécule est peu réactive et a une faible polarisabilité, ce qui la rend moins susceptible de réagir chimiquement ou biologiquement avec d'autres substances. Néanmoins, sa forte électrophilicité suggère une réactivité accrue lorsqu'elle est confrontée à des espèces nucléophiles (Tableau IV.8).

IX.5. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le MEP, ou Potentiel Électrostatique Moléculaire, est une représentation graphique qui illustre la distribution du potentiel électrostatique à travers une surface de densité électronique constante. Par conséquent, l'investigation du MEP généré par la distribution de charges dans l'espace autour d'une molécule est très constructive pour l'interprétation qualitative des réactions électrophiles et nucléophiles, ainsi que pour l'étude des interactions par liaison hydrogène.

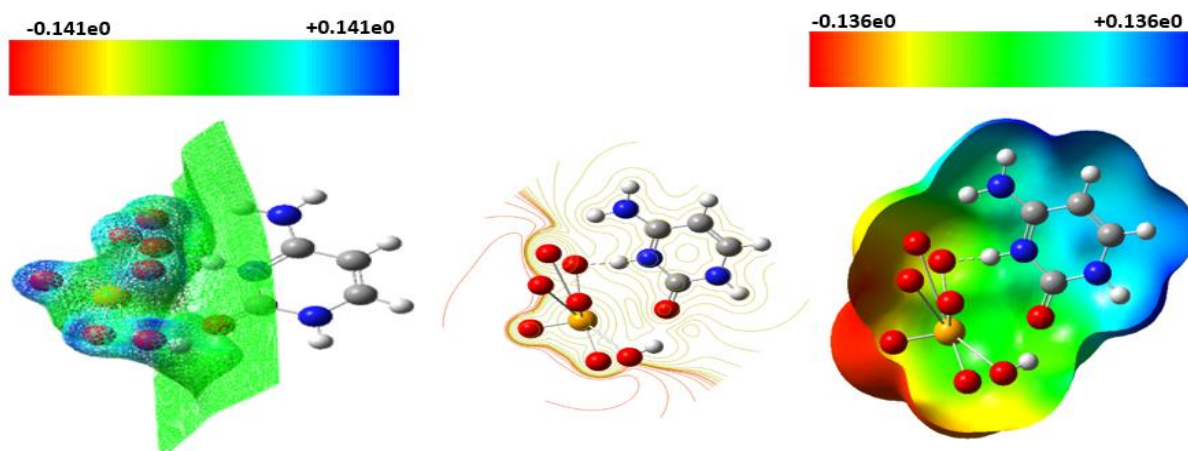


Figure IV.45 : Contour et surface du Potentiel Électrostatique Moléculaire (MEP) de CytHSeO₄.

Dans cette visualisation, différentes régions de la molécule sont représentées avec différentes couleurs pour indiquer les variations de leur potentiel électrostatique. En général, ces couleurs sont attribuées en fonction du potentiel électrostatique local, où le rouge représente des potentiels négatifs, le vert indique des valeurs proches de zéro, et le bleu représente des potentiels positifs. Le gradient des valeurs du potentiel électrostatique est généralement ordonné de la plus élevée à la plus basse comme bleu > vert > jaune > orange > rouge.

Afin d'anticiper les sites réactifs de la molécule, nous avons calculé la carte du MEP pour le composé décrit dans le titre, comme le montre la Figure IV.45. À l'analyse, nous constatons que la surface rouge entourant l'anion sélénate, qui affiche un MEP négatif, correspond à des régions de haute densité électronique. Ces régions sont susceptibles d'attaques électrophiles.

Inversement, la surface bleue entourant le cation cytosinium représente des zones nucléophiles caractérisées par la plus faible densité électronique. Ces zones sont propices aux réactions et interactions nucléophiles.

IX.6. Etude spectroscopique

IX.6.1. Spectre UV-Visible

L'absorption provient d'une transition énergétique entre deux niveaux électroniques dont la nature joue fortement sur les deux grandeurs λ_{\max} et ϵ_{\max} . Dans le cas de molécules organiques les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-Visible correspondent grossièrement aux orbitales de valence de l'édifice et leur énergie est dépendante de leur nature (σ , π) et de leur caractère (liante, antiliante, non liante). Schématiquement, l'ordre relatif des niveaux électroniques est le suivant :

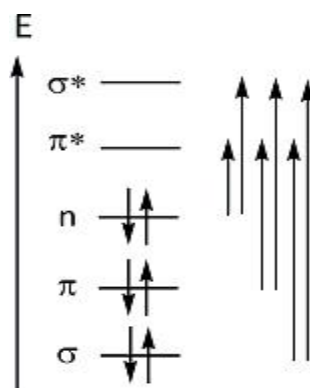


Figure IV.46 : Ordre relatif des niveaux électroniques dans une molécule.

De nombreuses transitions sont donc possibles mais seules celles de plus faibles énergies conduisent à une absorption dans l'UV-Visible. La nature σ ou π des niveaux impliqués reflètent la nature du groupe fonctionnel présent dans l'édifice. Certaines fonctions organiques provoqueront donc une absorption, ce sont des chromophores. L'enregistrement d'un spectre UV-Visible peut donc, à l'instar de la spectroscopie Infrarouge, conduire à l'identification des fonctions présentes dans une molécule organique.

La présence de liaisons multiples et de doublets non liants permet en général une bonne absorption dans l'UV-Visible. De plus, la conjugaison du système π conduit à un resserrement des niveaux π et π^* et par conséquent une augmentation du λ_{\max} . Il s'agit de l'effet bathochrome.

En d'autres termes, cette transition correspond au passage d'un électron d'un niveau d'énergie élevé (HOMO) à un niveau d'énergie plus bas (LUMO), ce qui est caractéristique d'une transition électronique excitée²⁹⁵.

Cette information est précieuse pour comprendre les propriétés électroniques et la réactivité de la molécule *CytHSeO₄*.

L'absorption des UV-Vis de *CytHSeO₄* a été examinée dans l'intervalle de 1100 à 200 nm en utilisant un spectrophotomètre UV/VIS HITACHI U-2900 en solution aqueuse.

Les résultats de la technique de spectroscopie UV-Visible révèlent la présence de deux bandes qui correspondent aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, qui sont des transitions électroniques.

²⁹⁵ A. Gorgues; P. Hudhomme; M. Sallé Highly functionalized tetrathiafulvalenes: riding along the synthetic trail from electrophilic alkynes, Chem. Rev., Volume 104 (2004), pp. 5151-5184

Selon les résultats de la Figure IV.47, il est évident que la transition $S_0 \rightarrow S_1$ la plus pertinente, qui détermine le premier état excité, se produit à une longueur d'onde de 206,0 nm. Cette transition implique essentiellement le transfert d'électrons de l'orbite HOMO à l'orbite moléculaire LUMO.

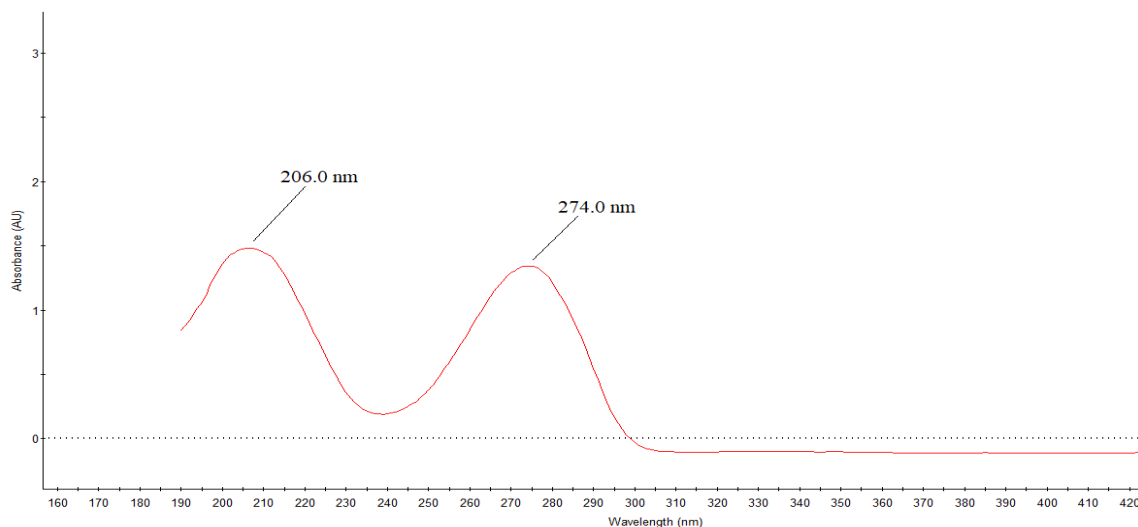


Figure IV.47 : Spectre UV de CytHSeO₄.

IX. 6.2. Caractérisation par spectroscopie IR et Raman

La composition chimique du composé en question contient 23 atomes, ce qui lui confère 63 modes normaux de vibration, avec tous les modes vibratoires actifs en IR et Raman.

Le spectre expérimental IR (a) dans l'intervalle de 4000-500 cm^{-1} , ainsi que le spectre IR théorique (b) et Raman (c) dans l'intervalle de 4000-0 cm^{-1} de CytHSeO₄, sont présentés dans la Figure IV.48.

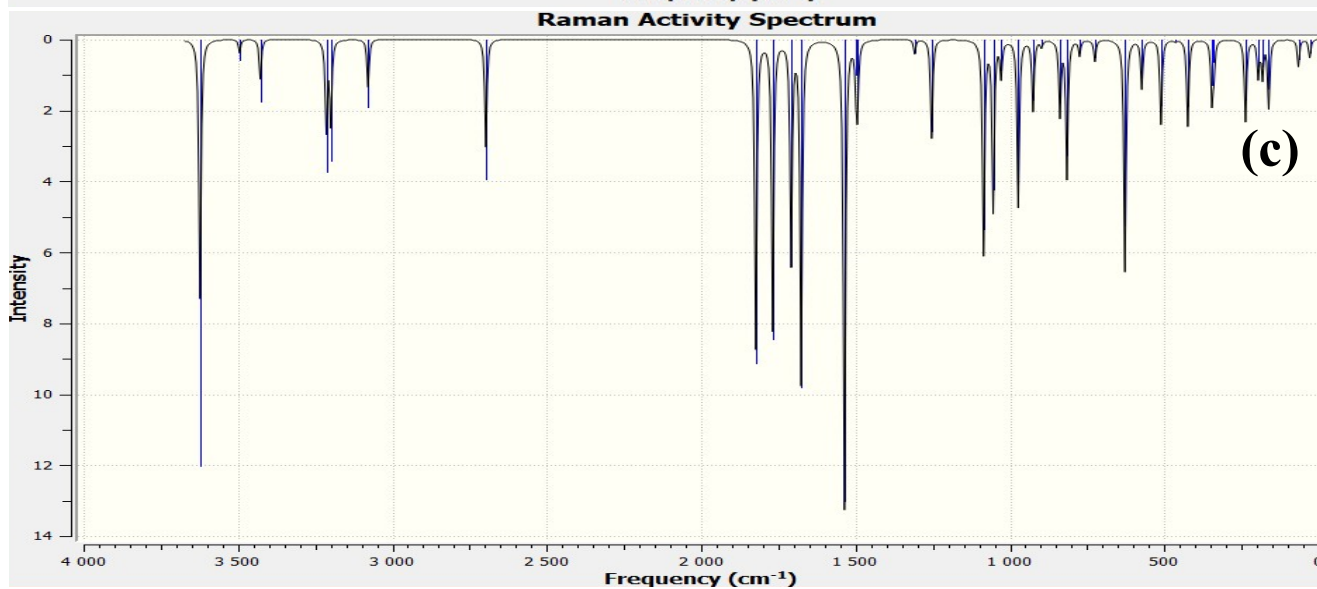
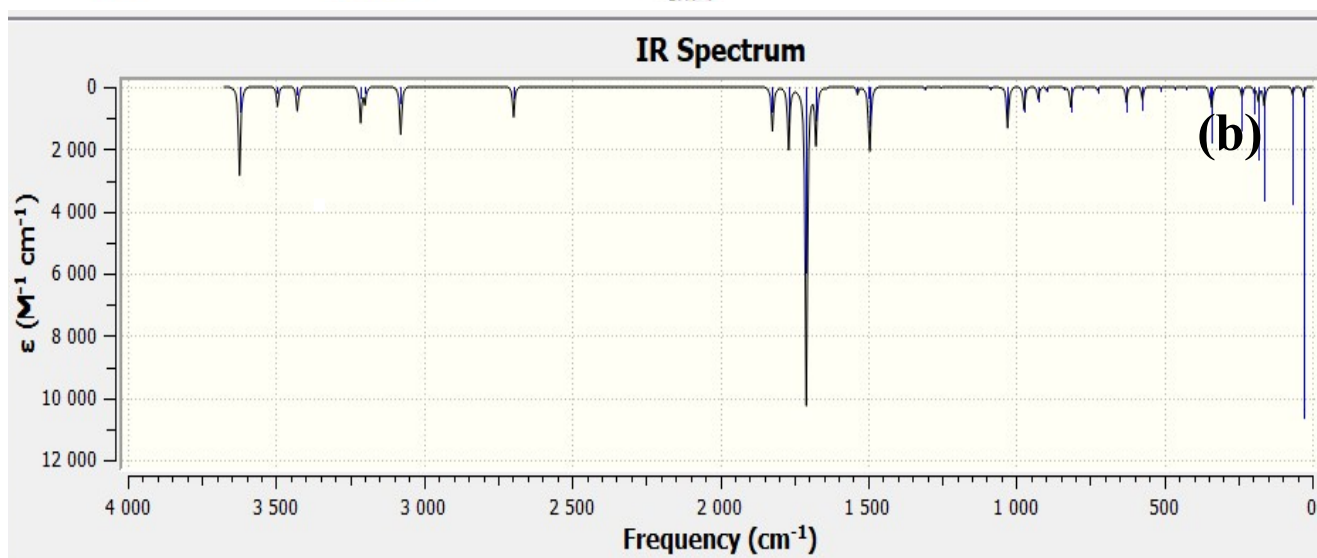
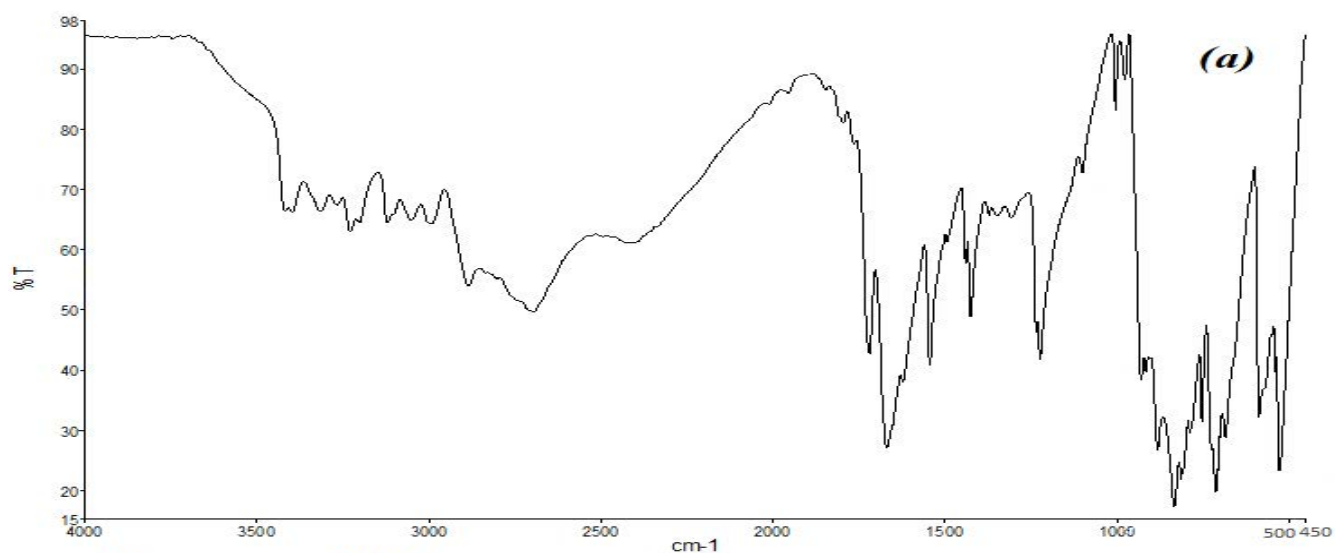


Figure IV.48 : Le spectre IR expérimental (a), le spectre IR calculé par DFT (b), et le spectre(c) Raman de CytHSeO_4 .

Le spectre (a) est dominé par des pics à 3398 et 3317 cm^{-1} dus aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de NH_2 , le premier descendant lors de la protonation. La bande $\nu_{\text{asy}}(\text{N-H})$ apparaît à 3230 cm^{-1} et la bande $\nu_{\text{sym}}(\text{N-H})$ se situe à 3120 cm^{-1} , tandis que les bandes d'élongation C-H sont observées entre 3053 et 2993 cm^{-1} .

Tableau IV.9 : Nombres d'ondes de vibration (cm^{-1}) de *CytHSeO₄* calculées à l'aide des méthodes expérimentales et de DFT.

FT-IR (cm^{-1})	DFT/B3LYP/6-31G (d,p)		Assignements	PED(%)
	Infrouge (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})		
3398,66	3693 f	3693 m	NH_2 asy.str.	66,38
3317,59	3618 f	3618 m	NH_2 sym.str.	66,36
3230,56	3509 f	3509 F	N-H asy.str.	63,00
3123,59	3411 f	3411F	N-H sym.str.	64,47
3053,03		3297 F	C-H _{Ar} str.	64,90
2993,51			C-H asy.str.	64,34
2886,50			NH_2 sym.str, N-H...O str.	54,07
2695,74	2567 s	2567 F	NH str.	49,61
1718,96	1787m	1787f	C=O str, NH_2 sci,CC str.	42,76
1667,74	1699 f	1699 F	C=C str, CC str.	27,13
1621,78	1649 f	1649 f	C=N str, CC str, NH ip bend.	37,98
1543,30	1556 f	1570 f	C-N str,CO str.	40,83
1493,25	1502 f	1502 f	CN str, NH ip bend,CH ip bend.	61,42
1424,79	1413 f	1435f	C-C str,CNstr	48,87
1371,00			CN str.	65,70
1305,73		1329 F	CN str, CO ip bend.	65,34
1222,81	1281 f	1281 f	CN str	41,76
1099,45	1002 f	1002 f	NH_2 rock, NH op bnd	72,83
928,78		904 f	NCN bend def	38,16
880,73	883 f	883 m	Se-O asym str	26,70
832,69	850 f	850 m	Se-O sym str	17,27
810,75			CNC bend, 6ring def	21,75
787,57	798 f	798 m	NH_2 twis	29,63
751,85	725 f	725 f	NH_2 wag	31,43
683,47	604 f	604 f	C=O asym, C-H ip bend	28,85
	482 f	492 m	O-Se-O asym def	
585,65			N-C-C asym def, C-C-C asym def	32,22
-----		301f	O-Se-O asym def	
-----	211 f	276 m	O-Se-O sym def	

F: Forte; m: moyenne; f: faible; asym: asymmetric; sym: symmetric; str : stretching; bend: bending; def: deformation; ip : in-plane; op : out-of-plane; sci : scissoring; twis : twisting; wag : wagging.

Des vibrations intenses sont observées dans les trois spectres : (a), (b) et (c) à 1718, 1667 et 1621 cm^{-1} en raison des modes d'élongation C=O, C=C et C=N. L'élongation C=O de la cytosine

protonée est connu pour apparaître à 1720 cm^{-1} . Des vibrations d'élongation CN sont observées entre 1500 et 1300 cm^{-1} dans les trois spectres, ainsi qu'à 1222 cm^{-1} et autour de 800 cm^{-1} .

Les modes d'élongation squelettiques $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-C})$ et les modes de déformation squelettique $\delta(\text{N-C-C})$ / $\delta(\text{C-C-C})$ sont observés dans les spectres infrarouges et Raman de ce composé sur l'intervalle spectrale ($1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$). En fait, les bandes de vibration d'élongation C-N et C-C sont observées à 1543 et 1424 cm^{-1} respectivement, comme illustré dans le Tableau IV.9. À noter qu'en dessous de 1000 cm^{-1} , on observe les modes internes des espèces HSeO_4^- et H_2SeO_4 , ce qui rend certainement plus difficile l'attribution des bandes dans cette région. La plus caractéristique est la bande très intense apparue vers 832 cm^{-1} en raison de l'élongation symétrique $\nu_{\text{sy}}(\text{Se-O})$ des liaisons Se-OH les plus longues dans les espèces HSeO_4^- et H_2SeO_4 , qui est considérée comme une composante de $\nu_{\text{sy}}(\text{Se-O})$ à 880 cm^{-1} .

IX. 6.3. La spectroscopie RMN théorique

Le spectre de RMN ^1H (a) de la cytosine protonée, le spectre de RMN (b) et le spectre de RMN ^1H (c) de la cytosine neutre²⁹⁶ sont représentés dans la Figure IV.49. Les spectres (a) et (b) ont été obtenus par des calculs théoriques basés sur la structure optimisée en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et un jeu de bases 6-31G (d, p).

²⁹⁶ <https://www.chemicalbook.com/logo.gif>.

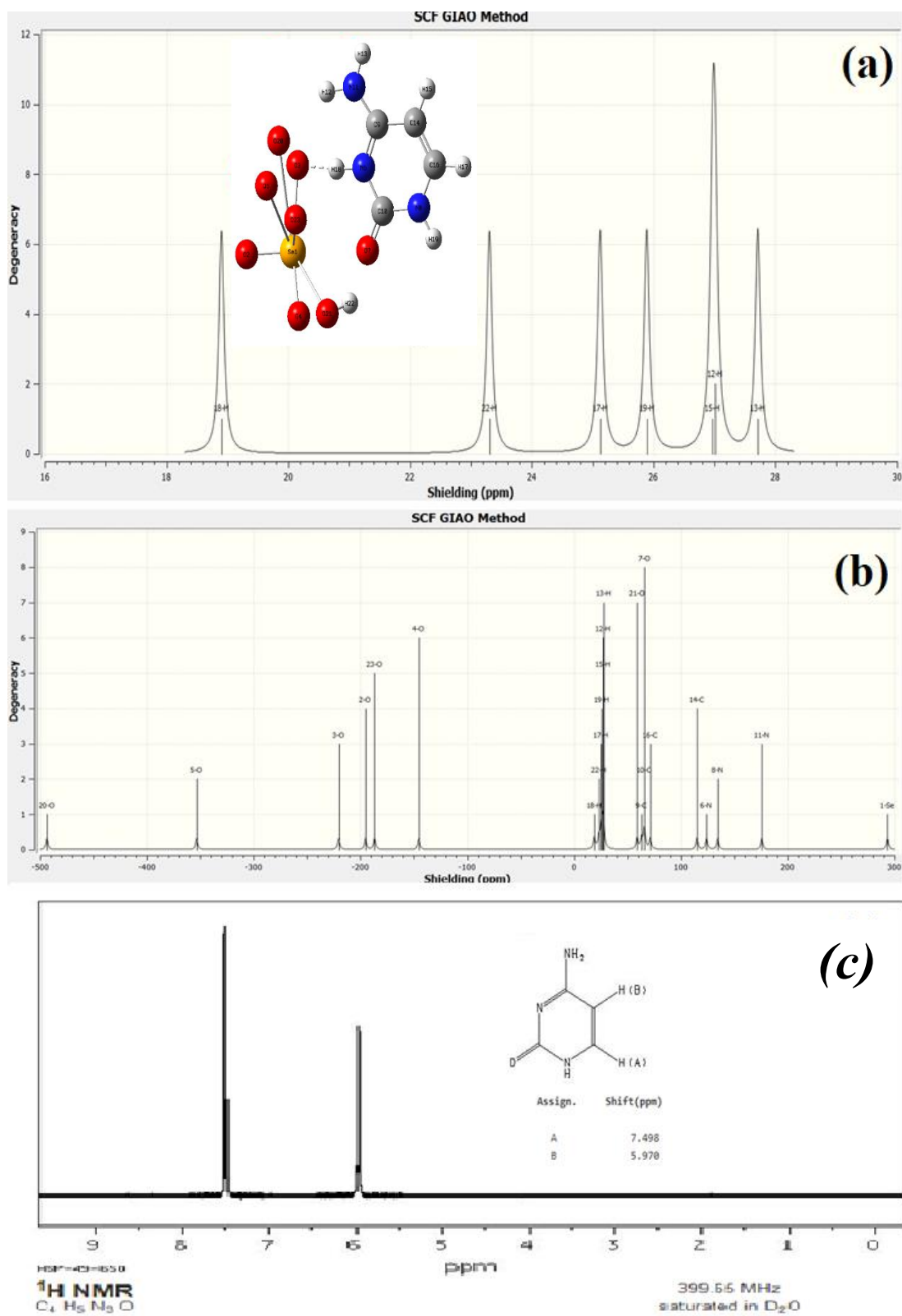


Figure IV.49 : Spectre de RMN : (a) Spectre de RMN ^1H de la cytosine protonée, (b) Spectre de RMN de la cytosine protonée, (c) Spectre de RMN ^1H de la cytosine neutre.

Dans le spectre de RMN (c), le spectre de RMN ^1H de la cytosine neutre révèle deux pics avec deux signaux situés à 5,970 ppm et 7,498 ppm, qui sont attribués à HB et HA, respectivement. Cependant, la protonation de la cytosine entraîne l'apparition de sept protons dans le spectre de RMN (indiquant que tous les protons du composé sont impliqués). La comparaison entre les spectres confirme la monoprotection de la cytosine.

Conclusion

La structure du (6-aminopyrimidin-2(1H) -one) sélénate d'hydrogène a été déterminée en utilisant la diffraction des rayons X.

L'étude par DRX a montré un désordre dans la structure du composé étudié au niveau des trois atomes d'oxygène de l'anion HSeO_4^- .

La structure cristalline du *Cytosinium hydrogènesélénate*, CytHSeO_4 cristallise dans le groupe d'espace $P-1$ du système triclinique, est construite à la base d'une unité asymétrique constituée d'un cation *cytosinium* ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}^+$) et d'un anion *hydrogènesélénate* (HSeO_4^-).

Elle est formée de feuillets constitués par les anions inorganiques hydrogènesélénate entre lesquels se situent les cations organiques cytosinium. Ces anions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes et modères forment d'une part des chaînes finies (D_1^2 (3)), des chaînes infinies (C_2^1 (6), C_1^1 (6)), et des cycles (R_3^5 (26), R_2^2 (6)) d'autre part.

Une analyse de Hirshfeld a été réalisée afin de donner une évaluation quantitative des interactions intermoléculaires au sein de composé en question. Les contacts $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ associés aux liaisons hydrogène sont présents dans les tracés d'empreinte digitale de la structure, leur contribution à la surface totale vaut 52,6 %.

Outre, l'optimisation de la géométrie et les paramètres de vibration ont été obtenus en utilisant des calculs DFT avec un jeu de base DFT / B3LYP / 6-31G (d. p)).

La méthode des orbitales de liaison naturelles (NBO) a été appliquée pour analyser la stabilité de la molécule résultant de l'interaction hyperconjugative et de la délocalisation de la charge.

La carte du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et les descripteurs de réactivité globale mettent en évidence les sites réactifs de la molécule avec une prédiction possible de sa réactivité.

De plus, une étude expérimentale (UV-Vis), ainsi que les orbitales moléculaires occupées les plus hautes (HOMO) et les moins occupées (LUMO) et la densité totale d'état TDOS, fournissent une estimation des propriétés de transfert de charge dans la molécule actuelle. En effet, les calculs ont révélé la nature ionique de ce composé ainsi que sa grande stabilité cinétique et sa faible réactivité chimique, comme le montrent le gap énergétique HOMO-LUMO assez élevés (3.978 eV).

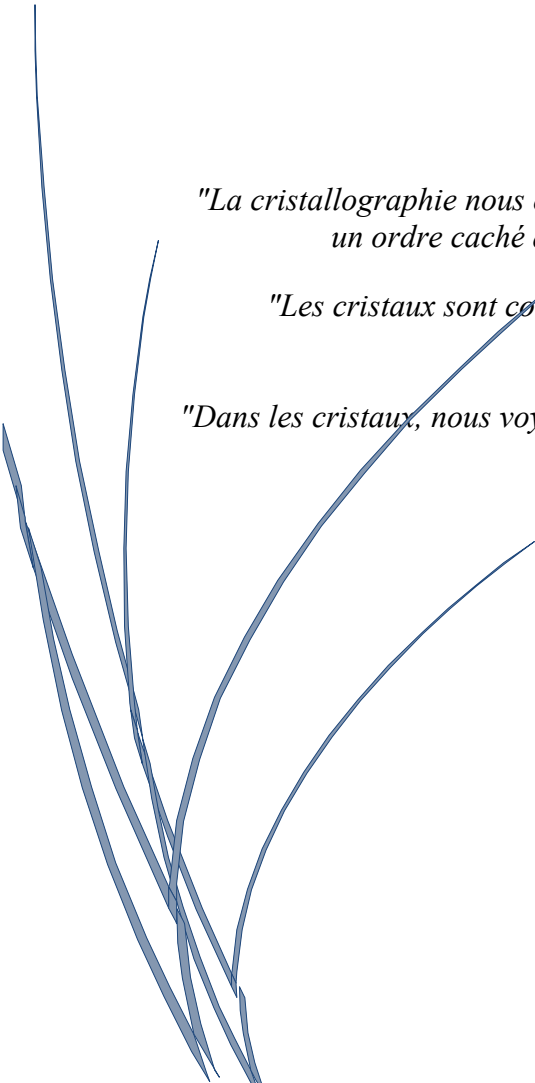
Enfin, Les spectres vibrationnels y compris RMN ^1H , sont calculés au même niveau théorique (DFT / B3LYP / 6-31G (d, p)) et les fréquences de vibration calculées théoriquement et leurs attributions (FT-IR et FT-Raman) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de FT-IR. Le spectre expérimental IR présente des bandes principales à 3398 cm^{-1} et 3317 cm^{-1} , qui correspondent respectivement aux vibrations asymétriques et symétriques de NH_2 . Il est important de noter que la première de ces bandes diminue en intensité lors de la protonation.

Conclusion Générale

"La cristallographie nous enseigne que même dans le désordre le plus chaotique, il y a un ordre caché qui attend d'être découvert, une symétrie qui défie le chaos."

"Les cristaux sont comme des étoiles figées dans le temps, capturant la lumière et laissant une empreinte de leur beauté dans le monde."

"Dans les cristaux, nous voyons la danse invisible des atomes, la musique de la matière, et la magie de la géométrie qui unit le tout."



L'axe de recherche sur les composés dits hybrides à matrice organique vise l'obtention de composés doués de propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes. Au fil de cette étude, nous avons pu synthétiser par voie humide et de caractériser par diffraction de rayons X sur monocristal deux nouveaux composés très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène. Ces dernières assurent la cohésion de l'édifice cristallin et la jonction des différentes entités dans le cristal.

En premier lieu, Nous avons présenté une revue bibliographique sur, la liaison hydrogène, le principe de la méthode de Berstein (méthode des graphes) qui permet de simplifier la description des réseaux complexes de liaisons hydrogène et les propriétés de la surface de Hirshfeld cartographiées par le logiciel *CrystalExplorer*. De plus, des études théoriques sur la spectroscopie, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les techniques de calcul théorique effectué par le logiciel *Gaussian 09W* ont été abordés.

Cependant, Notre travail s'intéresse particulièrement sur la protonation de deux nouveaux composés à transfert de protons : le *Guaninium sélénate* et le *Cytosinium hydrogènesélénate*, qui ont été synthétisés et caractérisés principalement par les techniques DRX sur monocristaux. Les deux cristaux sont centrosymétriques et appartiennent au système triclinique (P-1). La description structurale est effectuée en appliquant la méthode des graphes qui a montré que le réseau cristallin est bâti essentiellement à partir des cycles de tailles différentes où le plus remarquable entre eux sont les cycles : $R_2^2(10)$, $R_2^1(6)$ pour l'*ADPS* et $C_1^1(6)$, $R_2^2(6)$, pour le *CytHSeO₄*.

L'analyse de la surface d'Hirshfeld révèle que l'empilement cristallin des deux composés est caractérisé par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène et les contributions principales sont fournies par les interactions O...H / H...O, qui représentent (36.5 %) pour le *Guaninium sélénate* et 52.6% pour le *Cytosinium hydrogènesélénate* des contributions totales aux surfaces d'Hirshfeld

Pour faire la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques des positions relatives de tous les atomes dans une molécule, angles, longueurs des liaisons et angles de torsion, la spectroscopie (FT-IR) et UV-visible, on a présenté les techniques de calcul, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant le logiciel *Gaussian 09W* y compris *GaussView 6.0*. et *GaussSum 3.0*.

Le calcul NBO a montré que les liaisons hydrogène entre les cations organiques et les anions inorganique de l'acide sélénique : SeO_4^{-2} et HSeO_4^{-1} sont des interactions déterminantes et contribuent à la stabilité globale du composé.

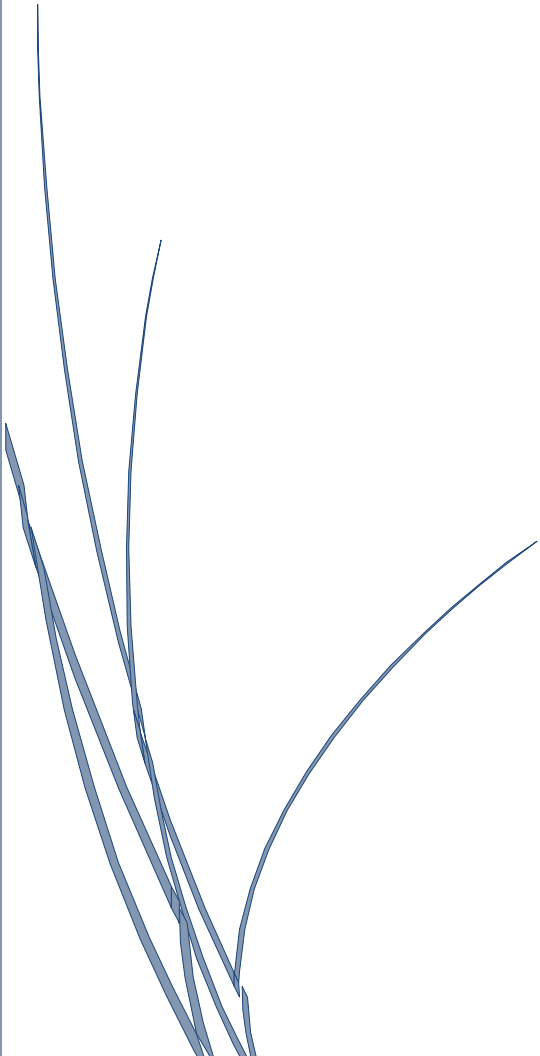
En outre, les études spectroscopiques ultraviolettes visibles (UV- Vis) ainsi que l'orbitale (HOMO-LUMO) peuvent expliquer les effets de transfert de charge dans la molécule actuelle. En particulier, les propriétés de polarisation et de transfert de charge ont été déterminées en calculant descripteurs globaux de réactivité

L'analyse de la distribution du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des deux composés synthétisés montre clairement que la région autour des atomes d'oxygène liés à l'atome de sélénium (la partie anionique de la molécule) présente le potentiel le plus négatif. Cela est en accord avec l'idée que les atomes d'oxygène sont plus électronégatifs que le sélénium, et ils ont donc une tendance à attirer davantage les électrons vers eux. Inversement, le potentiel le plus positif est concentré autour de l'entité cationique. Cela suggère que cette région de la molécule attire les électrons de manière plus significative, ce qui est typique des cations. En d'autres termes, cette région est plus électronique. Les régions neutres sont généralement intermédiaires en termes de potentiel électrostatique. Cela signifie que la distribution électronique est relativement uniforme dans ces zones, ni fortement positive ni fortement négative.

Les paramètres géométriques optimisés et les modes de vibrations calculés sont en accord avec leurs équivalents obtenus expérimentalement.



Annexe



“It doesn’t make sense to hire smart people and then tell them what to do; we hire smart people so they can tell us what to do.” Steve Jobs

Tableau A.1. Paramètres Energétiques et moléculaires du composé ADPS

Paramètres Energétiques et thermodynamiques (298k)	B3LYP/6-31G (d,p)
SCF Énergie (Hartree)	-7918.373
ΔG (Hartree)	-7717.62
Energie Totale (thermal), E_{total} (kcal mol ⁻¹)	469.006
Capacité calorifique à volume constant, C_v (cal mol ⁻¹ .K ⁻¹)	166.827
Entropie, S (cal mol ⁻¹ .K ⁻¹)	286.136
Moment dipolaire (Debye)	75.528
Potentiel électrostatique (ESP)	$\pm 0.171e0$
E_{LUMO}	-2.57eV
E_{HOMO}	-2.72eV
$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$	0.15eV

Tableau A.2. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Se1	-0.29251 (3)	0.95652 (2)	0.57416 (2)	0.00937 (10)
Se2	0.22896 (3)	0.47920 (2)	0.05274 (2)	0.00954 (10)
O9	0.3555 (2)	0.44116 (16)	0.11919 (15)	0.0158 (5)
O3	-0.1795 (2)	0.89675 (17)	0.64498 (15)	0.0161 (5)
O8	0.2599 (2)	0.59490 (16)	-0.01084 (15)	0.0156 (5)
O12	0.8038 (2)	0.02412 (16)	0.11800 (14)	0.0121 (5)
O6	0.3030 (2)	0.52834 (16)	0.60565 (14)	0.0127 (5)
O5	0.2052 (2)	0.48007 (16)	0.37902 (14)	0.0118 (5)
O11	0.6999 (2)	-0.02577 (16)	-0.11834 (14)	0.0121 (5)
O15	0.3547 (2)	0.60622 (16)	-0.20539 (14)	0.0143 (5)
H15C	0.3435	0.5962	-0.1426	0.021*
H15D	0.3782	0.6694	-0.2276	0.021*
O1	-0.2420 (2)	1.07355 (16)	0.52770 (16)	0.0172 (5)
O13	0.9099 (2)	0.06462 (19)	0.34010 (16)	0.0201 (5)
H13A	0.8567	0.0605	0.3954	0.030*

Annexe A

<i>H13B</i>	0.9932	0.0820	0.3465	0.030*
<i>O2</i>	-0.4493 (2)	0.96527 (16)	0.63581 (15)	0.0135 (5)
<i>O7</i>	0.0773 (2)	0.48880 (16)	0.12148 (15)	0.0152 (5)
<i>O17</i>	-0.06355 (18)	0.32527 (17)	0.23410 (15)	0.0207 (5)
<i>H17C</i>	-0.0255	0.3816	0.2037	0.031*
<i>H17D</i>	-0.1535	0.3386	0.2314	0.031*
<i>O14</i>	0.35541 (19)	0.27368 (18)	0.27086 (17)	0.0296 (6)
<i>H14A</i>	0.3250	0.3324	0.2388	0.044*
<i>H14B</i>	0.2850	0.2343	0.2787	0.044*
<i>N14</i>	0.5262 (3)	0.05784 (19)	-0.20300 (17)	0.0090 (5)
<i>H14</i>	0.5488	0.0162	-0.2458	0.011*
<i>N3</i>	-0.1328 (3)	0.69658 (19)	0.33866 (17)	0.0091 (5)
<i>O10</i>	0.2222 (2)	0.39548 (16)	-0.01929 (15)	0.0150 (5)
<i>N4</i>	0.0325 (3)	0.56227 (19)	0.29222 (17)	0.0086 (5)
<i>H4</i>	0.0606	0.5240	0.2472	0.010*
<i>O16</i>	0.3503 (3)	0.82113 (19)	-0.25995 (19)	0.0282 (6)
<i>H16A</i>	0.2702	0.8493	-0.2772	0.042*
<i>H16B</i>	0.4105	0.8675	-0.2844	0.042*
<i>N19</i>	1.0783 (3)	-0.24564 (19)	0.00765 (17)	0.0109 (5)
<i>H19</i>	1.1421	-0.2975	0.0021	0.013*
<i>N1</i>	0.0885 (3)	0.63175 (19)	0.52248 (17)	0.0098 (5)
<i>H1</i>	0.1584	0.5983	0.5518	0.012*
<i>N13</i>	0.3711 (3)	0.19857 (19)	-0.15952 (17)	0.0089 (5)
<i>N12</i>	0.5977 (3)	0.13275 (19)	0.02196 (17)	0.0113 (6)
<i>H12</i>	0.6672	0.0986	0.0512	0.014*
<i>N15</i>	0.3569 (3)	0.13400 (19)	-0.29837 (17)	0.0102 (5)
<i>H15A</i>	0.2868	0.1801	-0.3115	0.012*
<i>H15B</i>	0.3870	0.0897	-0.3378	0.012*

Annexe A

N9	0.5775 (3)	0.24671 (19)	0.51782 (17)	0.0098 (5)
H9	0.6409	0.1940	0.5166	0.012*
N5	-0.1401 (3)	0.63459 (19)	0.19770 (17)	0.0102 (5)
H5A	-0.2129	0.6784	0.1854	0.012*
H5B	-0.1063	0.5923	0.1571	0.012*
N17	1.1412 (3)	-0.1431 (2)	0.29981 (17)	0.0123 (6)
H17A	1.2106	-0.1899	0.3125	0.015*
H17B	1.1112	-0.0998	0.3402	0.015*
N6	0.4688 (3)	0.44717 (19)	0.69884 (17)	0.0095 (5)
H6	0.4460	0.4924	0.7383	0.011*
N11	0.4210 (3)	0.24474 (19)	-0.01099 (17)	0.0111 (5)
H11	0.3559	0.2959	-0.0063	0.013*
N16	0.9728 (3)	-0.06379 (19)	0.20489 (17)	0.0100 (5)
H16	0.9484	-0.0242	0.2493	0.012*
N10	0.4084 (3)	0.36109 (19)	0.47607 (17)	0.0107 (5)
H10	0.3424	0.3958	0.4436	0.013*
N2	-0.0907 (3)	0.74028 (19)	0.49032 (17)	0.0105 (5)
H2	-0.1580	0.7899	0.4955	0.013*
N7	0.6282 (3)	0.37192 (19)	0.80218 (17)	0.0110 (5)
H7A	0.6951	0.3248	0.8197	0.013*
H7B	0.5976	0.4193	0.8382	0.013*
N18	1.1280 (3)	-0.20373 (19)	0.15900 (17)	0.0095 (5)
N20	0.9054 (3)	-0.13098 (19)	-0.02394 (17)	0.0108 (5)
H20	0.8370	-0.0950	-0.0530	0.013*
N8	0.6195 (3)	0.29996 (19)	0.66647 (17)	0.0090 (5)
O4	-0.2953 (2)	0.88975 (17)	0.48734 (15)	0.0155 (5)
C14	0.6045 (3)	0.0427 (2)	-0.1257 (2)	0.0099 (6)
C10	0.4888 (3)	0.2804 (2)	0.4522 (2)	0.0100 (6)

Annexe A

<i>H10A</i>	0.4845	0.2506	0.3965	0.012*
<i>C20</i>	0.9867 (3)	-0.2081 (2)	-0.0547 (2)	0.0112 (6)
<i>H20A</i>	0.9809	-0.2332	-0.1128	0.013*
<i>C1</i>	0.0013 (3)	0.7065 (2)	0.5536 (2)	0.0120 (7)
<i>H1A</i>	0.0038	0.7320	0.6119	0.014*
<i>C16</i>	0.8980 (3)	-0.0463 (2)	0.1253 (2)	0.0105 (6)
<i>C19</i>	1.0561 (3)	-0.1897 (2)	0.0819 (2)	0.0098 (6)
<i>C4</i>	0.1068 (3)	0.5465 (2)	0.3718 (2)	0.0094 (6)
<i>C18</i>	0.9470 (3)	-0.1170 (2)	0.0620 (2)	0.0093 (6)
<i>C15</i>	0.4170 (3)	0.1313 (2)	-0.2193 (2)	0.0100 (6)
<i>C8</i>	0.5517 (3)	0.3095 (2)	0.5878 (2)	0.0092 (6)
<i>C2</i>	-0.0624 (3)	0.6844 (2)	0.4159 (2)	0.0086 (6)
<i>C11</i>	0.5140 (3)	0.2107 (2)	0.0514 (2)	0.0132 (7)
<i>H11A</i>	0.5196	0.2380	0.1084	0.016*
<i>C6</i>	0.3963 (3)	0.4579 (2)	0.6190 (2)	0.0094 (6)
<i>C13</i>	0.4440 (3)	0.1863 (2)	-0.0838 (2)	0.0088 (6)
<i>C17</i>	1.0815 (3)	-0.1378 (2)	0.2194 (2)	0.0095 (6)
<i>C12</i>	0.5552 (3)	0.1153 (2)	-0.0634 (2)	0.0106 (6)
<i>C3</i>	0.0506 (3)	0.6155 (2)	0.4361 (2)	0.0101 (6)
<i>C7</i>	0.5734 (3)	0.3715 (2)	0.7209 (2)	0.0083 (6)
<i>C9</i>	0.4463 (3)	0.3814 (2)	0.5613 (2)	0.0094 (6)
<i>C5</i>	-0.0812 (3)	0.6324 (2)	0.2777 (2)	0.0093 (6)

Tableau A.3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Se1	0.00979 (18)	0.00934 (17)	0.00908 (16)	0.00170 (12)	-0.00165 (12)	-0.00259 (12)
Se2	0.01194 (18)	0.00949 (17)	0.00748 (16)	0.00261 (12)	-0.00296 (12)	-0.00248 (12)
O9	0.0159 (12)	0.0158 (12)	0.0164 (11)	0.0027 (10)	-0.0102 (9)	-0.0003 (9)
O3	0.0122 (12)	0.0218 (13)	0.0143 (11)	0.0024 (10)	-0.0053 (9)	-0.0017 (9)
O8	0.0212 (13)	0.0086 (11)	0.0141 (11)	0.0054 (9)	0.0002 (9)	0.0011 (9)
O12	0.0097 (11)	0.0121 (11)	0.0139 (11)	0.0028 (9)	-0.0023 (9)	-0.0015 (9)
O6	0.0110 (11)	0.0138 (12)	0.0131 (11)	0.0045 (9)	-0.0060 (9)	-0.0011 (9)
O5	0.0103 (11)	0.0106 (11)	0.0136 (11)	0.0056 (9)	-0.0033 (9)	-0.0012 (9)
O11	0.0104 (11)	0.0120 (11)	0.0131 (11)	0.0066 (9)	-0.0036 (9)	-0.0014 (9)
O15	0.0216 (13)	0.0112 (11)	0.0088 (11)	0.0022 (10)	-0.0005 (9)	-0.0015 (9)
O1	0.0168 (12)	0.0108 (12)	0.0219 (12)	-0.0032 (9)	0.0026 (10)	-0.0002 (9)
O13	0.0181 (13)	0.0273 (14)	0.0151 (11)	-0.0054 (11)	0.0040 (10)	-0.0072 (10)
O2	0.0096 (11)	0.0135 (12)	0.0168 (11)	0.0040 (9)	-0.0004 (9)	-0.0044 (9)
O7	0.0129 (12)	0.0156 (12)	0.0163 (11)	0.0038 (9)	0.0016 (9)	-0.0056 (9)
O17	0.0224 (14)	0.0227 (13)	0.0177 (12)	-0.0039 (11)	-0.0044 (10)	-0.0021 (10)
O14	0.0290 (15)	0.0243 (14)	0.0338 (15)	-0.0069 (12)	-0.0182 (12)	0.0136 (11)
N14	0.0091 (13)	0.0073 (13)	0.0099 (12)	0.0026 (10)	-0.0008 (10)	-0.0011 (10)
N3	0.0086 (13)	0.0090 (13)	0.0093 (12)	0.0021 (10)	-0.0015 (10)	-0.0013 (10)
O10	0.0183 (12)	0.0158 (12)	0.0135 (11)	0.0059 (10)	-0.0077 (9)	-0.0085 (9)
N4	0.0098 (13)	0.0071 (13)	0.0086 (12)	0.0037 (10)	-0.0002 (10)	-0.0029 (10)
O16	0.0215 (14)	0.0200 (14)	0.0389 (16)	0.0024 (11)	0.0019 (12)	0.0005 (11)
N19	0.0106 (14)	0.0069 (13)	0.0148 (13)	0.0017 (10)	-0.0028 (11)	-0.0007 (10)
N1	0.0081 (13)	0.0129 (14)	0.0090 (12)	-0.0005 (11)	-0.0044 (10)	-0.0007 (10)
N13	0.0071 (13)	0.0111 (13)	0.0078 (12)	0.0007 (10)	0.0005 (10)	-0.0018 (10)
N12	0.0095 (13)	0.0130 (14)	0.0117 (13)	0.0000 (11)	-0.0044 (10)	-0.0010 (10)
N15	0.0090 (13)	0.0116 (13)	0.0097 (12)	0.0054 (10)	-0.0027 (10)	-0.0029 (10)
N9	0.0098 (13)	0.0083 (13)	0.0110 (12)	0.0014 (10)	-0.0012 (10)	-0.0017 (10)

N5	0.0116 (14)	0.0092 (13)	0.0101 (12)	0.0056 (10)	-0.0038 (10)	-0.0039 (10)
N17	0.0128 (14)	0.0129 (14)	0.0114 (13)	0.0024 (11)	-0.0045 (11)	-0.0013 (10)
N6	0.0083 (13)	0.0126 (13)	0.0080 (12)	0.0008 (10)	-0.0012 (10)	-0.0031 (10)
N11	0.0104 (14)	0.0110 (13)	0.0124 (13)	0.0023 (11)	-0.0028 (11)	-0.0033 (10)
N16	0.0088 (13)	0.0117 (13)	0.0094 (12)	0.0014 (11)	-0.0018 (10)	-0.0016 (10)
N10	0.0110 (13)	0.0116 (14)	0.0091 (12)	-0.0014 (11)	-0.0031 (10)	0.0014 (10)
N2	0.0111 (14)	0.0103 (13)	0.0108 (13)	0.0025 (11)	-0.0034 (10)	-0.0039 (10)
N7	0.0124 (14)	0.0114 (13)	0.0101 (12)	0.0010 (11)	-0.0040 (10)	-0.0033 (10)
N18	0.0062 (13)	0.0094 (13)	0.0124 (13)	-0.0009 (10)	-0.0020 (10)	0.0003 (10)
N20	0.0117 (14)	0.0098 (13)	0.0106 (13)	0.0008 (11)	-0.0051 (10)	0.0014 (10)
N8	0.0077 (13)	0.0097 (13)	0.0099 (12)	-0.0011 (10)	-0.0022 (10)	-0.0017 (10)
O4	0.0177 (12)	0.0181 (12)	0.0129 (11)	0.0065 (10)	-0.0060 (9)	-0.0096 (9)
C14	0.0089 (16)	0.0101 (15)	0.0097 (15)	-0.0042 (13)	0.0003 (12)	0.0016 (12)
C10	0.0118 (16)	0.0092 (15)	0.0091 (14)	0.0002 (12)	-0.0022 (12)	-0.0015 (12)
C20	0.0130 (16)	0.0091 (15)	0.0122 (15)	-0.0005 (13)	-0.0038 (12)	-0.0018 (12)
C1	0.0140 (17)	0.0126 (16)	0.0103 (15)	-0.0007 (13)	-0.0028 (13)	-0.0028 (12)
C16	0.0061 (15)	0.0103 (16)	0.0137 (16)	-0.0019 (13)	-0.0028 (12)	0.0040 (12)
C19	0.0087 (15)	0.0099 (15)	0.0096 (14)	-0.0019 (12)	0.0005 (12)	0.0009 (12)
C4	0.0092 (16)	0.0077 (15)	0.0096 (15)	-0.0030 (12)	-0.0001 (12)	0.0034 (12)
C18	0.0080 (15)	0.0101 (15)	0.0089 (14)	-0.0005 (12)	-0.0016 (12)	0.0017 (12)
C15	0.0095 (15)	0.0076 (15)	0.0113 (15)	-0.0029 (12)	0.0010 (12)	0.0021 (12)
C8	0.0069 (15)	0.0108 (16)	0.0096 (14)	-0.0024 (12)	-0.0003 (12)	-0.0005 (12)
C2	0.0083 (15)	0.0075 (15)	0.0086 (14)	0.0010 (12)	0.0005 (12)	0.0002 (11)
C11	0.0117 (16)	0.0166 (17)	0.0126 (15)	-0.0017 (13)	-0.0041 (13)	-0.0037 (13)
C6	0.0075 (15)	0.0104 (15)	0.0090 (14)	-0.0018 (12)	-0.0008 (12)	0.0027 (12)
C13	0.0090 (15)	0.0050 (14)	0.0117 (15)	-0.0008 (12)	-0.0017 (12)	0.0007 (12)
C17	0.0077 (15)	0.0060 (15)	0.0133 (15)	-0.0015 (12)	-0.0004 (12)	0.0021 (12)
C12	0.0094 (16)	0.0134 (16)	0.0091 (14)	-0.0019 (13)	-0.0038 (12)	0.0008 (12)
C3	0.0109 (16)	0.0122 (16)	0.0074 (14)	-0.0024 (13)	-0.0010 (12)	-0.0013 (12)
C7	0.0071 (15)	0.0068 (15)	0.0095 (14)	-0.0004 (12)	-0.0017 (12)	0.0033 (12)

C9	0.0073 (15)	0.0124 (16)	0.0079 (14)	-0.0019 (12)	-0.0019 (12)	0.0012 (12)
C5	0.0087 (15)	0.0074 (15)	0.0104 (15)	-0.0015 (12)	0.0004 (12)	0.0011 (12)

Tableau A.4. Distances interatomiques [\AA].

Se1—O3	1.634 (2)	N9—C8	1.382 (4)
Se1—O2	1.637 (2)	N9—H9	0.8800
Se1—O4	1.638 (2)	N5—C5	1.331 (4)
Se1—O1	1.646 (2)	N5—H5A	0.8800
Se2—O9	1.629 (2)	N5—H5B	0.8800
Se2—O10	1.639 (2)	N17—C17	1.334 (4)
Se2—O7	1.644 (2)	N17—H17A	0.8800
Se2—O8	1.650 (2)	N17—H17B	0.8800
O12—C16	1.235 (4)	N6—C7	1.375 (4)
O6—C6	1.236 (4)	N6—C6	1.391 (4)
O5—C4	1.228 (4)	N6—H6	0.8800
O11—C14	1.226 (4)	N11—C11	1.337 (4)
O15—H15C	0.8698	N11—C13	1.376 (4)
O15—H15D	0.8700	N11—H11	0.8800
O13—H13A	0.8700	N16—C17	1.371 (4)
O13—H13B	0.8704	N16—C16	1.395 (4)
O17—H17C	0.8700	N16—H16	0.8800
O17—H17D	0.8701	N10—C10	1.319 (4)
O14—H14A	0.8699	N10—C9	1.385 (4)
O14—H14B	0.8700	N10—H10	0.8800
N14—C15	1.374 (4)	N2—C1	1.339 (4)
N14—C14	1.390 (4)	N2—C2	1.373 (4)
N14—H14	0.8800	N2—H2	0.8800
N3—C5	1.330 (4)	N7—C7	1.333 (4)

Annexe A

<i>N3—C2</i>	<i>1.344 (4)</i>	<i>N7—H7A</i>	<i>0.8800</i>
<i>N4—C5</i>	<i>1.376 (4)</i>	<i>N7—H7B</i>	<i>0.8800</i>
<i>N4—C4</i>	<i>1.393 (4)</i>	<i>N18—C17</i>	<i>1.331 (4)</i>
<i>N4—H4</i>	<i>0.8800</i>	<i>N18—C19</i>	<i>1.350 (4)</i>
<i>O16—H16A</i>	<i>0.8699</i>	<i>N20—C20</i>	<i>1.321 (4)</i>
<i>O16—H16B</i>	<i>0.8699</i>	<i>N20—C18</i>	<i>1.382 (4)</i>
<i>N19—C20</i>	<i>1.334 (4)</i>	<i>N20—H20</i>	<i>0.8800</i>
<i>N19—C19</i>	<i>1.370 (4)</i>	<i>N8—C7</i>	<i>1.328 (4)</i>
<i>N19—H19</i>	<i>0.8800</i>	<i>N8—C8</i>	<i>1.350 (4)</i>
<i>N1—C1</i>	<i>1.327 (4)</i>	<i>C14—C12</i>	<i>1.419 (4)</i>
<i>N1—C3</i>	<i>1.382 (4)</i>	<i>C10—H10A</i>	<i>0.9500</i>
<i>N1—H1</i>	<i>0.8800</i>	<i>C20—H20A</i>	<i>0.9500</i>
<i>N13—C15</i>	<i>1.337 (4)</i>	<i>C1—H1A</i>	<i>0.9500</i>
<i>N13—C13</i>	<i>1.340 (4)</i>	<i>C16—C18</i>	<i>1.411 (4)</i>
<i>N12—C11</i>	<i>1.334 (4)</i>	<i>C19—C18</i>	<i>1.375 (4)</i>
<i>N12—C12</i>	<i>1.392 (4)</i>	<i>C4—C3</i>	<i>1.420 (4)</i>
<i>N12—H12</i>	<i>0.8800</i>	<i>C8—C9</i>	<i>1.365 (4)</i>
<i>N15—C15</i>	<i>1.324 (4)</i>	<i>C2—C3</i>	<i>1.376 (4)</i>
<i>N15—H15A</i>	<i>0.8800</i>	<i>C11—H11A</i>	<i>0.9500</i>
<i>N15—H15B</i>	<i>0.8800</i>	<i>C6—C9</i>	<i>1.416 (4)</i>
<i>N9—C10</i>	<i>1.339 (4)</i>	<i>C13—C12</i>	<i>1.380 (4)</i>

Tableau A.5. Angles de liaisons [°].

<i>O3—Se1—O2</i>	109.77 (10)	<i>C20—N20—C18</i>	107.7 (3)
<i>O3—Se1—O4</i>	108.21 (11)	<i>C20—N20—H20</i>	126.2
<i>O2—Se1—O4</i>	110.27 (11)	<i>C18—N20—H20</i>	126.2
<i>O3—Se1—O1</i>	109.35 (11)	<i>C7—N8—C8</i>	112.6 (3)
<i>O2—Se1—O1</i>	109.70 (11)	<i>O11—C14—N14</i>	120.9 (3)
<i>O4—Se1—O1</i>	109.51 (11)	<i>O11—C14—C12</i>	129.2 (3)
<i>O9—Se2—O10</i>	109.34 (11)	<i>N14—C14—C12</i>	110.0 (3)
<i>O9—Se2—O7</i>	110.16 (11)	<i>N10—C10—N9</i>	110.2 (3)
<i>O10—Se2—O7</i>	109.87 (11)	<i>N10—C10—H10A</i>	124.9
<i>O9—Se2—O8</i>	109.00 (11)	<i>N9—C10—H10A</i>	124.9
<i>O10—Se2—O8</i>	110.22 (11)	<i>N20—C20—N19</i>	110.1 (3)
<i>O7—Se2—O8</i>	108.24 (11)	<i>N20—C20—H20A</i>	124.9
<i>H15C—O15—H15D</i>	109.5	<i>N19—C20—H20A</i>	124.9
<i>H13A—O13—H13B</i>	109.4	<i>N1—C1—N2</i>	109.6 (3)
<i>H17C—O17—H17D</i>	104.5	<i>N1—C1—H1A</i>	125.2
<i>H14A—O14—H14B</i>	104.5	<i>N2—C1—H1A</i>	125.2
<i>C15—N14—C14</i>	126.5 (3)	<i>O12—C16—N16</i>	120.1 (3)
<i>C15—N14—H14</i>	116.7	<i>O12—C16—C18</i>	129.1 (3)
<i>C14—N14—H14</i>	116.7	<i>N16—C16—C18</i>	110.8 (3)
<i>C5—N3—C2</i>	112.5 (3)	<i>N18—C19—N19</i>	126.3 (3)
<i>C5—N4—C4</i>	125.8 (3)	<i>N18—C19—C18</i>	127.1 (3)
<i>C5—N4—H4</i>	117.1	<i>N19—C19—C18</i>	106.6 (3)
<i>C4—N4—H4</i>	117.1	<i>O5—C4—N4</i>	120.8 (3)
<i>H16A—O16—H16B</i>	104.5	<i>O5—C4—C3</i>	129.1 (3)
<i>C20—N19—C19</i>	108.3 (3)	<i>N4—C4—C3</i>	110.1 (3)
<i>C20—N19—H19</i>	125.8	<i>C19—C18—N20</i>	107.3 (3)
<i>C19—N19—H19</i>	125.8	<i>C19—C18—C16</i>	120.7 (3)

Annexe A

<i>C1—N1—C3</i>	<i>108.2 (3)</i>	<i>N20—C18—C16</i>	<i>132.0 (3)</i>
<i>C1—N1—H1</i>	<i>125.9</i>	<i>N15—C15—N13</i>	<i>120.0 (3)</i>
<i>C3—N1—H1</i>	<i>125.9</i>	<i>N15—C15—N14</i>	<i>117.3 (3)</i>
<i>C15—N13—C13</i>	<i>112.5 (3)</i>	<i>N13—C15—N14</i>	<i>122.8 (3)</i>
<i>C11—N12—C12</i>	<i>107.5 (3)</i>	<i>N8—C8—C9</i>	<i>127.6 (3)</i>
<i>C11—N12—H12</i>	<i>126.2</i>	<i>N8—C8—N9</i>	<i>125.7 (3)</i>
<i>C12—N12—H12</i>	<i>126.2</i>	<i>C9—C8—N9</i>	<i>106.8 (3)</i>
<i>C15—N15—H15A</i>	<i>120.0</i>	<i>N3—C2—N2</i>	<i>125.6 (3)</i>
<i>C15—N15—H15B</i>	<i>120.0</i>	<i>N3—C2—C3</i>	<i>127.6 (3)</i>
<i>H15A—N15—H15B</i>	<i>120.0</i>	<i>N2—C2—C3</i>	<i>106.8 (3)</i>
<i>C10—N9—C8</i>	<i>107.8 (3)</i>	<i>N12—C11—N11</i>	<i>110.0 (3)</i>
<i>C10—N9—H9</i>	<i>126.1</i>	<i>N12—C11—H11A</i>	<i>125.0</i>
<i>C8—N9—H9</i>	<i>126.1</i>	<i>N11—C11—H11A</i>	<i>125.0</i>
<i>C5—N5—H5A</i>	<i>120.0</i>	<i>O6—C6—N6</i>	<i>120.2 (3)</i>
<i>C5—N5—H5B</i>	<i>120.0</i>	<i>O6—C6—C9</i>	<i>128.7 (3)</i>
<i>H5A—N5—H5B</i>	<i>120.0</i>	<i>N6—C6—C9</i>	<i>111.0 (3)</i>
<i>C17—N17—H17A</i>	<i>120.0</i>	<i>N13—C13—N11</i>	<i>125.4 (3)</i>
<i>C17—N17—H17B</i>	<i>120.0</i>	<i>N13—C13—C12</i>	<i>127.9 (3)</i>
<i>H17A—N17—H17B</i>	<i>120.0</i>	<i>N11—C13—C12</i>	<i>106.8 (3)</i>
<i>C7—N6—C6</i>	<i>125.1 (3)</i>	<i>N18—C17—N17</i>	<i>119.4 (3)</i>
<i>C7—N6—H6</i>	<i>117.5</i>	<i>N18—C17—N16</i>	<i>123.8 (3)</i>
<i>C6—N6—H6</i>	<i>117.5</i>	<i>N17—C17—N16</i>	<i>116.8 (3)</i>
<i>C11—N11—C13</i>	<i>108.5 (3)</i>	<i>C13—C12—N12</i>	<i>107.2 (3)</i>
<i>C11—N11—H11</i>	<i>125.7</i>	<i>C13—C12—C14</i>	<i>120.4 (3)</i>
<i>C13—N11—H11</i>	<i>125.7</i>	<i>N12—C12—C14</i>	<i>132.4 (3)</i>
<i>C17—N16—C16</i>	<i>125.1 (3)</i>	<i>C2—C3—N1</i>	<i>107.0 (3)</i>
<i>C17—N16—H16</i>	<i>117.4</i>	<i>C2—C3—C4</i>	<i>120.7 (3)</i>
<i>C16—N16—H16</i>	<i>117.4</i>	<i>N1—C3—C4</i>	<i>132.3 (3)</i>

<i>C10—N10—C9</i>	<i>107.8 (3)</i>	<i>N8—C7—N7</i>	<i>120.1 (3)</i>
<i>C10—N10—H10</i>	<i>126.1</i>	<i>N8—C7—N6</i>	<i>123.4 (3)</i>
<i>C9—N10—H10</i>	<i>126.1</i>	<i>N7—C7—N6</i>	<i>116.5 (3)</i>
<i>C1—N2—C2</i>	<i>108.4 (3)</i>	<i>C8—C9—N10</i>	<i>107.5 (3)</i>
<i>C1—N2—H2</i>	<i>125.8</i>	<i>C8—C9—C6</i>	<i>120.3 (3)</i>
<i>C2—N2—H2</i>	<i>125.8</i>	<i>N10—C9—C6</i>	<i>132.2 (3)</i>
<i>C7—N7—H7A</i>	<i>120.0</i>	<i>N3—C5—N5</i>	<i>119.7 (3)</i>
<i>C7—N7—H7B</i>	<i>120.0</i>	<i>N3—C5—N4</i>	<i>123.4 (3)</i>
<i>H7A—N7—H7B</i>	<i>120.0</i>	<i>N5—C5—N4</i>	<i>116.9 (3)</i>
<i>C17—N18—C19</i>	<i>112.5 (3)</i>		

Tableau A.6. Angles de torsion [°].

<i>C15—N14—C14—O11</i>	<i>179.9 (3)</i>	<i>C11—N11—C13—N13</i>	<i>-179.7 (3)</i>
<i>C15—N14—C14—C12</i>	<i>0.1 (4)</i>	<i>C11—N11—C13—C12</i>	<i>-0.2 (3)</i>
<i>C9—N10—C10—N9</i>	<i>0.1 (3)</i>	<i>C19—N18—C17—N17</i>	<i>179.1 (2)</i>
<i>C8—N9—C10—N10</i>	<i>0.2 (3)</i>	<i>C19—N18—C17—N16</i>	<i>-0.1 (4)</i>
<i>C18—N20—C20—N19</i>	<i>0.6 (3)</i>	<i>C16—N16—C17—N18</i>	<i>-1.0 (4)</i>
<i>C19—N19—C20—N20</i>	<i>-0.5 (3)</i>	<i>C16—N16—C17—N17</i>	<i>179.8 (2)</i>
<i>C3—N1—C1—N2</i>	<i>-0.7 (3)</i>	<i>N13—C13—C12—N12</i>	<i>179.3 (3)</i>
<i>C2—N2—C1—N1</i>	<i>0.6 (3)</i>	<i>N11—C13—C12—N12</i>	<i>-0.2 (3)</i>
<i>C17—N16—C16—O12</i>	<i>-178.3 (3)</i>	<i>N13—C13—C12—C14</i>	<i>-0.8 (5)</i>
<i>C17—N16—C16—C18</i>	<i>1.4 (4)</i>	<i>N11—C13—C12—C14</i>	<i>179.8 (3)</i>
<i>C17—N18—C19—N19</i>	<i>-179.6 (3)</i>	<i>C11—N12—C12—C13</i>	<i>0.5 (3)</i>
<i>C17—N18—C19—C18</i>	<i>0.5 (4)</i>	<i>C11—N12—C12—C14</i>	<i>-179.5 (3)</i>
<i>C20—N19—C19—N18</i>	<i>-179.7 (3)</i>	<i>O11—C14—C12—C13</i>	<i>-179.2 (3)</i>
<i>C20—N19—C19—C18</i>	<i>0.2 (3)</i>	<i>N14—C14—C12—C13</i>	<i>0.5 (4)</i>
<i>C5—N4—C4—O5</i>	<i>178.4 (3)</i>	<i>O11—C14—C12—N12</i>	<i>0.8 (6)</i>
<i>C5—N4—C4—C3</i>	<i>-1.4 (4)</i>	<i>N14—C14—C12—N12</i>	<i>-179.5 (3)</i>

Annexe A

<i>N18—C19—C18—N20</i>	<i>-179.9 (3)</i>	<i>N3—C2—C3—N1</i>	<i>179.4 (3)</i>
<i>N19—C19—C18—N20</i>	<i>0.2 (3)</i>	<i>N2—C2—C3—N1</i>	<i>-0.3 (3)</i>
<i>N18—C19—C18—C16</i>	<i>0.0 (5)</i>	<i>N3—C2—C3—C4</i>	<i>0.2 (5)</i>
<i>N19—C19—C18—C16</i>	<i>-180.0 (3)</i>	<i>N2—C2—C3—C4</i>	<i>-179.4 (3)</i>
<i>C20—N20—C18—C19</i>	<i>-0.5 (3)</i>	<i>C1—N1—C3—C2</i>	<i>0.6 (3)</i>
<i>C20—N20—C18—C16</i>	<i>179.7 (3)</i>	<i>C1—N1—C3—C4</i>	<i>179.6 (3)</i>
<i>O12—C16—C18—C19</i>	<i>178.8 (3)</i>	<i>O5—C4—C3—C2</i>	<i>-179.2 (3)</i>
<i>N16—C16—C18—C19</i>	<i>-0.9 (4)</i>	<i>N4—C4—C3—C2</i>	<i>0.5 (4)</i>
<i>O12—C16—C18—N20</i>	<i>-1.4 (5)</i>	<i>O5—C4—C3—N1</i>	<i>1.9 (5)</i>
<i>N16—C16—C18—N20</i>	<i>179.0 (3)</i>	<i>N4—C4—C3—N1</i>	<i>-178.4 (3)</i>
<i>C13—N13—C15—N15</i>	<i>-179.3 (3)</i>	<i>C8—N8—C7—N7</i>	<i>179.1 (3)</i>
<i>C13—N13—C15—N14</i>	<i>0.5 (4)</i>	<i>C8—N8—C7—N6</i>	<i>-0.5 (4)</i>
<i>C14—N14—C15—N15</i>	<i>179.1 (2)</i>	<i>C6—N6—C7—N8</i>	<i>1.3 (4)</i>
<i>C14—N14—C15—N13</i>	<i>-0.7 (4)</i>	<i>C6—N6—C7—N7</i>	<i>-178.2 (2)</i>
<i>C7—N8—C8—C9</i>	<i>-0.3 (4)</i>	<i>N8—C8—C9—N10</i>	<i>-179.7 (3)</i>
<i>C7—N8—C8—N9</i>	<i>179.6 (3)</i>	<i>N9—C8—C9—N10</i>	<i>0.5 (3)</i>
<i>C10—N9—C8—N8</i>	<i>179.7 (3)</i>	<i>N8—C8—C9—C6</i>	<i>0.2 (5)</i>
<i>C10—N9—C8—C9</i>	<i>-0.4 (3)</i>	<i>N9—C8—C9—C6</i>	<i>-179.7 (3)</i>
<i>C5—N3—C2—N2</i>	<i>179.4 (3)</i>	<i>C10—N10—C9—C8</i>	<i>-0.4 (3)</i>
<i>C5—N3—C2—C3</i>	<i>-0.2 (4)</i>	<i>C10—N10—C9—C6</i>	<i>179.8 (3)</i>
<i>C1—N2—C2—N3</i>	<i>-179.8 (3)</i>	<i>O6—C6—C9—C8</i>	<i>179.7 (3)</i>
<i>C1—N2—C2—C3</i>	<i>-0.2 (3)</i>	<i>N6—C6—C9—C8</i>	<i>0.5 (4)</i>
<i>C12—N12—C11—N11</i>	<i>-0.6 (3)</i>	<i>O6—C6—C9—N10</i>	<i>-0.5 (5)</i>
<i>C13—N11—C11—N12</i>	<i>0.5 (3)</i>	<i>N6—C6—C9—N10</i>	<i>-179.7 (3)</i>
<i>C7—N6—C6—O6</i>	<i>179.5 (3)</i>	<i>C2—N3—C5—N5</i>	<i>179.6 (3)</i>
<i>C7—N6—C6—C9</i>	<i>-1.3 (4)</i>	<i>C2—N3—C5—N4</i>	<i>-0.6 (4)</i>
<i>C15—N13—C13—N11</i>	<i>179.6 (3)</i>	<i>C4—N4—C5—N3</i>	<i>1.5 (4)</i>
<i>C15—N13—C13—C12</i>	<i>0.2 (4)</i>	<i>C4—N4—C5—N5</i>	<i>-178.7 (2)</i>

Tableau B.1. Paramètres Energétiques et moléculaires du composé CytHSeO₄.

Paramètres Energétiques et thermodynamiques (298k)	B3LYP/6-31G (d,p)
SCF Énergie (Hartree)	0.033
ΔG (Hartree)	0.145
Energie Totale (thermal), E _{total} (kcal mol ⁻¹)	70.159
Capacité calorifique à volume constant, C _v (cal mol ⁻¹ .K ⁻¹)	34.932
Entropie, S (cal mol ⁻¹ . K ⁻¹)	104.204
Moment dipolaire (Debye)	24.709
Potentiel électrostatique (ESP)	±0.136e0
E _{LUMO}	-2.56eV
E _{HOMO}	-6.54eV
ΔE _{LUMO-HOMO}	3.98eV

Tableau B.2. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}
Se1	0.25311 (9)	0.28456 (7)	1.00731 (5)	0.03440 (19)
N1	0.7424 (7)	0.3940 (6)	0.3879 (5)	0.0301 (8)
O1	0.7380 (8)	0.6931 (6)	0.4603 (7)	0.0568 (13)
N2	0.7629 (8)	0.4270 (8)	0.6356 (5)	0.0408 (11)
H2	0.769793	0.497388	0.705485	0.049*
O4	0.1031 (10)	0.1706 (9)	0.9210 (6)	0.0663 (15)
C5	0.7446 (8)	0.1971 (7)	0.4178 (6)	0.0302 (9)
N3	0.7337 (10)	0.0970 (8)	0.3070 (7)	0.0517 (14)
H3A	0.725400	0.156234	0.217936	0.062*
H3B	0.734867	-0.027909	0.323473	0.062*
C1	0.7473 (8)	0.5174 (7)	0.4935 (6)	0.0325 (10)
C4	0.7578 (9)	0.1114 (8)	0.5682 (7)	0.0394 (11)
H4	0.759197	-0.022857	0.594486	0.047*
C3	0.7682 (10)	0.2308 (11)	0.6715 (6)	0.0449 (14)
H3	0.779242	0.177307	0.770322	0.054*
O6B	0.281 (2)	0.5049 (13)	0.9133 (11)	0.057 (3)

<i>O6A</i>	0.3656 (16)	0.4276 (16)	0.8781 (10)	0.0437 (19)
<i>O3B</i>	0.422 (2)	0.1206 (18)	1.0840 (14)	0.066 (3)
<i>O3A</i>	0.498 (3)	0.188 (2)	0.990 (3)	0.073 (5)
<i>O5B</i>	0.1344 (17)	0.366 (2)	1.1499 (12)	0.057 (3)
<i>O5A</i>	0.201 (2)	0.2735 (15)	1.1829 (11)	0.047 (2)
<i>H1</i>	0.731 (13)	0.454 (13)	0.289 (9)	0.06 (2)*
<i>H3AA</i>	0.471 (16)	0.174 (4)	0.950 (10)	0.02 (3)*

Tableau B.3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
<i>Se1</i>	0.0582 (4)	0.0232 (3)	0.0222 (2)	-0.00044 (19)	-0.00246 (18)	-0.00561 (16)
<i>N1</i>	0.041 (2)	0.0224 (19)	0.0269 (18)	-0.0015 (15)	-0.0040 (15)	-0.0018 (14)
<i>O1</i>	0.057 (3)	0.020 (2)	0.094 (4)	-0.0012 (17)	0.003 (3)	-0.016 (2)
<i>N2</i>	0.044 (2)	0.049 (3)	0.035 (2)	-0.006 (2)	-0.0012 (18)	-0.023 (2)
<i>O4</i>	0.088 (4)	0.072 (4)	0.047 (3)	-0.003 (3)	-0.022 (3)	-0.024 (3)
<i>C5</i>	0.033 (2)	0.025 (2)	0.034 (2)	-0.0025 (16)	-0.0013 (17)	-0.0101 (17)
<i>N3</i>	0.066 (3)	0.039 (3)	0.056 (3)	-0.010 (2)	0.000 (3)	-0.029 (2)
<i>C1</i>	0.032 (2)	0.020 (2)	0.047 (3)	-0.0023 (16)	0.0019 (19)	-0.0119 (18)
<i>C4</i>	0.043 (3)	0.022 (2)	0.050 (3)	-0.0010 (19)	-0.005 (2)	0.006 (2)
<i>C3</i>	0.044 (3)	0.060 (4)	0.028 (2)	-0.005 (3)	-0.007 (2)	0.005 (2)
<i>O6B</i>	0.120 (10)	0.015 (4)	0.037 (5)	-0.009 (5)	-0.029 (5)	0.008 (3)
<i>O6A</i>	0.057 (5)	0.037 (5)	0.037 (4)	0.002 (4)	-0.010 (4)	-0.002 (4)
<i>O3B</i>	0.080 (8)	0.056 (7)	0.060 (7)	-0.002 (6)	-0.036 (6)	0.019 (5)
<i>O3A</i>	0.055 (8)	0.070 (10)	0.099 (14)	0.001 (6)	0.002 (9)	-0.035 (9)
<i>O5B</i>	0.059 (6)	0.075 (9)	0.042 (5)	-0.024 (6)	0.013 (5)	-0.034 (6)
<i>O5A</i>	0.072 (7)	0.033 (5)	0.037 (5)	-0.003 (4)	0.002 (4)	-0.007 (4)

Tableau B.4. Distances interatomiques [\AA].

<i>Se1—O6A</i>	1.555 (10)	<i>N2—C3</i>	1.357 (9)
<i>Se1—O5A</i>	1.589 (10)	<i>N2—C1</i>	1.365 (8)
<i>Se1—O5B</i>	1.607 (9)	<i>N2—H2</i>	0.8600
<i>Se1—O6B</i>	1.647 (8)	<i>C5—N3</i>	1.311 (6)
<i>Se1—O4</i>	1.588 (5)	<i>C5—C4</i>	1.419 (7)
<i>Se1—O3A</i>	1.706 (18)	<i>N3—H3A</i>	0.8600
<i>Se1—O3B</i>	1.684 (11)	<i>N3—H3B</i>	0.8600
<i>Se1—H3AA</i>	1.66 (10)	<i>C4—C3</i>	1.346 (9)
<i>N1—C5</i>	1.357 (6)	<i>C4—H4</i>	0.9300
<i>N1—C1</i>	1.379 (6)	<i>C3—H3</i>	0.9300
<i>N1—H1</i>	0.94 (8)	<i>O3B—H3AA</i>	1.24 (9)
<i>O1—C1</i>	1.218 (6)	<i>O3A—H3AA</i>	0.44 (9)

Tableau B.5. Angles de liaisons [$^{\circ}$].

<i>O6A—Se1—O5A</i>	137.1 (6)	<i>O3A—Se1—H3AA</i>	15 (3)
<i>O6A—Se1—O5B</i>	120.1 (6)	<i>O3B—Se1—H3AA</i>	43 (2)
<i>O5A—Se1—O5B</i>	29.0 (5)	<i>C5—N1—C1</i>	124.8 (4)
<i>O6A—Se1—O6B</i>	29.9 (5)	<i>C5—N1—H1</i>	119 (6)
<i>O5A—Se1—O6B</i>	115.7 (5)	<i>C1—N1—H1</i>	116 (6)
<i>O5B—Se1—O6B</i>	92.1 (6)	<i>C3—N2—C1</i>	122.8 (5)
<i>O6A—Se1—O4</i>	102.1 (4)	<i>C3—N2—H2</i>	118.6
<i>O5A—Se1—O4</i>	117.2 (5)	<i>C1—N2—H2</i>	118.6
<i>O5B—Se1—O4</i>	113.0 (4)	<i>N3—C5—N1</i>	118.4 (5)
<i>O6B—Se1—O4</i>	106.8 (4)	<i>N3—C5—C4</i>	123.7 (5)
<i>O6A—Se1—O3A</i>	77.5 (8)	<i>N1—C5—C4</i>	117.8 (4)
<i>O5A—Se1—O3A</i>	103.5 (10)	<i>C5—N3—H3A</i>	120.0
<i>O5B—Se1—O3A</i>	128.1 (10)	<i>C5—N3—H3B</i>	120.0

<i>O6B—Se1—O3A</i>	<i>103.5 (8)</i>	<i>H3A—N3—H3B</i>	<i>120.0</i>
<i>O4—Se1—O3A</i>	<i>109.1 (7)</i>	<i>O1—C1—N2</i>	<i>123.5 (5)</i>
<i>O6A—Se1—O3B</i>	<i>111.2 (6)</i>	<i>O1—C1—N1</i>	<i>121.7 (6)</i>
<i>O5A—Se1—O3B</i>	<i>74.5 (7)</i>	<i>N2—C1—N1</i>	<i>114.8 (4)</i>
<i>O5B—Se1—O3B</i>	<i>103.1 (7)</i>	<i>C3—C4—C5</i>	<i>117.8 (5)</i>
<i>O6B—Se1—O3B</i>	<i>133.4 (7)</i>	<i>C3—C4—H4</i>	<i>121.1</i>
<i>O4—Se1—O3B</i>	<i>107.0 (5)</i>	<i>C5—C4—H4</i>	<i>121.1</i>
<i>O3A—Se1—O3B</i>	<i>34.3 (7)</i>	<i>C4—C3—N2</i>	<i>121.9 (5)</i>
<i>O6A—Se1—H3AA</i>	<i>73 (2)</i>	<i>C4—C3—H3</i>	<i>119.0</i>
<i>O5A—Se1—H3AA</i>	<i>117 (3)</i>	<i>N2—C3—H3</i>	<i>119.0</i>
<i>O5B—Se1—H3AA</i>	<i>143 (3)</i>	<i>Se1—O3B—H3AA</i>	<i>67 (4)</i>
<i>O6B—Se1—H3AA</i>	<i>102 (2)</i>	<i>Se1—O3A—H3AA</i>	<i>77 (10)</i>
<i>O4—Se1—H3AA</i>	<i>95 (3)</i>		

Tableau B.6. Angles de torsion [°].

<i>C1—N1—C5—N3</i>	<i>178.2 (5)</i>	<i>C5—N1—C1—N2</i>	<i>2.4 (7)</i>
<i>C1—N1—C5—C4</i>	<i>-1.5 (7)</i>	<i>N3—C5—C4—C3</i>	<i>180.0 (6)</i>
<i>C3—N2—C1—O1</i>	<i>178.4 (6)</i>	<i>N1—C5—C4—C3</i>	<i>-0.3 (8)</i>
<i>C3—N2—C1—N1</i>	<i>-1.6 (8)</i>	<i>C5—C4—C3—N2</i>	<i>1.1 (9)</i>
<i>C5—N1—C1—O1</i>	<i>-177.5 (5)</i>	<i>C1—N2—C3—C4</i>	<i>-0.1 (9)</i>

Publications

CRYSTAL STRUCTURE, HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS AND IR ANALYSIS OF 2-AMINO-1,9-DIHYDRO- 6H-PURIN-6-ONE-SELENATE-WATER

S. Baaziz^{1,3}, E. B. Poyraz², R. Benali-Cherif³,
W. Falek³, B. Hannachi³, N. Dege^{2*}, E. Bendeif⁴,
and N. Benali-Cherif^{5,6}

A new guanine complex was synthesized and the structure was elucidated by SXRD and IR spectroscopic methods. Single-crystal X-ray diffraction analysis (SXRD) was used to describe the crystal structure. Triclinic, in the space group $P\bar{1}$, with the following properties: $a = 9.5945(3)$ Å, $b = 13.1171(3)$ Å, $c = 14.1905(3)$ Å, $\alpha = 79.756(2)^\circ$, $\beta = 82.036(2)^\circ$, $\gamma = 84.902(2)^\circ$, $V = 1736.70(8)$ Å³, $Z = 2$. N–H \cdots O, O–H \cdots O and C–H \cdots O hydrogen bonds connect the molecules in the crystal, creating a three-dimensional supramolecular framework. The title structure is stabilized by the intra and intermolecular strong hydrogen bonds, according to a Hirshfeld surface analysis of the recorded intermolecular interactions. For the title complex, the two main interactions are H \cdots O/O \cdots H (36.5%) and H \cdots H (23.7%).

DOI: 10.1134/S0022476623070181

Keywords: selenic acid, guanine complex, synthesis, crystal structure, IR analysis.

INTRODUCTION

One of the four nucleotide bases of DNA, along with adenine (A), cytosine (C), and thymine (T), is guanine (G). Guanine bases on one stand pair with cytosine bases on the other stand within a double-stranded DNA molecule. Information in DNA is encoded by the four-nucleotide base's sequence. The symbol for it is a G or Gua. Guanosine is the name of guanine's nucleoside. It is a purine derivative made up of carbon and nitrogen atoms arranged in two rings. It can be found in a variety of places, including guano (collected bat, bird, and seal excrement), yeast, fish scales, and sugar beets. Protonated nucleobases have a significant role in defining 3-dimensional crystal structures, mediating conformational variations, examining proper folding and stability, and facilitating catalysis. Because of their capital roles, nucleobases have generated considerable scientific interest since their discovery.

All these interesting properties led us to the synthesis of novel guanine proton transfer compounds. In this context, selenic acid has been chosen to combine with guanine.

¹Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes, des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Larbi Ben Mhidi, Oum El Bouaghi, Algeria. ²Department of Physics, Faculty of Sciences, Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye; *necmid@omu.edu.tr. ³Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques, Université Abbes Laghrou-Khenchela, Khenchela, Algeria. ⁴Université de Lorraine, Nancy, France. ⁵Université de Jijel-Mohamed Seddik benyahia, Jijel, Algeria. ⁶Académie Algérienne des Sciences et des Technologies, Algiers, Algeria. Original article submitted April 18, 2023; revised May 14, 2023; accepted May 14, 2023.

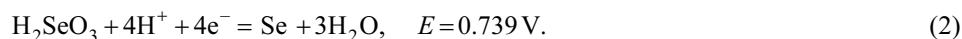
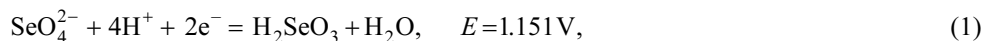
Recently, there has been a lot of research interest in designing and synthesizing organic-inorganic hybrid materials for their potential applications in catalysis, biochemistry, and crystallography [1].

Furthermore, organic-inorganic hybrid materials have been extensively investigated due to their considerable potential for scientific studies and technological applications, due to their capacity to combine important properties of organic materials (such as simple and easy synthesis method, structural variousness, easily adaptable structure and functional properties) and inorganic compounds (such as thermal, chemical and mechanical stabilities). Organic-inorganic hybrid materials can produce new functionalities from this combination. Moreover, these compounds exhibit a broad range of molecular interactions network, from strong ionic and hydrogen bonds to weak Van der Waals contacts.

Among these hybrid systems, there are some notable arrays, including the formation of Guanine-selenic acid [2-4], and organic amines play an important role as structure directing agent in the hybrid organic-inorganic salts. In particular, the selenate and sulphate groups can form diversified structures with varieties of organic components and they are amenable for various functional applications [5-7].

Furthermore, selenic acid is an organic compound, with the chemical formula H_2SeO_4 , that can be found in over-the-counter daily dietary supplements as a source of selenium, an essential trace mineral for human health. It is a new inorganic electrolyte, which has great potential for practical applications owing to low porosity and high transparency of the resulting anodic oxide films [8, 9]. The first results on the aluminium anodizing in the selenic acid electrolyte were reported in 2013. It is easily soluble in water, dissolves metals such as silver, gold, and palladium [8], and has a strong diacid property with dissociation constants similar to those of sulfuric acid $\text{pK}_{a1} = -3.0$, and $\text{pK}_{a2} = 1.7$.

Selenic acid solution dissolves silver, gold, and palladium metals [10]. Standard electrode potentials related to selenic acid are as follows:



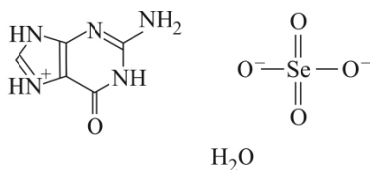
Having all the motivations quoted above, we describe in this paper the first compound based on a protonated nucleobase with hydrogen selenate anion. According to the CSD data base (CSD Version 5.43, 2022) [10] no compound based on this anion with a protonated nucleobase has been reported so far, while only twelve compounds based on hydrogen selenate are known.

This study reports on the characterization of 2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one-selenate-water's structural parameters through single crystal XRD analysis, which were further confirmed by FTIR analysis. We also analyzed the intra- and intermolecular hydrogen bonding interactions that stabilize the compound by discussing its graph-set descriptors. To complement these findings, we utilized a Hirshfeld surface analysis approach to examine intermolecular interactions. Through this technique, we were able to identify similarities and differences in the crystal structures of the compound using the associated 2D fingerprint plots.

EXPERIMENTAL

Synthesis of the title compound (ADPS). All chemicals were bought and used as received. Selenic acid and Guanine are used in each experiment's synthesis process. Selenic acid was purchased from Sigma-Aldrich as solution (99.95%). Guanine was purchased from Alfa Aesar as solution (98%).

Single crystals of the compounds $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5\text{O}^+)(\text{HSeO}_4^-)$ were grown from aqueous solutions of Guanine and selenic acid, with 1:1:1 M. Guanine (0.15 g, 1.0 mmol) was dissolved in 10 mL of distilled water and reacted with an aqueous solution of H_2SeO_4 , H_2O (0.14 g, 1.0 mmol). The mixture was stirred at 40 °C temperature for 15 min. The reaction mixture was filtered, and the solution was allowed to slowly evaporate. The solution was crystallized in 10 minutes (Scheme 1).



Scheme 1. Gnanine and selenic acid.

SXRD analysis. The asymmetric unit of the **ADPS** is shown in Fig. 1, and the complete crystallographic information is provided in Table 1. The asymmetric unit consists of 5 water molecules, 2 sulfate molecules and 4 2-amino-1,9-dihydro-6H-purin molecules. Intramolecular hydrogen bonds are shown in Fig. 1. The diffraction data of **ADPS** was collected with a Bruker APEX-II CCD diffractometer using monochromatic MoK α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at $t 100(2) \text{ K}$. The structure was resolved using Olex2 [11] and Olex2. Using Charge Flipping and Olex2, resolve [12] structure solution program. Using Gauss-Newton minimization, refine the [12] refinement package. In the structures, all of the hydrogen atoms were refined isotropically and placed in various Fourier maps. Anisotropic refinement was used for all non-H atoms. Table 1 contain information on **ADPS**'s crystal structure refinement as well as specifics on the bond lengths and bond angles. Mercury for Windows was used for creating the molecular and packing diagrams [13].

Hirshfeld analysis. Crystal Explorer 17 was used to analyze the title compound's Hirshfeld surface [14, 15]. The 3D surface mapped over d_{norm} for the range of 0.742 a.u. (red) to 1.530 a.u. (blue) is shown in Fig. 4a (see el. version). If intermolecular interactions between atoms are made closer to the total of Van der Waals radii, a red spot is seen on the surface. When the surface is far from the sum of Van der Waals radii, it appears blue, and when it is close to the sum, it appears white.

IR analysis. The FTIR spectra of the title compound using KBr pellet were recorded in the range of 4000-400 cm^{-1} with a Bruker Vertex 80 V FTIR spectrometer.

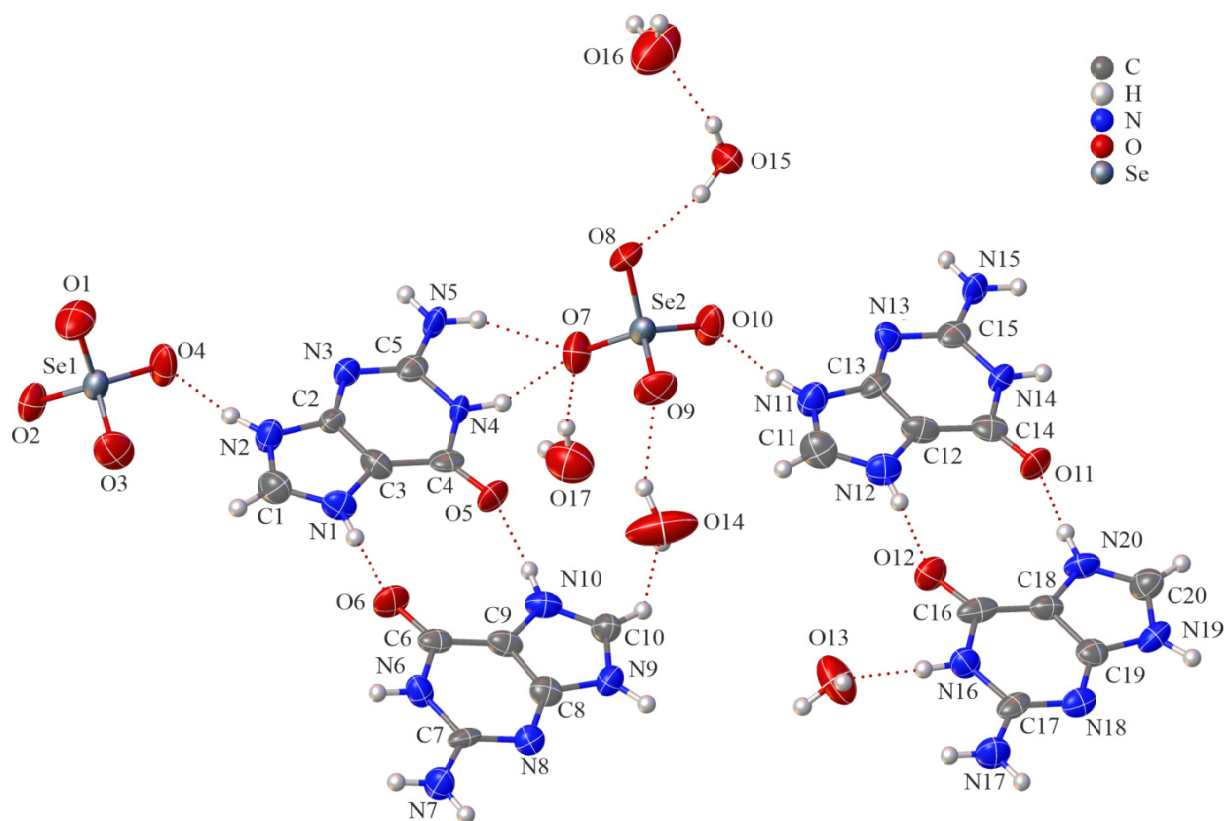


Fig. 1. Ortep diagram of the molecule.

TABLE 1. Crystal Data and Structure Refinement for ADPS

Empirical formula	$C_{20}H_{34}N_{20}O_{17}Se_2$
Formula weight	984.536
Temperature, K	100.15
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
$a, b, c, \text{\AA}$	9.5945(3), 13.1171(3), 14.1905(3)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{deg}$	79.756(2), 82.036(2), 84.902(2)
Volume, \AA^3	1736.70(8)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}, \text{g/cm}^3$	1.883
μ, mm^{-1}	2.236
$F(000)$	996.5
Crystal size, mm	0.09×0.08×0.06
Radiation	MoK_{α} ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection, deg	3.94 to 52
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -19 \leq k \leq 19, -20 \leq l \leq 21$
Reflections collected / independent	64370 / 6826
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.1231, 0.0878
Data / restraints / parameters	6826 / 1 / 541
$GOOF$ on F^2	1.081
Final R indexes ($I \geq 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.0995$
Final R indexes (all data)	$R_1 = 0.0509, wR_2 = 0.1066$
Largest diff. peak / hole, $e/\text{\AA}^3$	1.15 / -0.87

RESULTS AND DISCUSSION

Crystal Structure of ADPS. Fig. 1 depicts the molecular structure of $C_{20}H_{34}N_{20}O_{17}Se_2$ with atom numbers and as seen in Table 1, complex crystallized in a triclinic space group $P\bar{1}$ with a $Z=2$ composition. The structure of the complex shows that the organic guanine ligand performs proton transfer with selenic acid. Intramolecular and intermolecular O–H···O and N–H···O bonds stabilize the crystal packing of the complex in a three-dimensional network (Table 2). Selenic acid molecules extend like a chain with water molecules, and guanine molecules are located between these parallel chains (Fig. 2).

Fig. 3 clearly shows the hydrogen bonds for the crystal structure. N2–H2···O4 is the strongest bond. The bond lengths of Se1 and Se2 with oxygens are given in the Table 3. Takouached et al. stated in their work that the hydrogen diselenite anion ($HSe_2O_5^-$) is formed from two selenious acid groups (H_2SeO_3), that have a common oxygen atom as a bridge between two selenium atoms. This bridged selenium–oxygen distance is elongated with bond lengths of 1.8148(14) Å and 1.8281(14) Å for Se1–O12 and Se2–O12, respectively [16]. In this work, selenium–oxygen lengths were determined in the range of 1.634 Å to 1.651 Å. Moreover, there are C=O... π interactions that form stacks of guanine molecules (Fig. 2, Table 4). Cg1 is the centroid of N1–C1–N2–C2–C3 ring; Cg2 is the centroid of N3–C2–C3–C4–N4–C5; Cg4 is the centre of N9–C8–C9–N10–C10 ring and Cg5, Cg7, Cg8, , Cg10, Cg11 are the centers of N6–C6–C9–C8–N8–C7; N11–C11–N12–C12–C13; N13–C13–C12–C14–N14–C15; N19–C19–C18–N20–C20; N16–C16–C18–C19–N18–C17, respectively. Table 4 and Fig. 2 clearly show C=O... π interactions contribute to packing structure.

TABLE 2. Hydrogen Bonds for the Title Compound

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$, Å	$d(H-A)$, Å	$d(D-A)$, Å	$\angle D-H-A$, deg
O15–H15c \cdots O8	0.8698	1.927(11)	2.766(3)	162(3)
O15–H15d \cdots O16	0.8700	1.965(9)	2.786(3)	156.9(19)
O13–H13a \cdots O1 ^{#1}	0.8700	2.011(7)	2.869(3)	168(3)
O13–H13b \cdots O3 ^{#2}	0.8704	1.858(5)	2.723(3)	172(3)
O17–H17c \cdots O7	0.8700	1.905(3)	2.771(3)	173.8(16)
O14–H14a \cdots O9	0.8699	2.000(8)	2.788(3)	150.0(12)
N14–H14 \cdots O2 ^{#3}	0.8800	1.913(3)	2.748(3)	157.79(9)
N4–H4 \cdots O7	0.8800	1.904(3)	2.730(3)	155.66(10)
O16–H16b \cdots O2 ^{#4}	0.8699	2.023(7)	2.885(3)	171(4)
N19–H19 \cdots O8 ^{#1}	0.8800	1.748(3)	2.627(3)	176.17(11)
N1–H1 \cdots O6	0.8800	1.781(3)	2.660(3)	177.17(10)
N12–H12 \cdots O12	0.8800	1.833(3)	2.712(3)	176.48(10)
N9–H9 \cdots O1 ^{#1}	0.8800	1.852(3)	2.727(3)	172.17(10)
N6–H6 \cdots O15 ^{#5}	0.8800	1.906(3)	2.755(3)	161.47(9)
N11–H11 \cdots O10	0.8800	1.752(3)	2.621(3)	169.07(10)
N16–H16 \cdots O13	0.8800	1.866(3)	2.744(3)	175.44(10)
N10–H10 \cdots O5	0.8800	1.874(3)	2.751(3)	174.91(10)
N2–H2 \cdots O4	0.8800	1.774(3)	2.647(3)	171.32(10)
N7–H7a \cdots O9 ^{#2}	0.8800	2.131(3)	2.893(3)	144.44(9)
N20–H20 \cdots 11	0.8800	1.800(3)	2.679(3)	176.51(10)

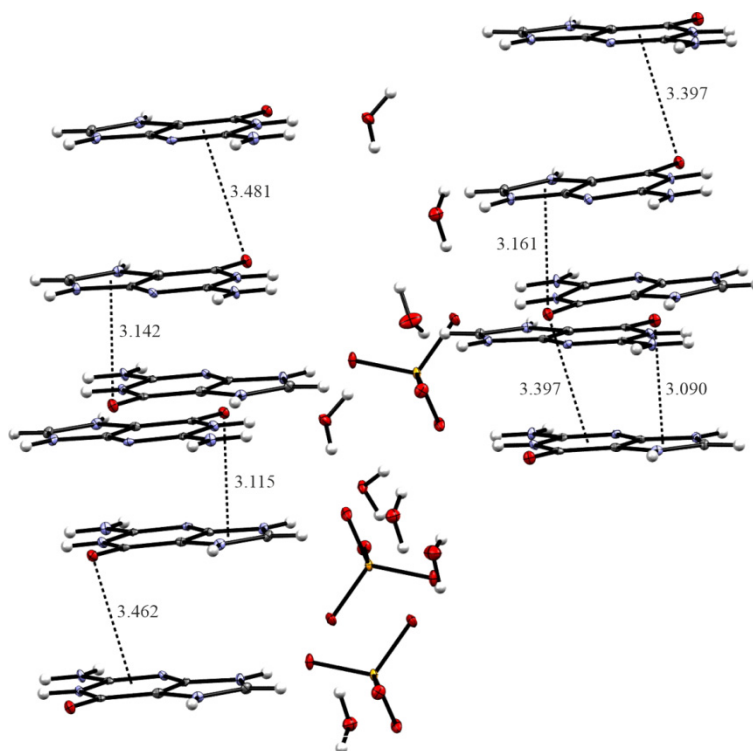


Fig. 2. The dashed lines show the C=O \cdots π interactions that form the crystal layers.

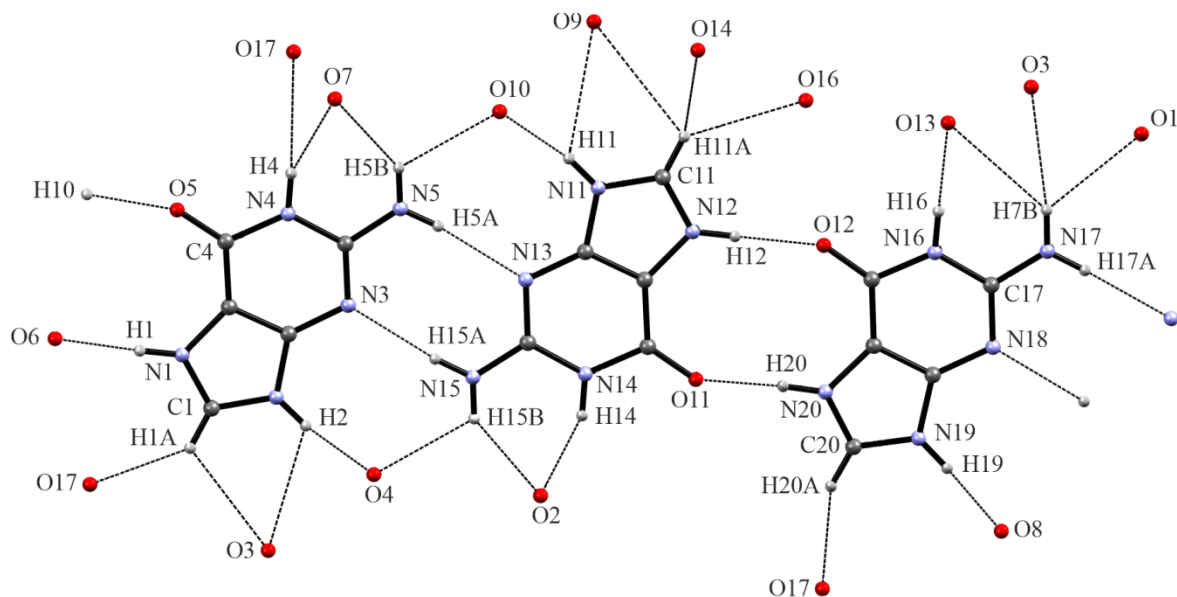


Fig. 3. Hydrogen bonds.

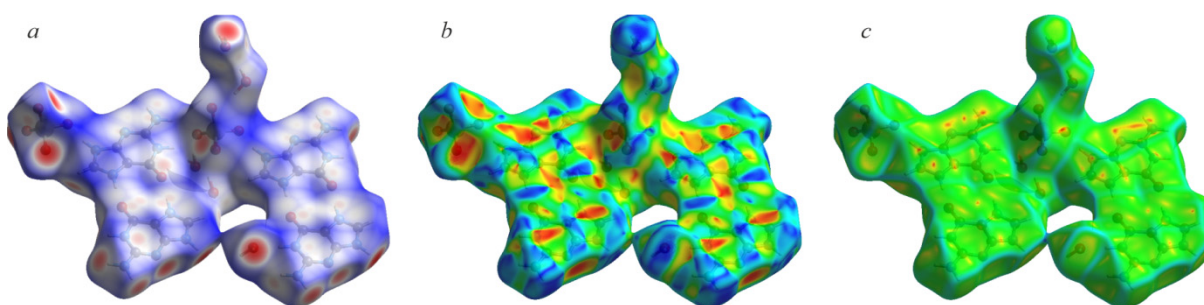
TABLE 3. Bond Lengths

Bond length	Distance, Å	Bond length	Distance, Å
Se1–O3	1.634(2)	N9–C8	1.382(4)
Se1–O1	1.646(2)	N5–C5	1.331(4)
Se1–O2	1.637(2)	N17–C17	1.334(4)
Se1–O4	1.638(2)	N6–C6	1.391(4)
Se2–O9	1.629(2)	N6–C7	1.375(4)
Se2–O8	1.651(2)	N11–C11	1.337(4)
Se2–O7	1.644(2)	N11–C13	1.376(4)
Se2–O10	1.639(2)	N16–C16	1.395(4)
O12–C16	1.235(4)	N16–C17	1.372(4)
O6–C6	1.237(4)	N10–C10	1.318(4)
O5–C4	1.229(4)	N10–C9	1.385(4)
O11–C14	1.226(4)	N2–C1	1.338(4)
N14–C14	1.390(4)	N2–C2	1.373(4)
N14–C15	1.375(4)	N7–C7	1.333(4)
N3–C2	1.344(4)	N18–C19	1.350(4)
N3–C5	1.330(4)	N18–C17	1.331(4)
N4–C4	1.393(4)	N20–C20	1.321(4)
N4–C5	1.377(4)	N20–C18	1.382(4)
N19–C20	1.334(4)	N8–C8	1.350(4)
N19–C19	1.371(4)	N8–C7	1.328(4)
N1–C1	1.327(4)	C14–C12	1.419(4)
N1–C3	1.382(4)	C16–C18	1.411(4)
N13–C15	1.337(4)	C19–C18	1.376(4)
N13–C13	1.340(4)	C4–C3	1.420(4)
N12–C11	1.334(4)	C8–C9	1.365(4)
N12–C12	1.392(4)	C2–C3	1.377(4)
N15–C15	1.324(4)	C6–C9	1.415(4)
N9–C10	1.338(4)	C13–C12	1.380(4)

TABLE 4. C=O... π Interactions

Atom-Atom \rightarrow ring centre	Distance, Å
C4-O5 \rightarrow Cg1 ^{#1}	3.161(2)
C4-O5 \rightarrow Cg5 ^{#2}	3.397(2)
C6-O6 \rightarrow Cg2 ^{#3}	3.474(2)
C6-O6 \rightarrow Cg4^{#4}	3.090(2)
C14-O11 \rightarrow Cg7 ^{#5}	3.142(2)
C14-O11 \rightarrow Cg11 ^{#6}	3.481(2)
C16-O12 \rightarrow Cg8 ^{#7}	3.462(2)
C16-O12 \rightarrow Cg10 ^{#8}	3.115(2)

^{#1} $-x, 1-y, 1-z$; ^{#2} $-x, 1-y, 1-z$; ^{#3} $1-x, 1-y, 1-z$; ^{#4} $1-x, 1-y, 1-z$; ^{#5} $1-x, 2-y, -z$; ^{#6} x, y, z ; ^{#7} $-1+x, y, z$; ^{#8} $-x, 2-y, -z$.


Fig. 4. D_{norm} surface (a), shape-index (b) and curvedness surface of the title molecule (c).

Hirshfeld surfaces. Fig. 4a shows the d_{norm} surface. The red spots appear because H bonds get the atom closer. As can be seen from here, the hydrogen bonds were effective in the structure. According to the existence of neighboring red and blue triangles, the shape-index, a tool for visualizing stacking interactions, is provided in Fig. 4b, while Fig. 4c displays the curvedness map of the title compound. The presence of prominent red and blue triangles in the shape index map confirms the presence of weak π - π interactions. Fig. 5a shows all interactions. The highest contribution to the Hirshfeld surface is from O...H/H...O contacts with 36.5% contribution (Fig. 5b). Other interactions and their respective contributions are H...H (23.7%), N...H/H...N (13.8%), C...N/N...C (6.9%), C...H/H...C (6.8%) and C...O/O...C (6.1%). These are the most effective interactions and visualised in Fig. 5b-g, respectively.

Infrared (FTIR) spectrum is a very powerful technique, consists of characteristic bands of different functional groups, and it has been used to analysis structure and chemical bonding. In the IR spectrum of our compound, characteristic amide bands was observed. The first characteristic absorption band appeared at 3671 cm^{-1} was assigned to the N-H stretching vibration. Another band arising from the contribution of the scissor modes of the NH_2 groups was situated at 1648 cm^{-1} . The second characteristic strong vibrational band appeared at 2987.35 cm^{-1} was corresponding to =C-H elongation (benzene type). While the contribution of the stretching vibration of C=C groups was observed on the low-frequency side at 1609 cm^{-1} . Furthermore, the C=O stretching vibration was observed at $1650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ in the infrared spectrum. In the $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ region, the sample spectrum presents a series of bands with a maximum at 1066 cm^{-1} , indicate the presence of C-N stretching vibration. Fig. 6 shows the spectrum and peak lists.

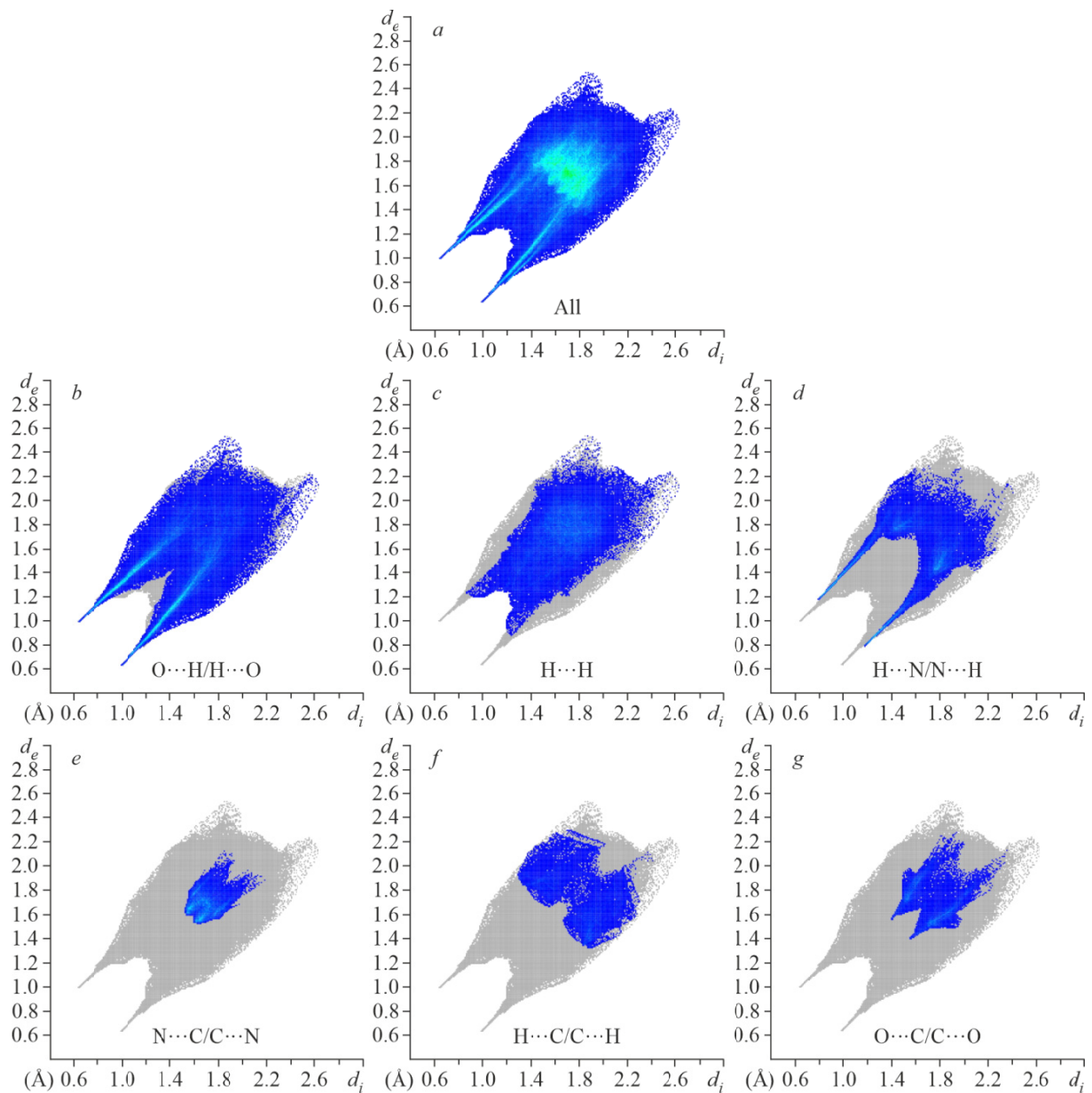


Fig. 5. Fingerprint plots show atomic interactions.

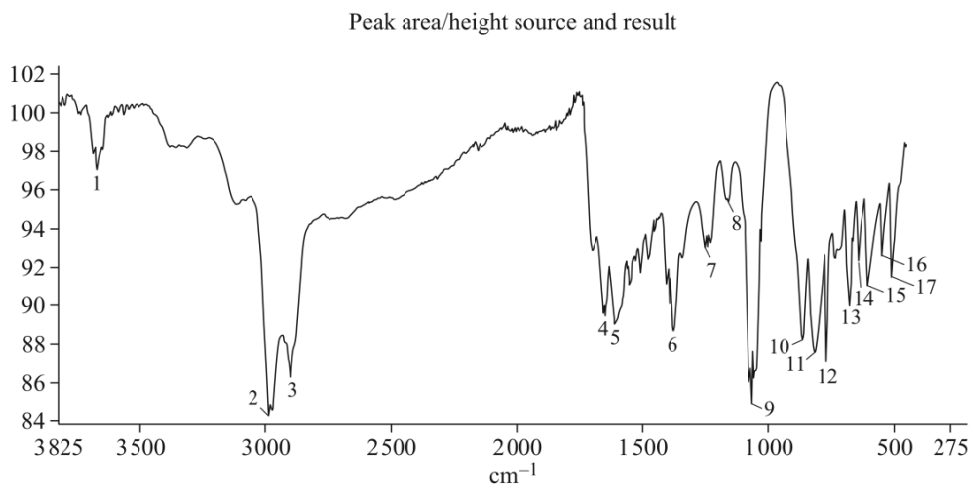


Fig. 6. IR Spectrum.

CONCLUSIONS

A novel guanine complex, 2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one-selenate-water, was investigated by single-crystal X-ray crystallography and IR spectroscopy. The X-ray findings show that the complex crystallized in a triclinic space group $P\bar{1}$ with a $Z = 2$ composition. Intramolecular and intermolecular O–H \cdots O and N–H \cdots O bonds stabilize the crystal packing of the complex in a three-dimensional network. The results of the Hirshfeld surface analysis show that the major contribution to crystal packing comes from the O \cdots H/H \cdots O (36.5%) and H \cdots H (23.7%) interactions.

ACKNOWLEDGMENTS

The author acknowledge Ondokuz Mayıs University (Project number: PYO.FEN.1904.19.014) for the financial support of this research. We gratefully acknowledge the X-ray diffraction platform PMD2X of the Université de Lorraine for providing access to the X-ray diffraction facilities. We also thank Algerian MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) and DGRSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique) and Abbes Laghrour Khenchela University for financial support.

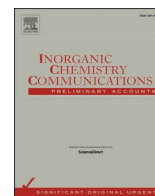
CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that they have no conflicts of interests.

REFERENCES

1. P. J. Hagrman, D. Hagrman, and J. Zubieta. Organic-inorganic hybrid materials: from “simple” coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38(18), 2638-2684. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19990917\)38:18<2638::aid-anie2638>3.0.co;2-4](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19990917)38:18<2638::aid-anie2638>3.0.co;2-4)
2. S. V. Krivovichev, V. Kahlenberg, R. Kaindl, E. Mersdorf, I. G. Tananaev, and B. F. Myasoedov. Nanoscale tubules in uranyl selenates. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44(7), 1134-1136. <https://doi.org/10.1002/anie.200462356>
3. S. V. Krivovichev, V. Kahlenberg, I. Tananaev, and B. Myasoedov. Uranyl selenates: from finite clusters to nanotubules. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2005**, 61, c15. <https://doi.org/10.1107/s0108767305099344>
4. S. V. Krivovichev, V. Kahlenberg, I. G. Tananaev, R. Kaindl, E. Mersdorf, and B. F. Myasoedov. Highly porous uranyl selenate nanotubules. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(4), 1072/1073. <https://doi.org/10.1021/ja0436289>
5. N. L. Nkhili, W. Rekik, H. Naïli, T. Mhiri, and T. Bataille. Crystal structures and characterization of two divalent metal selenates templated by dabco, (C₆H₁₄N₂)[M^{II}(H₂O)₆](SeO₄)₂ (M^{II}: Ni^{II}, Zn^{II}). *Arab. J. Chem.*, **2017**, 10, S2509-S2517. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.019>
6. O. Kammoun, T. Bataille, A. Lucas, V. Dorcet, I. Marlart, W. Rekik, H. Naili, and T. Mhiri. A supramolecular double sulfate salt with a lamellar type: crystal structure and thermal behavior. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53(5), 2619-2627. <https://doi.org/10.1021/ic402974k>
7. J. T. Rajamathi, N. Ravishankar, and M. Rajamathi. Delamination–restacking behaviour of surfactant intercalated layered hydroxy double salts, M₃Zn₂(OH)₈(surf)₂·2H₂O [M = Ni, Co and surf = dodecyl sulphate (DS), dodecyl benzene sulphonate (DBS)]. *Solid State Sci.*, **2005**, 7(2), 195-199. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.10.034>
8. O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki. Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing. *Sci. Rep.*, **2013**, 3(1), 2748. <https://doi.org/10.1038/srep02748>
9. T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki. Self-ordering behavior of anodic porous alumina *via* selenic acid anodizing. *Electrochim. Acta*, **2014**, 137, 728-735. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.078>

10. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, and S. C. Ward. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **2016**, 72(2), 171-179. <https://doi.org/10.1107/s2052520616003954>
11. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, and H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339-341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
12. L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, and H. Puschmann. The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment - Olex2 dissected. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, 71(1), 59-75. <https://doi.org/10.1107/s2053273314022207>
13. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, and J. van de Streek. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, **2006**, 39(3), 453-457. <https://doi.org/10.1107/s002188980600731x>
14. M. J. Turner, J. J. MacKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman. Crystal Explorer 17.5. Perth, Australia: University of Western Australia. **2017**.
15. M. A. Spackman and D. Jayatilaka. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, **2009**, 11(1), 19-32. <https://doi.org/10.1039/b818330a>
16. R. Takouachet, R. Benali-Cherif, E.-E. Bendeif, C. Jelsch, F. Y. Cherif, A. Rahmouni, and N. Benali-Cherif. The supramolecular behavior and molecular recognition of adeninium cations on anionic hydrogen selenite/diselenite frameworks: A structural and theoretical analysis. *J. Mol. Struct.*, **2021**, 1229, 129836. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129836>



Short communication

Exploring a new creatininium crystalline salt with succinic acid organic counterion: Structural establishment, spectroscopic analysis and theoretical simulation

Wahiba Falek^a, Radhwane Takouachet^a, Rim Benali-Cherif^{a,*}, Sonia Baaziz^a,
Nourredine Benali-Cherif^{b,c}

^a Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques (LASPI²A), Université Abbes Laghrour-Khenchela, 40000 Khenchela, Algeria

^b Académie Algérienne des Sciences et de la Technologie (AAST) Algiers, Algeria

^c University of JJEL, BP 98 Ouled Aissa, Jijel 18000, Algeria

A B S T R A C T

This study elucidates the structural, vibrational, and electronic properties of a novel proton-transfer system derived from creatinine and succinic acid named bis (creatininium) succinate (I). Fourier maps and geometric evaluations confirm protonation at the imine sites. Spectroscopic analyses, involving both IR and Raman techniques, were conducted, highlighting the vibrational characteristics of key functional groups. The theoretical predictions of structural parameters and vibrational frequencies align well with experimental findings. Frontier Molecular Orbital analysis emphasized the distinct localization of HOMO and LUMO, hinting at potential intramolecular charge transfers. Molecular Electrostatic Potential maps provided a visual testament to regions of electron density and scarcity, offering predictive insights into reactivity. Hirshfeld surface analysis and fingerprint plots further illuminated the intermolecular interactions within the crystal structure, underscoring the significance of hydrogen bonding in lattice cohesion. The results present a comprehensive understanding of the compound's behaviour, potentially impacting fields demanding molecular stability and specificity.

1. Introduction

Organic salts, formed by the proton transfer between organic acids and bases, have garnered substantial attention in recent years due to their diverse structural motifs, unique physicochemical properties, and potential applications in various fields such as nonlinear optics, pharmaceuticals, and organic electronics [1–4]. A promising approach in the discovery of new materials with tailored properties involves pairing known organic cations and anions in innovative ways, capitalizing on their complementary structural and interactive features [5–7].

One such potential organic cation of interest is creatinine. Creatinine, a naturally occurring nitrogenous compound, is a byproduct of muscle metabolism and is derived from the degradation of creatine phosphate [8]. Its presence in the bloodstream and its rate of excretion in urine are indicators of kidney function, making it a critical biomarker in clinical settings [9]. On the other hand, succinic acid stands out as a potential anion counterpart. Historically sourced from amber, succinic acid is a dicarboxylic acid involved in the citric acid cycle, making it pivotal for energy production in organisms [10]. Succinic acid's value as a bio-based building block chemical has been recognized, especially in

the production of industrial products, from bioplastics to solvents and food additives [11].

The decision to pair these two molecules isn't arbitrary. Intermolecular interactions, particularly hydrogen bonding, underpin the assembly of molecules in specific orientations and arrangements in crystalline structures [12]. The inherent hydrogen bonding capability of creatinine, combined with the dual acid functionalities in succinic acid, promises a robust interaction. These interactions, which also include van der Waals and dipole–dipole interactions, influence numerous properties from solubility and melting point to mechanical and optical characteristics [13,14]. The properties discussed earlier are deeply influenced by structural organizations and intermolecular interactions. Grasping how these interactions affect the structural attributes is vital for designing materials tailored with specific functionalities [15].

Indeed, following an in-depth analysis on the Cambridge Structural Database (CSD, ConQuest Version 2023.2.0) [16] for crystal structures containing creatininium cations results in 34 hits, and for succinate anions results in 595 hits. These findings show how common and important these molecular structures are in crystallography. However, it's evident that while the applications of established organic salts are of

* Corresponding author.

E-mail address: benalicherif.rim@univ-khenchela.dz (R. Benali-Cherif).

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111806>

Received 12 September 2023; Received in revised form 16 November 2023; Accepted 23 November 2023

Available online 28 November 2023

1387-7003/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

immense importance, venturing into the uncharted territories of undiscovered ones presents a broader spectrum of opportunities. Every new organic salt synthesized and characterized offers chemists a fresh palette of possibilities, ripe with both challenges and rewards [17].

To further elucidate the nature of intermolecular interactions, Hirshfeld surface analysis was employed. This powerful technique provides visual and quantitative insight into the close contacts within the crystal structure, emphasizing the significance of individual interactions and their contribution to the overall stability and arrangement of molecules within the lattice.

The study of organic salts, particularly those formed from biologically relevant molecules like creatinine and succinic acid, has garnered increasing attention in recent years [18]. Research in this area has largely focused on understanding the physicochemical properties and potential applications of these compounds in various domains, including pharmaceuticals [19], materials science, and biochemistry [20,21]. Notably, previous studies have explored the individual characteristics of creatinine and succinic acid in various contexts [22]. However, the exploration of their combined potential in forming novel organic salts, which could offer unique properties, remains relatively untapped.

Building upon this foundation, our research aims to explore the synthesis and characterization of bis(creatininium) succinate, delving into its structural, vibrational, and electronic properties. This approach aligns with recent advancements in the field where the focus is shifting towards hybrid organic salts that combine different molecular entities to achieve specific functional attributes [23,24]. Our study contributes to this emerging area of research, offering new insights into the potential synergistic effects and applications of these combined molecular systems.

Guided by these insights, in this study, we report the synthesis and comprehensive characterization of a novel organic salt, Bis(creatininium) succinate (Scheme 1). Through the X-ray diffraction technique, we provide insights into its crystallographic parameters and the intricate network of intermolecular interactions. Complementary vibrational spectroscopy methods, including Infrared (IR) and Raman Spectroscopy, offer additional depth to its molecular and lattice dynamics. Augmenting our experimental work, computational calculations were undertaken to understand these interactions at a theoretical level, harmonizing our experimental observations with theoretical predictions. This integrated approach not only affirms the formation of the synthesized salt but also delves into the reasons behind its stability and unique arrangement in the crystalline state.

In this study, the application of density functional theory (DFT) is pivotal in complementing our experimental findings and providing a deeper theoretical understanding of bis(creatininium) succinate. DFT has enabled us to precisely predict the structural and electronic properties of the compound, thus offering invaluable insights that bridge the

gap between theoretical predictions and experimental observations. Such comprehensive theoretical analysis not only corroborates our experimental results but also enhances our understanding of the compound's potential reactivity and applications. The integration of DFT thus plays a key role in our study, contributing significantly to the advancement of our knowledge in the field of organic salt chemistry.

Building on the understanding that previous research into the individual behavior of succinate or creatinium compounds is extensive, yet lacks a combined molecular structure, electronic properties, and interaction dynamics analysis within a single system, our study to bridge this knowledge gap. It does so by presenting an exhaustive multi-technique analysis that not only includes X-ray crystallography and vibrational spectroscopy but also extends to frontier molecular orbital (FMO) analysis, molecular electrostatic potential (MEP), and Hirshfeld surface analysis. This integrative approach equips our study with a unique position in the current literature, providing an unprecedented view of the system's stability, electronic behavior, and interaction dynamics.

The significance of our work lies in its potential to advance the fields of molecular engineering and materials science, offering novel perspectives for designing materials with tailored properties. Looking forward, our findings lay a solid foundation for future explorations into the applications of such organic salts in various industrial and pharmaceutical contexts, potentially leading to the development of innovative materials and drugs.

2. Experimental

2.1. Synthesis and crystallization

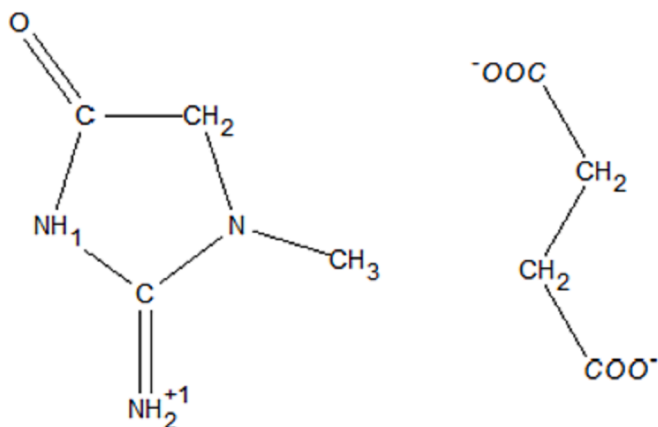
All chemicals (reagents and solvents) were used as purchased from Sigma-Aldrich without further purification. Single crystals of $C_4H_4O_4 \cdot 2(C_4H_8N_3O)$ were grown by the slow evaporation solution growth technique at room temperature. In a stoichiometric ratio, creatinine (0.5 g, 0.0044 mol) dissolved in water (25 ml) was slowly added under stirring to succinic (0.5 g, 0.0042 mol) and mixed using a magnetic stirrer to ensure homogeneous concentration in the entire volume of the solution. Colourless transparent block crystals started to form after a few weeks.

2.2. Single crystal X-ray diffraction and structure refinement details

The single crystal diffraction measurements of (I) were performed on an Oxford Gemini diffractometer with a graphite monochromatized MoK α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Crystal data, data collection and structure refinement details of (I) are summarized in Table 1. The structure has been solved by direct methods using the program SIR2018 [25] and was refined against F^2 by weighted full-matrix least squares methods including all reflections with SHELXL-2018 program [26]. All calculations were carried out using WingX software package [27]. Structural representations were drawn using MERCURY [28]. Analytical absorption corrections were performed [29]. All non-H atoms were refined anisotropically. All hydrogen atoms have been placed by calculations. Table 2.

2.3. Computational details

The X-ray crystal structure was employed to determine the energies and electronic properties. Computations were performed under periodic boundary conditions (PBC) for (I) at the DFT level. We utilized the hybrid B3LYP functional [30] and the 6-31 G (d, p) basis sets [31]. Previous studies have confirmed that the B3LYP functional offers structural properties that align closely with experimental findings [32,33]. All computations were executed using Gaussian 09 [34]. For visual interpretation and assessment of the computed data, we employed Gaussview [35] and GaussSum [36] software tools.



Scheme 1. Chemical diagram of Bis (creatininium) succinate.

Table 1
Main crystallographic data and structure refinement details for (I).

Crystal data	
Empirical Formula	C ₄ H ₄ O ₄ ·2(C ₄ H ₈ N ₃ O)
Molecular weight (g/mol)	172.15
Diffraction	Oxford Diffraction Gemini
Radiation type	Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
T (K)	293
Calculated density (Mg/m ³)	1.44
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Fdd2
a (Å)	40.167 (3)
b (Å)	14.2908 (11)
c (Å)	5.5320 (5)
V (Å ³)	3175.5 (4)
Z	8
μ (mm ⁻¹)	0.12
Crystal size (mm)	0.58 × 0.30 × 0.22
T _{min} , T _{max}	0.96, 0.97
No. of measured, independent and observed [I > 2 σ (I)] reflections	2911, 1524, 1306
R(int) ^a Refinement	0.022
R[F ² > 2 σ (F ²)] ^b , wR(F ²) ^c , S ^d	0.040, 0.100, 1.10
No. of parameters	110
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.17, -0.17

^a $R(\text{int}) = \Sigma(F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle) / \Sigma(F_o^2)$.

^b $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$.

^c $wR_2 = \{[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\Sigma w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

^d Goodness-of-fit $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$, where n is the number of reflections and p the number of parameters.

Table 2
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1...O2	0.86	1.81	2.665 (3)	171
C4—H4A...O2 ⁱⁱ	0.97	2.61	3.532 (3)	158
N2—H2A...O1 ⁱⁱⁱ	0.86	1.95	2.783 (3)	163
N2—H2B...O1	0.86	1.91	2.754 (3)	165
C3—H3B...O5 ⁱⁱ	0.96	2.43	3.346 (4)	159
C3—H3C...O2 ^{iv}	0.96	2.58	3.491 (4)	160

Symmetry codes: (ii) $-x + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{4}, z - \frac{3}{4}$; (iii) $-x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (iv) $x, y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

2.4. Hirshfeld surface (HS) calculations

Hirshfeld surfaces (HS) [37] were generated using electron distributions computed as the sum of spherical electron densities associated with atoms [38]. When a specific crystal structure and a set of spherical atomic electron densities are given, the resulting HS is distinct and unique [39]. This approach has gained growing popularity for analyzing all interactions present within the structure. Utilizing the CrystalExplorer software [40], we calculated both three-dimensional HS and two-dimensional fingerprint plots for (I), with visualization based on the normalized contact distance (d_{norm}).

2.5. Infra-red and Raman spectroscopy

The FT-IR spectrum of (I) was obtained using the KBr pellet method from 4000 to 500 cm⁻¹, utilizing a Bruker Optics IFS66v/s FT-IR spectrometer with a 2 cm⁻¹ resolution. The Raman spectrum was recorded in powder form using a Bruker Senterra Dispersive Raman microscope spectrometer, employing a 532 nm excitation 3B diode laser having a 2 cm⁻¹ resolution over a spectral range of 3500 to 0 cm⁻¹. The IR and Raman spectra presented in this study were plotted using Origin software, version 6 [41].

3. Results and discussion

3.1. Structural description

The title compound (I) is a new proton-transfer system obtained from creatinine and succinic acid. The asymmetric unit consists of one creatinium cation (C₄H₈N₃O⁺) and half a succinate dianion [0.5 (C₄H₄O₄²⁻)] (Fig. 1). The crystal structure of (I) shows that protons from two of the carboxyl groups are transferred to the endocyclic N atoms of two creatinine molecules. Firstly, this evidence is confirmed by observing the proton's position in difference density Fourier maps. The geometric environment of the imine (angles and distances) confirms their protonations on N1. And secondly by analyzing the lengths of the C—O bonds within the carboxyl group present in the acid moiety. These values are 1.249(16) and 1.251(17) Å for C6 = O1 and C6 = O2 respectively, indicating an ionized state of the carboxyl groups. The bond lengths observed fall between the typical lengths of single and double bonds. This indicates that the negative charge on the oxygen atom of the carboxylate is delocalized. This difference in the C—O bond lengths is connected with the hydrogen-bonding pattern, which uses both O atoms, namely the O1 atom makes two intermolecular N—H...O hydrogen bonds, while the O2 atom makes only one. The succinate anion is located across an inversion centre. The inversion center is at the midpoint of the C7—C7' simple bond. Moreover, in the succinate counterion, the carboxylate group is twisted with respect to the central C—CH₂—CH₂—C group with a dihedral angle of 64.6(3)°.

Cations are linked to succinate anions forming ion pairs through two hydrogen bonds; one via the imino group N1 atom, thus forming strong interactions (2.665(3) Å), and another via the amino N2 atoms (2.754 (3) Å), these two hydrogen bonds produce R₂²(8) ring motifs. This type of ring motif was observed in some salt creatinium-based [42,43].

The second amino hydrogen of the creatinium cation is connected to the carboxylate O1 atom of another succinate anion via N2—H2A...O1 hydrogen bond. On the other hand, the creatinium cation forms three hydrogen bonds of the C—H...O type. While these specific interactions might not exhibit the strength commonly associated with more conventional hydrogen bonds, such as those involving nitrogen or oxygen directly bonded to hydrogen, their contribution to the overall structure is undeniable. Despite their relatively weaker nature, the C—H...O interactions significantly bolster the cohesion of the crystal packing. The combination of these strong and moderate interactions led to the formation of R₂²(8), R₂²(14), R₂²(10), R₃²(13), R₅²(24) and R₃²(10) graph set motifs in the crystal structure (Fig. 2).

In the depicted molecular arrangement (Fig. 3), two creatinium molecules are interacting through electrostatic contacts. The O5 oxygen atom from one creatinium molecule uses its lone pair of electrons to engage in a dipole-dipole interaction with carbon atoms from the structure of the adjacent creatinium molecule. This interaction arises due to the electron-rich nature of the oxygen atom and the electron-deficient regions present on the carbons of the other molecule. Such interactions are important in molecular recognition and can influence the arrangement and stability of molecular assemblies.

This type of lone pair (O) to carbons (C) interaction is relatively rare, with the current instance representing only the second such observation among creatinium-based compounds present within the CSD [16]. The first identification of these contacts was recorded in the structure of Creatinium dihydrogen phosphite (REFCODE: XAXRIA) [44]. The recurrence of this specific interaction in such molecules underlines its potential significance in influencing the physicochemical properties of the resulting crystal lattice.

The analysis of the interaction map in this investigation was conducted utilizing the MERCURY software [28] for structural visualization. As evident in Fig. 4, distinct interaction hotspots are delineated by the pronounced, opaque red and blue areas. In contrast, the more translucent red and blue zones represent less defined interaction

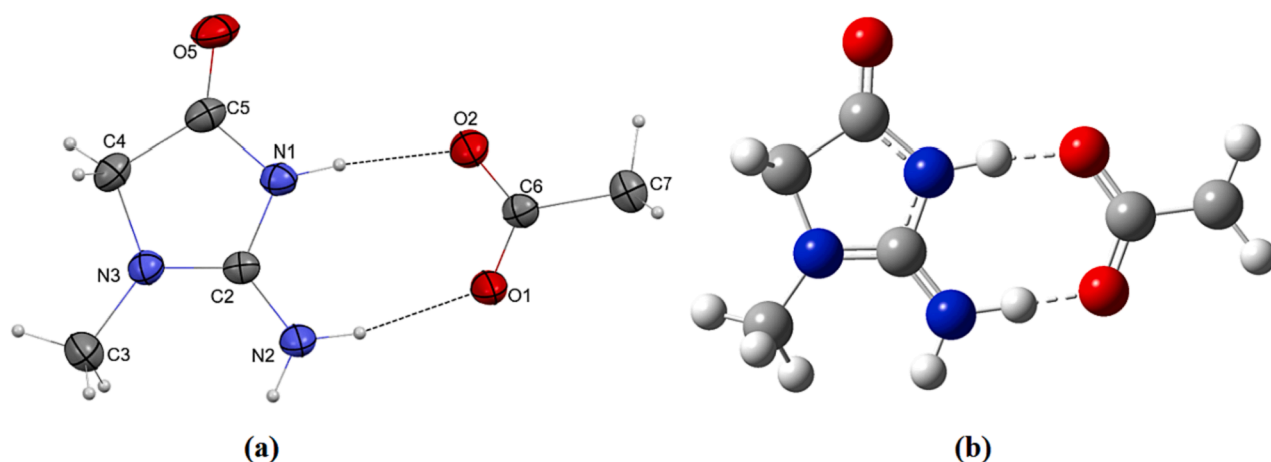


Fig. 1. (a) View of the asymmetric unit of (I) showing the immediate hydrogen-bonded between creatinium and succinate acid. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small grey spheres of arbitrary radius. (b) Optimized molecular structure of (I).

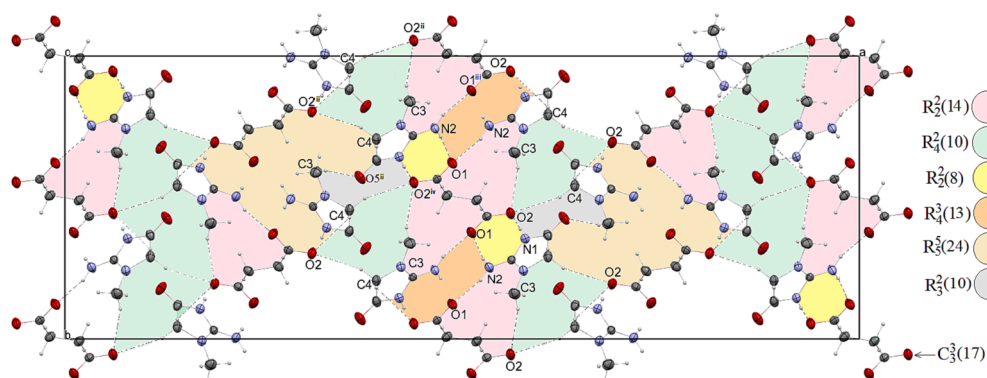


Fig. 2. Part of the packing diagram of (I) along the c-axis, showing the formation of $R_2^2(8)$, $R_2^2(14)$, $R_4^2(10)$, $R_4^2(13)$, $R_5^2(24)$ and $R_3^2(10)$ ring motifs and $C_3^2(17)$ infinite chain. Dashed lines indicate N-H ... O and C-H ... O hydrogen bonding interactions.

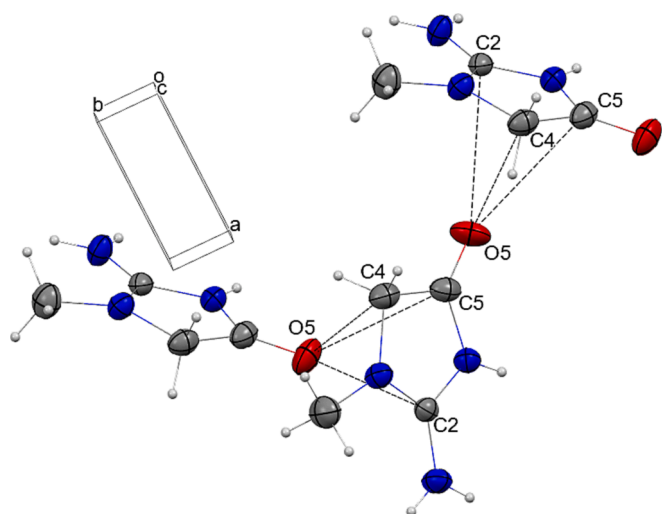


Fig. 3. $O_{\text{lone pair}} \cdots$ Carbon electrostatic interactions between creatinium cations.

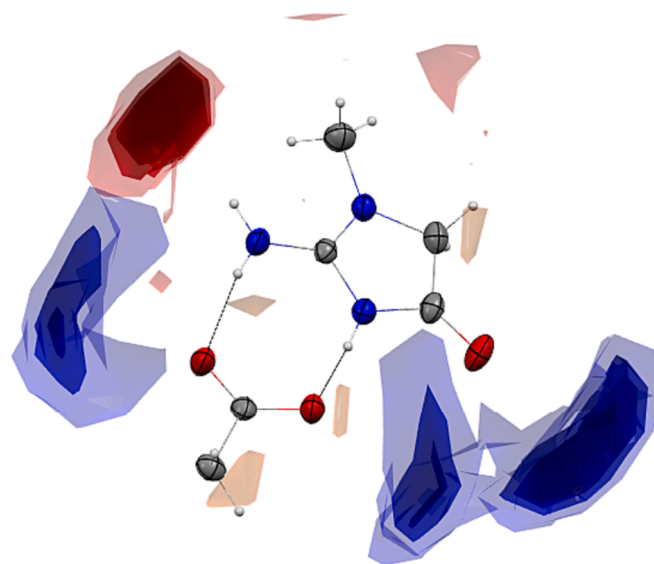


Fig. 4. Interaction maps shown around the asymmetric unit of (I).

regions. These contoured maps highlight regions of high interaction density. Blue hotspots, corresponding to the donor probe, suggest a predilection for interactions with the nitrogen acceptors present in the creatinium. Conversely, red hotspots, associated with the acceptor probe maps, signal the existence of the oxygen acceptor and certain

weak $O_{\text{lone pair}}-C$ interactions.

3.2. Spectroscopic analysis of vibrational modes

In the realm of molecular spectroscopy, the vibrational characteristics of functional groups play a pivotal role in understanding molecular structures and interactions. Both Infrared (IR) and Raman spectroscopy are quintessential techniques that provide insights into these vibrational modes. This study delves into the vibrational spectra of specific functional groups, comparing theoretical predictions with experimental observations from both IR and Raman spectra (Fig. 5). The C = O stretch in ketones and carboxylic acids is a defining feature of IR and Raman spectra, usually between 1870 and 1540 cm^{-1} . The simulated C = O stretch for (I) was at 1782 cm^{-1} , while the FTIR and Raman spectra showed it at 1714 and 1749 cm^{-1} , respectively.

This red shift in the experimental spectra, as compared to the theoretical predictions, is indicative of the influence of hydrogen bonding on the C = O group [45,46]. The hydrogen bonding interactions lead to a lengthening and weakening of the C = O bond, resulting in a lower vibrational frequency, a phenomenon critical for understanding the molecular interaction dynamics within bis(creatininium) succinate. The hydrogen bonding essentially stabilizes the C = O group in a lower energy state, thus shifting its vibrational frequency towards the red end of the spectrum. The pronounced intensity confirms intramolecular charge transfer within the molecule, amplifying the NLO activity [47].

NH_2 asymmetric and symmetric stretches are commonly found in the 3500–3333 cm^{-1} and 3330–3250 cm^{-1} ranges, respectively in FTIR and RAMAN spectra. The simulated NH_2 asymmetric stretch was detected at 3353 cm^{-1} . In the FTIR, the NH_2 symmetric stretch was observed at 3136 cm^{-1} , with corresponding simulated vibrations at 3199 and 3163 cm^{-1} . The NH_2 absorption's blue shift is attributed to the N–H ... O hydrogen bond formation. The NH_2 scissoring motion is typically between 1700 and 1600 cm^{-1} , with the simulated spectrum showing peaks at 1730 and 1676 cm^{-1} . The hydrogen bonding here causes a slight increase in the bond strength of the NH_2 group, resulting in a higher vibrational frequency, which is observed as a blue shift.

The aromatic methyl group's asymmetric stretch typically manifests between 3000 and 2955 cm^{-1} . In the simulated spectrum, the CH_3 asymmetric stretches were detected around 3015 and 2996 cm^{-1} . However, in the FTIR and Raman spectra (Fig. 5), these peaks were

observed at 2966 and 2973 cm^{-1} , respectively. The anticipated asymmetric deformation peak for methyl groups lies between 1465 and 1440 cm^{-1} . Peaks at 1476 and 1492 cm^{-1} in the theoretical spectrum are attributed to the CH_3 group's asymmetric deformation. The CH_3 scissoring mode is represented by peaks at 1423 cm^{-1} in the FTIR and 1436 cm^{-1} in the Raman spectrum, with a corresponding 1447 cm^{-1} peak in the simulated spectrum. This shift can be attributed to the influence of the surrounding molecular environment, possibly including weak hydrogen bonding or van der Waals interactions. Such interactions can slightly alter the electron density around the CH_3 group, leading to a change in bond strength and consequently, a shift in vibrational frequency.

The asymmetric and symmetric CH_2 stretches are typically around 2972 and 2853 cm^{-1} . The FTIR and Raman spectra showed these vibrations at 2926 and 2929 cm^{-1} , respectively. The simulated spectrum displayed the asymmetric CH_2 stretch between 2977 and 2925 cm^{-1} , with the symmetric stretch observed at 2845 cm^{-1} in the Raman spectrum and simulated vibrations at 2920 and 2865 cm^{-1} . The observed shifts in the CH_2 stretching vibrations suggest a subtle change in the electronic environment around these groups, possibly due to intermolecular forces such as hydrogen bonding with nearby functional groups or dipole–dipole interactions within the crystal lattice.

Aromatic amine groups predominantly exhibit C–N stretching absorption between 1335 and 1250 cm^{-1} and 1280–1191 cm^{-1} . This frequency often gets overshadowed due to interference from other bands. FTIR peaks at 1340, 1288, 1209, and 1171 cm^{-1} and Raman peaks at 1322, 1241, and 1220 cm^{-1} in (I) are linked to C–N stretching vibrations. The simulated spectrum identified these vibrations at 1335, 1274, 1255, 1202, and 1191 cm^{-1} . Further, the carboxylate anion in (I) possesses two C = O bonds, with bond strengths between C = O and C–O. The asymmetric and symmetric carboxylate stretches are typically between 1650 and 1549 cm^{-1} and around 1390 cm^{-1} . The FTIR and Raman spectra identified these stretches at 1566 and 1563 cm^{-1} , respectively, with the simulated spectrum showing it at 1595 cm^{-1} . Peaks at 1401 and 1409 cm^{-1} represent symmetric carboxylate stretches, with the simulated spectrum displaying this at 1426 cm^{-1} . The shift in C–N stretching frequencies can be linked to the interaction of the nitrogen atom in the amine group with the surrounding molecular

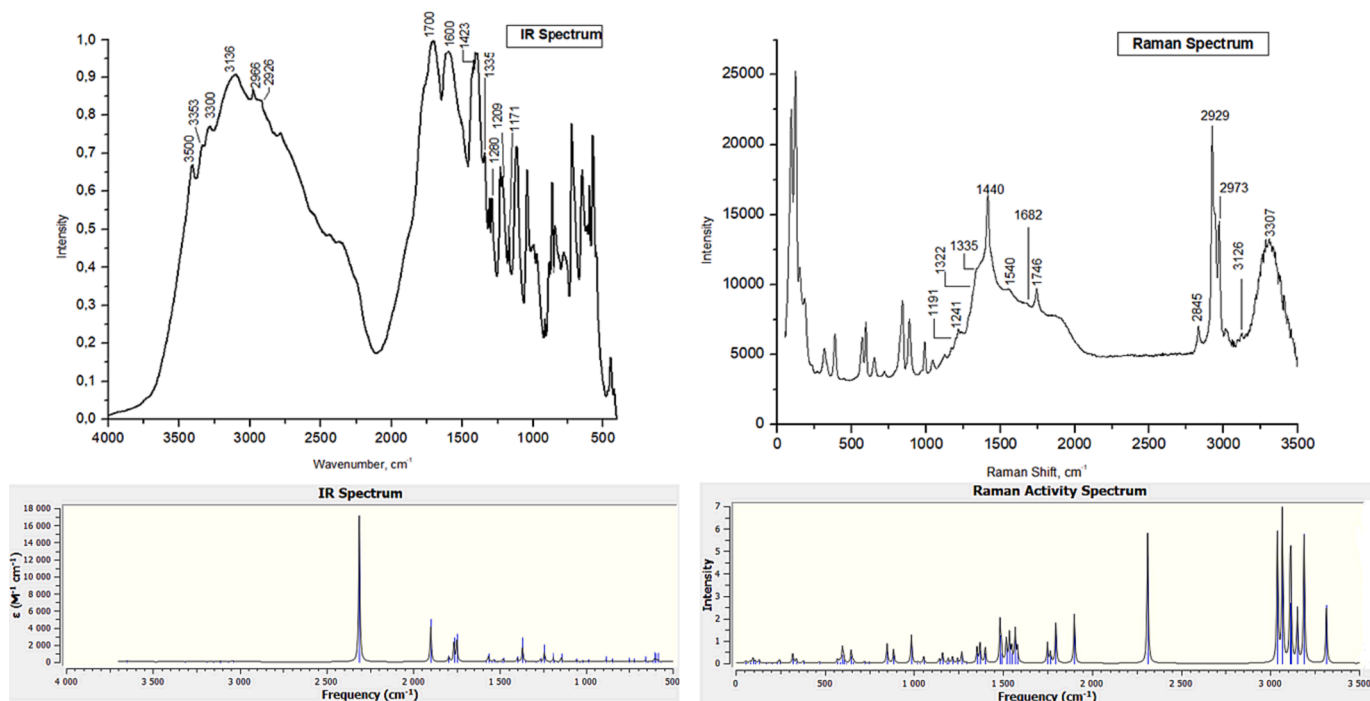


Fig. 5. IR and Raman spectrum of (I).

framework, including potential hydrogen bonding with nearby electronegative atoms. Such interactions can affect the electronic distribution around the nitrogen atom, thereby influencing the C–N bond strength and its vibrational characteristics [48,49].

The comparative analysis of the vibrational modes from both theoretical and experimental spectra has provided a comprehensive understanding of the molecular characteristics of the functional groups under study. Discrepancies between theoretical and experimental vibrational frequencies highlight the role of intermolecular interactions, including hydrogen bonding, in influencing the vibrational behavior of these functional groups in bis(creatininium) succinate. These insights not only add depth to our understanding of the compound's molecular structure but also demonstrate the intricate relationship between molecular interactions and vibrational spectroscopy.

3.3. DFT quantum chemical calculations

Table 3 summarizes the experimental and optimized geometric parameters of (I) using the atom numbering scheme depicted in Fig. 1a. The outcomes obtained revealed a good agreement between the optimized geometric parameters and the structural measurements. Fig. 1b presents the optimized geometry of the most stable arrangement of (I), which exhibits C1 symmetry. It is crucial to highlight that any minor disparities observed between the calculated and observed geometric parameters can be attributed to the inherent dissimilarities in the conditions under which the theoretical computations were conducted, involving isolated molecules in the gaseous phase, compared to the experimental values which are based on molecules within the crystalline state.

In the realm of molecular chemistry and electronic structure, understanding the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) is paramount. These molecular orbitals provide essential insights into a molecule's reactivity, stability, and electronic properties. The energy difference between

Table 3

Selected geometric parameters as determined by X-ray crystallography and theoretical calculations for (I).

(I)	X-Ray	DFT	(I)	X-Ray	DFT
Bond lengths (Å)		Bond angles (°)			
Anion		Anion			
O2–C6	1.250 (3)	1.243	O1–C6–O2	124.2 (3)	124.9
O1–C6	1.249 (3)	1.254	O1–C6–C7	118.7 (2)	119.1
C6–C7	1.514 (4)	1.521	O2–C6–C7	117.1 (2)	118.3
C7–C7 ⁱ	1.523 (5)	1.52	C6–C7–C7 ⁱ	114.50 (19)	115
Cation		Cation			
N1–C2	1.357 (3)	1.369	C2–N1–C5	109.8 (2)	110.1
N1–C5	1.369 (4)	1.374	C2–N3–C4	109.5 (2)	109
N3–C2	1.318 (3)	1.325	C2–N3–C3	125.4 (2)	126.4
N3–C4	1.453 (3)	1.46	C4–N3–C3	124.9 (2)	125.8
N3–C3	1.454 (4)	1.459	N2–C2–N3	127.3 (2)	128.8
O5–C5	1.206 (3)	1.217	N2–C2–N1	121.1 (2)	122
C2–N2	1.308 (3)	1.302	N3–C2–N1	111.5 (2)	111.1
C5–C4	1.504 (4)	1.509	O5–C5–N1	125.7 (3)	126
			O5–C5–C4	127.7 (3)	128.1
			N1–C5–C4	106.6 (2)	106.8
			N3–C4–C5	102.5 (2)	103

HOMO and LUMO can be indicative of a molecule's photochemical behaviour and its potential as an electron donor or acceptor.

Furthermore, the Molecular Electrostatic Potential (MEP) offers a visual representation of the molecule's electron distribution. It elucidates regions of electron density and electron scarcity, which is instrumental in predicting sites of reactivity and understanding intermolecular interactions.

3.4. Frontier Molecular Orbital (FMO) Analysis

The electronic properties and reactivity of molecules can often be explained by examining their frontier molecular orbitals, namely the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO). These orbitals, being the outermost boundaries of a molecule's electronic structure, play pivotal roles in various chemical processes, especially those involving electron transfer. The HOMO is primarily responsible for electron-donating or nucleophilic reactions. A molecule with a relatively high-energy HOMO is typically a good electron donor and can readily participate in processes like oxidation or nucleophilic attacks. Conversely, the LUMO represents the next available or vacant molecular orbital that electrons can occupy. Molecules with low LUMO energies are generally good electron acceptors and can participate in reduction or electrophilic attacks [50,51]. The energy gap between the HOMO and LUMO, often referred to as the HOMO-LUMO gap, is a significant descriptor of molecular reactivity. A smaller HOMO-LUMO gap implies that a molecule can be easily excited, making it more reactive. This gap can be used to predict photochemical behaviour, electronic transitions, and even the colour of certain compounds.

In Fig. 6 the HOMO is localized on the succinate anion, while the LUMO is localized on the creatininium cation. This distinction implies that the succinate anion primarily acts as an electron donor, or a nucleophile, while the creatininium cation can act as an electron acceptor or an electrophile. This spatial separation of the HOMO and LUMO on different parts of the molecule can lead to intramolecular charge transfer, which can significantly affect the molecule's reactivity and properties.

A HOMO-LUMO gap of 2.8864 eV is relatively large, suggesting that the molecule is stable against random electronic excitations. This large gap means that the molecule will likely be resistant to undergoing rapid electron transfer reactions. It also suggests that the compound might

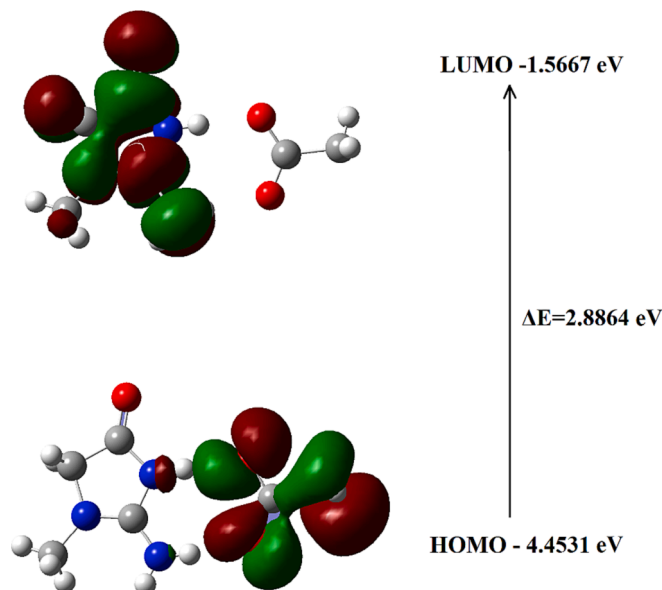


Fig. 6. The frontier molecular orbitals of (I).

exhibit a high photochemical stability, making it less prone to degrade upon exposure to light. Such stability is crucial for potential applications, especially in environments with variable light conditions, ensuring longevity and consistent performance.

The electronic properties of the compound, as deduced from its HOMO and LUMO energy levels, showcase its potential stability and its differential reactivity sites. The distinct localization of the frontier orbitals on the succinate anion and creatininium cation respectively could lead to specific and targeted reactions, making the compound of interest for various applications, especially where selectivity and stability are paramount.

3.5. Molecular Electrostatic Potential (MEP)

The Molecular Electrostatic Potential (MEP) provides a vivid representation of the electron distribution in a molecule, revealing regions of electron density and electron scarcity. By interpreting the MEP, we can predict potential sites of reactivity and understand intermolecular interactions.

In Fig. 7, the presence of a red-yellow region around the succinate moiety indicates areas of high electron density or negative electrostatic potential. This suggests that the succinate part of the molecule is electron-rich and is a region that can act as a nucleophile, i.e., it can donate electrons. Such regions are often attractive to electrophilic species, indicating that electrophiles might preferentially react with the succinate anion.

Conversely, the blue-green region around the creatininium cation signifies areas of low electron density or positive electrostatic potential. This indicates that the creatininium part is electron-deficient and can act as an electrophile, i.e., it can accept electrons. This region is likely to be attractive to nucleophilic species, suggesting that nucleophiles might target the creatininium cation for reactions.

The MEP of (I) (Fig. 7) paints a clear picture of its electronic landscape. The distinct regions of electron density around succinate and electron scarcity around creatininium corroborate with our earlier interpretation from the HOMO and LUMO analysis. Succinate, being electron-rich, is poised to engage in interactions with electrophilic species, while the electron-deficient creatininium is primed for interactions with nucleophiles. This differential electronic character can lead to specific and targeted reactions, offering avenues for tailored chemical modifications and interactions. The MEP, combined with the frontier molecular orbital analysis, provides a comprehensive understanding of the compound's electronic behaviour, guiding chemists in predicting its reactivity and interactions in various scenarios.

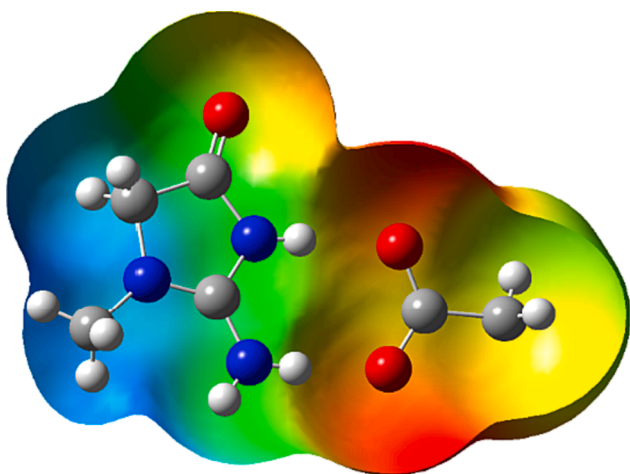


Fig. 7. Molecular electrostatic potential (MEP) surface of (I).

3.6. Hirshfeld surface analyses

Hirshfeld surface analysis is a robust technique employed to visualize and understand intermolecular interactions within crystal structures. This method hinges on the concept of dissecting the electron density of a crystal, and apportioning it into individual molecular fragments. By doing so, it offers profound insights into the nature and potency of the interactions holding the crystal lattice together, making it invaluable for rationalizing a compound's physical and chemical properties. A derivative of this surface analysis is the Hirshfeld fingerprint plot, a graphical portrayal that signifies the fraction of the Hirshfeld surface corresponding to specific normalized contact distances. This fingerprint plot serves as an instrumental tool to not only quantify but also to juxtapose the myriad types of intermolecular interactions prevalent in a crystal structure. In the realm of scientific research, especially in drug design, these methodologies are indispensable. They shed light on the intricate ways in which a drug molecule behaves within its crystalline form or when interacting with its intended target, offering pivotal data that can drive innovative drug development.

In this paper, alongside the conventional X-ray diffraction analysis, we have employed Hirshfeld surface analysis to provide a more nuanced understanding of the intermolecular interactions within the crystal structure of bis(creatininium) succinate. While X-ray diffraction is adept at elucidating the overall molecular geometry and lattice structure, Hirshfeld surface analysis complements these findings by offering detailed insights into the electron density distribution and the nature of specific intermolecular contacts. This analysis is particularly crucial in quantifying the extent of hydrogen bonding and other non-covalent interactions, which are key determinants of the molecular packing and stability in the crystal lattice. The combination of these techniques allows for a comprehensive understanding of both the geometric arrangement and the interaction dynamics within the crystal, enhancing our knowledge of the material's properties and potential applications. Hence, the inclusion of Hirshfeld surface analysis is not merely an adjunct but a necessary expansion to the structural analysis provided by X-ray diffraction, ensuring a more complete and in-depth exploration of the material's characteristics.

The Hirshfeld surfaces of (I) were mapped over d_{norm} and are depicted in Fig. 8A and B. The red circular depressions visible in the front and back surface views indicate hydrogen bonding contacts. The strongest and shortest interactions are due to N–H...O hydrogen bonds manifest in the Hirshfeld surfaces as the five (05) red areas. The other visible spots on the surfaces correspond to weak and non-conventional C–H...O hydrogen bonds. So, the colour intensity exhibits the intensity of interaction. Further, the electrostatic interaction between creatinium cations becomes evident at the surface within the creatinium ring, primarily due to the interaction involving the lone pair of electrons on the oxygen atom. This phenomenon, elucidated through the utilization of Hirshfeld surface analysis, underscores the distinctive electrostatic characteristics within the creatinium molecular framework.

In (I) structure, O...H/H...O contacts, which are attributed to N–H...O hydrogen-bonding interactions, appear as two sharp symmetric spikes in the two-dimensional fingerprint maps (Fig. 8D). They play a paramount role in shaping the overall Hirshfeld surfaces, and have the most significant contribution to the total Hirshfeld surfaces, with a percentage of 43.1%. The presence of these long spikes is characteristic of strong hydrogen bonds which exhibit the shortest contacts at ca 1.66 Å indicative of the anion-cation interactions.

In the two-dimensional fingerprint maps, the H...H contacts (Fig. 8E) are positioned centrally among the dispersed points. These contacts rank as the second most significant contributors to the Hirshfeld surface, following the O...H/H...O contacts, and they account for 41.5% of the entire surface. Moreover, the fingerprint plot of (I) displays the presence of the shortest H...H contacts at ca 2.38 Å, attributed to N2–H3...H7B–C7 interaction.

Shape index and curvedness (Fig. 9) are geometrical descriptors that

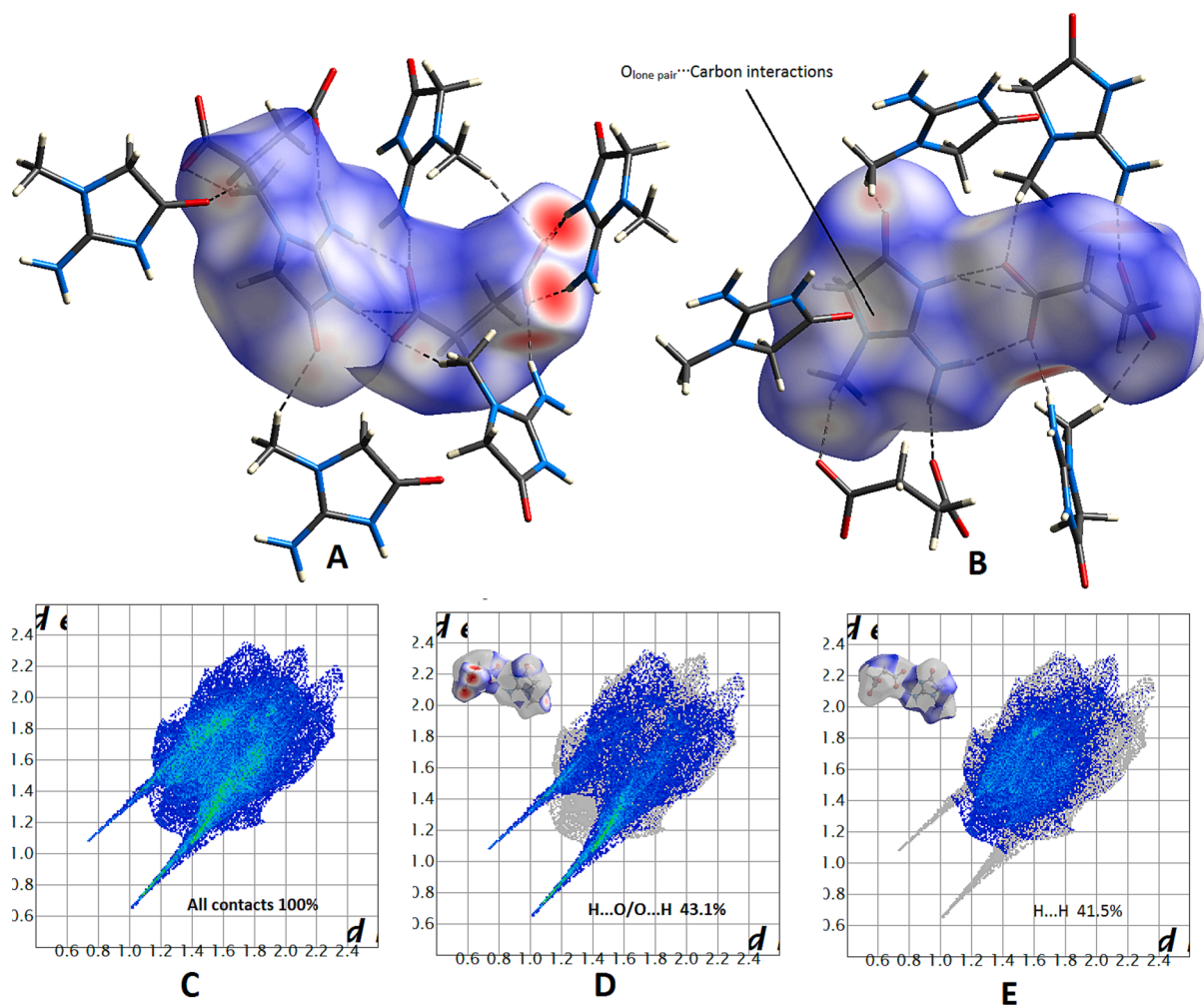


Fig. 8. A and B: Two different views of HS mapped with d_{norm} of (I) showing the intermolecular interactions. Red circles indicate short and conventional hydrogen bonds. C, D and E fingerprint plots of (I). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

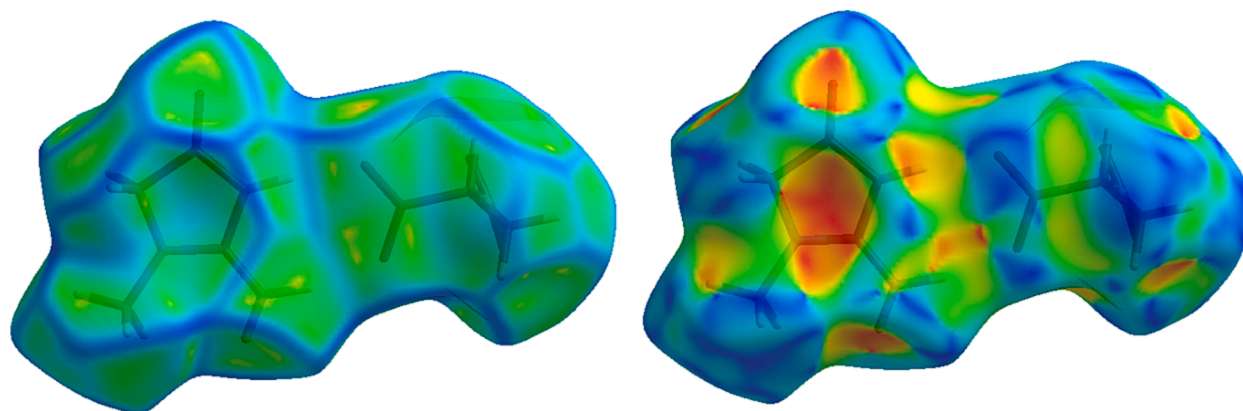


Fig. 9. HS mapped with (left) curvedness and (right) shape index.

offer a nuanced perspective on the morphology of molecular surfaces, particularly the Hirshfeld surface. The shape index, which ranges between -1 and 1 , conveys information about the local shape of the surface. Specifically, it can differentiate between shapes like saddles, ridges, valleys, caps, or domes, each associated with a distinct range of values. On the other hand, curvedness provides a measure of the magnitude or intensity of curvature at each point on the surface. In essence, while the shape index categorizes the nature of the surface

curvature, curvedness quantifies its degree. By employing these two parameters in tandem, researchers can unravel the intricate topographical features of molecular surfaces, which are often instrumental in dictating intermolecular interactions in crystalline structures. Such an understanding is crucial, as the nuances of these surfaces can profoundly influence molecular behaviour, packing motifs in crystals, and even intermolecular forces that contribute to the stability and properties of crystalline materials.

4. Conclusion

The intricate interplay of molecules within the creatininium-succinate system, as revealed through our multi-faceted study, underscores the profound importance of understanding both structural and electronic nuances. Utilizing X-ray crystallography, we were able to delve deep into the heart of the system, unravelling the key roles played by hydrogen bonds in ensuring the system's stability and cohesion. The hydrogen bonds are fundamental to the crystal lattice's structure, highlighting the system's stability and capacity for specific interactions.

Furthermore, the vibrational spectroscopy analysis has illuminated the vibrational characteristics of the compound's key functional groups. The insights gleaned from both infrared (IR) and Raman spectra have not only validated the structural findings but also enriched our understanding of the compound's molecular dynamics. Discrepancies observed between the theoretical and experimental vibrational modes reinforce the intricate intermolecular interactions and the profound role of hydrogen bonding within the system.

Beyond the structural and vibrational insights, the deep dive into the molecular interactions, especially through the Hirshfeld surface analysis, provides a comprehensive landscape of the compound's interaction dynamics. The presence of both strong N—H...O hydrogen bonds and the more subtle, yet crucial, C—H...O interactions craft a rich tapestry of intermolecular forces that dictate the system's behaviour, packing motifs, and stability.

In summary, the novel contributions of this research can be encapsulated in the comprehensive approach adopted to decipher the creatininium-succinate system. Distinct from existing studies, our research elucidates the coalescence of structural and electronic intricacies through an advanced multi-faceted analysis, which has been underexplored in current literature. The meticulous characterization of hydrogen bonding patterns and vibrational properties, coupled with the innovative use of FMO and MEP analyses, imparts a new perspective on the stabilization mechanisms and reactivity of the system. The intermolecular interactions revealed by Hirshfeld surface analysis further distinguish our work, offering granular insights that could have profound implications for drug design and materials science. Hence, these findings not only augment our scientific comprehension but also highlight potential avenues for exploiting the system's distinct characteristics in areas like molecular engineering and advanced materials research.

CRedit authorship contribution statement

Wahiba Falek: Visualization, Validation, Conceptualization, Project administration, Software. **Radhwane Takouachet:** Investigation, Visualization, Validation, Methodology, Software. **Rim Benali-Cherif:** Methodology, Validation, Conceptualization, Data curation, Funding acquisition, Investigation, Software, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Sonia Baaziz:** Conceptualization, Validation, Software. **Nourredine Benali-Cherif:** Conceptualization, Investigation, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge Professor D. Luneau and Mr. G. Pilet from the University of Claude Bernard Lyon 1 for providing access to the X-ray diffraction platform. We are grateful to Prs A. Djelloul and A. Boumazza for performing the IR measurements. We also thank the Algerian MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) and DGRSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique) and Abbes Laghrouh Khenchela University, for financial support.

Appendix

The crystallographic data for (I) reported in this work is deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center under CCDC No. 2288855. These data may be available through the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; email via. ku.ca.mac.cdcc@tisoped.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111806>.

References

- [1] J. Wen, L. Li, R. Ping, S. Shang, W. Zhao, M. Hai, H. Cao, X. Yuan, D. Wang, W. He, Z. Yang, *Synthesis and Characterization of New Benzo[e]Indol Salts for Second-Order Nonlinear Optics*, *Crystals* 10 (2020) 242.
- [2] S. Huang, D.S. Venables, S.E. Lawrence, *Pharmaceutical Salts of Piroxicam and Meloxicam with Organic Counterions*, *Cryst. Growth. Des.* 22 (11) (2022) 6504–6520.
- [3] X.-N. Hua, X. Pan, Y. Zhu, Z. Cai, Q.i. Song, Y. Li, W. Feng, X. Chen, H. Zhang, B. Sun, *Novel pharmaceutical salts of cephalexin with organic counterions: structural analysis and properties*, *RSC Adv.* 12 (54) (2022) 34843–34850.
- [4] R. Takouachet, R. Benali-Cherif, N. Benali-Cherif, *Cytosinium hydrogen selenite*, *Acta Cryst. E* 70 (2014) o186–o187.
- [5] W. Falek, R. Benali-Cherif, L. Golea, S. Samai, N. Benali-Cherif, E.-E. Bendeif, I. Daoud, *A structural comparative study of charge transfer compounds: Synthesis, crystal structure, IR, Raman-spectroscopy, DFT computation and hirshfeld surface analysis*, *J. Mol. Struct.* 1192 (2019) 132–144.
- [6] A. Bhar, J.P. Aune, N. Benali-Cherif, L. Benmenni, M. Giorgi, *Three Polychloromononitrobenzenes: C₆H₃Cl₂NO₂, C₆H₂Cl₃NO₂ and C₆HCl₄NO₂*, *Acta Cryst. C* 51 (1995) 256–260.
- [7] A.S. Kazachenko, Y.N. Malyar, N.Y. Vasilyeva, V.S. Borovkova, N. Issaoui, *Optimization of guar gum galactomannan sulfation process with sulfamic acid*, *Biomass Convers. Biorefin.* 13 (11) (2023) 10041–10050.
- [8] E. Ulambayar, D. Bor, N.-E. Sukhbaatar, N. Usukhbayar, U. Ganbold, O. Byambasuren, U. Enkhbayar, O. Byambasukh, *Handgrip Strength Is Positively Associated with 24-hour Urine Creatine Concentration*, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 20 (2023) 5191.
- [9] K. Kalantari, W.K. Bolton, *A good reason to measure 24-hour urine creatinine excretion, but not to assess kidney function*, *Clin. J. Am. Soc. Nephrol.* 8 (2013) 1847–1849.
- [10] W.E. Magee, R. Burris, *Activité oxydative et fixation de l'azote dans les préparations sans cellules d'Azotobacter vinelandii*, *J. Bacteriol.* 71 (1956) 635–643.
- [11] P. Chang, H. Hsu, G. Jang, *Biological routes to itaconic and succinic acids*, *Pure and Applied Chemistry* 88 (2016) 799–810.
- [12] R. Takouachet, R. Benali-Cherif, E.-E. Bendeif, C. Jelsch, F. Yahia Cherif, A. Rahmouni, N. Benali-Cherif, *The supramolecular behavior and molecular recognition of adeninium cations on anionic hydrogen selenite/diselenite frameworks: A structural and theoretical analysis*, *J. Mol. Struct.* 1229 (2021).
- [13] H. Athmani, C. Kijatkin, R. Benali-Cherif, S. Pillet, D. Schaniel, M. Imlau, N. Benali-Cherif, E.-E. Bendeif, *Nonlinear optical organic-inorganic crystals: synthesis, structural analysis and verification of harmonic generation in tri-(o-chloro-anilinium nitrate)*, *Acta Cryst. A* 75 (2019) 107–114.
- [14] A.S. Kazachenko, N. Issaoui, A. Sagaama, Y.N. Malyar, O. Al-Dossary, L. G. Bousiakou, A.S. Kazachenko, A.V. Miroshnokova, Z. Xiang, *Hydrogen bonds interactions in biuret-water clusters: FTIR, X-ray diffraction, AIM, DFT, RDG, ELF, NLO analysis*, *Journal of King Saud University - Science* 34 (8) (2022) 102350.
- [15] A. Jumabaev, U. Holikulov, H. Hushvaktov, N. Issaoui, A. Absanov, *Intermolecular interactions in ethanol solution of OABA: Raman, FTIR, DFT, M062X, MEP, NBO, FMO, AIM, NCI, RDG analysis*, *J. Mol. Liq.* 377 (2023) 121552.
- [16] C.R. Groom, L.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *The Cambridge Structural Database*, *Acta Cryst. B* 72 (2016) 171–179.
- [17] R. Benali-Cherif, R. Takouachet, W. Falek, N. Benali-Cherif, C. Jelsch, H. Merazig, M. Hafied, E.-E. Bendeif, N. Bouslah Mokhnachi, K. Taibi, *Synthesis, structural*

- elucidation, spectroscopic, Hirshfeld surface analysis and theoretical simulation of a new adeninium orthoperiodate (1⁻) bis(hydrate) organic-inorganic hybrid crystals, *Molecular Structure*. 1224 (2021), 129034.
- [18] I. Sivagami, R.O.M.U. Jauhar, P. Era, V. Viswanathan, G. Vinitha, S. Ranjani, T. Sivanesan, Growth, structural, spectral, Hirshfeld analysis, photoluminescence, linear and third order NLO properties of a novel organic p-toluidinium succinate succinic acid single crystal, *J. Cryst. Growth*. 580 (2022) 126471.
- [19] S. Rekha Rout, G. Kenguva, L. Giri, R. Dandela, Novel salts of the antiemetic drug domperidone: synthesis, characterization and physicochemical property investigation, *CrstEngComm* 25 (4) (2023) 513–524.
- [20] J. Li, D.i. Wu, Y. Xiao, C. Li, X.u. Ji, Q. Sun, D. Chang, L. Zhou, D. Jing, J. Gong, W. Chen, Salts of 2-hydroxybenzylamine with improvements on solubility and stability: Virtual and experimental screening, *Eur. J. Pharm. Sci.* 169 (2022) 106091.
- [21] S. Sindhusa, C.M. Padma, B. Gunasekaran, Crystal structure, spectroscopic characterization, mechanical, thermal and theoretical investigations on creatinium benzenesulfonate - A new organic NLO single crystal, *J. Mol. Struct.* 1221 (2020) 128863.
- [22] S. Surya, B. Gunasekaran, T.C.S. Girisun, Synthesis, growth, crystal structure, thermal, optical, electrical and third-order nonlinear optical properties of creatinium phthalate as a new nonlinear optical single crystal, *J Mater Sci: Mater Electron*. 33 (2022) 8683–8701.
- [23] O. Noureddine, N. Issaoui, S. Gatfaoui, O. Al-Dossary, H. Marouani, Quantum chemical calculations, spectroscopic properties and molecular docking studies of a novel piperazine derivative, *Journal of King Saud University - Science* 33 (2) (2021) 101283.
- [24] R. Takouachet, R. Benali-Cherif, E.-E. Bendeif, N. Benali-Cherif, S. Pillet, D. Schaniel, Structural analysis and IR-spectroscopy of a new anilinium hydrogenselenite hybrid compound: A subtle structural phase transition, *Inorg. Chim. Acta* 446 (2016) 6–12.
- [25] M.C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G.L. Casciarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, Crystal structure determination and refinement via SIR2014, *J. Appl. Cryst.* 48 (2015) 306–309.
- [26] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst. C* 71 (2015) 3–8.
- [27] L.J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (4) (2012) 849–854.
- [28] C.F. Macrae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood, Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Cryst.* 53 (2020) 226–235.
- [29] J. de Meulenaer, H. Tompa, The absorption correction in crystal structure analysis, *Acta Cryst* 19 (6) (1965) 1014–1018.
- [30] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [31] D. Jacquemin, J. Preat, M. Charlot, V. Wathelet, J.-M. André, E.A. Perpète, Theoretical investigation of substituted anthraquinone dyes, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 1736–1743.
- [32] T.J. Ajayi, M. Shapi, Solvent-free mechanochemical synthesis, hirshfeld surface analysis, crystal structure, spectroscopic characterization and NBO analysis of Bis (ammonium) Bis ((4-methoxyphenyl) phosphonodithioato)-nickel (II) dehydrate with DFT studies, *J. Mol. Struct.* 1202 (2020), 127254.
- [33] S. Brahim, H. Brahim, S. Humbel, A. Rahmouni, Computational studies of Ni (II) photosensitizers complexes containing 1, 1'-bis (diphenylphosphino) ferrocene and dithio ligands, *Can. J. Chem.* 98 (4) (2020) 194–203.
- [34] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [35] R.D. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, Structural and Spectral (IR, NMR and UV/Visible) Properties of Newly Designed Boronic Acid Derivatives Containing DO3A Sensitive to Uranyl Ion: A DFT and TD-DFT Study, *GaussView 5.0.8*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2008.
- [36] N.M. O'boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, Software News and Updates cclic: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms, *J. Comp. Chem.* 29 (5) (2008) 839–845.
- [37] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals, *CrstEngComm* 4 (66) (2002) 378–392.
- [38] M.A. Spackman, P.G. Byrom, A novel definition of a molecule in a crystal, *Chem. Phys. Lett.* 267 (3–4) (1997) 215–220.
- [39] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals, *Acta Crystallogr. B* 60 (6) (2004) 627–668.
- [40] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer, Version 3.1, University of Western Australia, Perth, 2012.
- [41] L. A. Deschenes, A. David, A. Vanden, Origin 6.0: Scientific Data Analysis and Graphing Software Origin Lab Corporation (formerly Microcal Software, Inc.). Web site: www.originlab.com. Commercial price: \$595. Academic price: \$446, Computer Software ReViews. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), 39, 9567–9568.
- [42] S. Sindhusa, C.M. Padma, B. Gunasekaran, Creatinium phosphite, *IUCrData*. 2 (2017), x171043.
- [43] N. Jeyaraman Selvaraj, U. Sathya, S. Gomathi, S. Jegan Jennifer, L. Mathivathanan, I. Abdul Razak, Synthesis, crystal structure determination and Hirshfeld surface analysis of three new salt forms of creatinine with hydro-bromic acid, 3-amino-benzoic acid and 3,5-di-nitro-benzoic acid, *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, C 78 (8) (2022) 437–448.
- [44] S. Sindhusa, a C. M. Padma and B. Gunasekaran, *IUCrData*. 2 (2017), x171043.
- [45] A.S. Kazachenko, M. Medimagh, N. Issaoui, O. Al-Dossary, M.J. Wojcik, A. S. Kazachenko, A.V. Miroshnokova, Y.N. Malyar, Sulfamic acid/water complexes (SAA-H₂O_(1–8)) intermolecular hydrogen bond interactions: FTIR, X-ray, DFT and AIM analysis, *J. Mol. Struct.* 1265 (2022), 133394.
- [46] M. Medimagh, N. Issaoui, S. Gatfaoui, O. Al-Dossary, A.S. Kazachenko, H. Marouani, M.J. Wojcik, Molecular modeling and biological activity analysis of new organicinorganic hybrid: 2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethanaminium nitrate, *J. King Saud Univ. Sci.* 33 (8) (2021) 101616.
- [47] C. Moreno Castro, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernandez, S. Hotta, J. Casadoc, J. T. Lopez Navarrete, Efficiency of the π conjugation in a novel family of α , α' -bisphenyl end-capped oligothiophenes by means of Raman spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 10419.
- [48] S. Gatfaoui, N. Issaoui, T. Roisnel, H. Marouani, Synthesis, experimental and computational study of a non-centrosymmetric material 3-methylbenzylammonium trioxonitrate, *J. Mol. Struct.* 1225 (2021), 129132.
- [49] N. Rekić, N. Issaoui, B. Oujia, M.J. Wójcik, Theoretical IR spectral density of H-bond in liquid phase: Combined effects of anharmonicities, Fermi resonances, direct and indirect relaxations, *J. Mol. Liq.* 141 (3) (2008) 104–109.
- [50] A.F. Jalbout, B. Trzaskowski, A.J. Hameed, Theoretical investigation of the electronic structure of 1-(3,4; 3,5 and 3,6-bis-selenocyanato-phenyl) pyrrolidinofullerenes, *J. Organomet. Chem.* 691 (22) (2006) 4589–4594.
- [51] A.F. Jalbout, A.J. Hameed, B. Trzaskowski, Study of the structural and electronic properties of 1-(4, 5 and 6-selenenyl derivatives-3-formyl-phenyl) pyrrolidinofullerenes, *J. Organomet. Chem.* 692 (5) (2007) 1039–1047.

Résumé

Dans ce travail de recherche nous présentons deux nouveaux composés centrosymétriques à transfert de protons résultant d'une réaction entre l'acide sélénique et les deux bases azotées : Guanine et Cytosine qui ont été synthétisés et caractérisés principalement par les techniques DRX sur monocristaux, et les calculs théoriques au niveau DFT en utilisant la méthode B3LYP et l'ensemble de base 6-31G. Une description des réseaux de liaisons hydrogène a été réalisée à l'aide de la méthode des graphes.

Les similitudes et les différences structurelles ont été interprétées à la lumière de l'analyse de surface 3D de Hirshfeld et des tracés d'empreintes digitales 2D associées, qui ont permis de mieux comprendre qualitativement et quantitativement les interactions intermoléculaires.

La structure optimisée est cohérente avec le résultat expérimental. Les spectres vibrationnels sont calculés au même niveau, et les fréquences et affectations vibrationnelles théoriquement calculées sont bien en accord avec les valeurs expérimentales UV-visible, FT-IR, FT-Raman et RMN¹H. La carte de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et les descripteurs de réactivité globale mettent en évidence les sites réactifs de deux cristaux avec une prédiction possible de ses réactivités. Une analyse des orbitales moléculaires frontière fournit une estimation des propriétés de transfert de charge des molécules. En outre, une image détaillée des interactions intra- et intermoléculaires montre des interactions hyperconjugatives basées sur la délocalisation de charge qui émerge de l'analyse orbitale des liaisons naturelles (NBO).

Mots-clés : Composés à transfert de protons, diffraction des rayons X, spectroscopie FTIR, Raman, Calculs DFT, surface Hirshfeld., HOMO, LUMO, MEP, NBO.

Abstract

In this research, we present two new centrosymmetric compounds resulting from a reaction between selenic acid and two nitrogenous bases: guanine and cytosine. These compounds were synthesized and primarily characterized using single-crystal X-ray diffraction techniques, along with theoretical calculations using the B3LYP method and the 6-31G basis set.

We conducted a description of the hydrogen bonding networks using the graph theory method. The structural similarities and differences were interpreted in light of 3D Hirshfeld surface analysis and associated 2D fingerprint plots, which allowed us to qualitatively and quantitatively understand the intermolecular interactions.

The optimized structures were consistent with experimental results. Vibrational spectra were calculated at the same level of theory, and the theoretically calculated frequencies and vibrational assignments matched well with experimental values obtained using UV-visible, FT-IR, FT-Raman, and ^1H NMR spectroscopy.

We also analyzed the molecular electrostatic potential (MEP) map and global reactivity descriptors to highlight the reactive sites of the two crystals, enabling a possible prediction of their reactivities. An analysis of the frontier molecular orbitals provided an estimation of the charge transfer properties of the molecules. Furthermore, a detailed analysis of intra- and intermolecular interactions revealed hyperconjugative interactions based on charge delocalization emerging from natural bond orbital (NBO) analysis.

Keywords: Proton transfer compounds, X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, Raman, DFT calculations, Hirshfeld surface, HOMO, LUMO, MEP, NBO.

ملخص

في هذا البحث، نقدم مركبين جديدين ذوي تناظر مركزي ناتجين عن تفاعل بين حمض السيلينيك وقاعدتين نيتروجينيتين: الجوانين والسيتوزين. تم تخليق هذه المركبات وتوصيفها بشكل أساسي باستخدام تقنيات الحيود السينية الفردية على الكريستالات، بالإضافة إلى حسابات نظرية على مستوى DFT باستخدام الأسلوب B3LYP ومجموعة القواعد G31-6 .

تم إجراء وصف لشبكات التآصر بالهيدروجين باستخدام طرق نظرية الرسم البياني. تم تفسير التشابه والاختلافات الهيكلية في ضوء تحليل سطح هيرشفيلد ثلاثي الأبعاد ورسوم بصمات الإثراء ثنائية الأبعاد المرتبطة، مما قدم فهماً نوعياً وكمياً للتفاعلات بين الجزيئات.

الهيكل المثلى متوافق مع النتائج التجريبية. تم حساب طيف الاهتزاز على نفس المستوى، واتفقت الترددات الاهتزازية المحسوبة نظرياً وتسداتها بشكل جيد مع القيم التجريبية المحصل عليها باستخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية، والطيف الأشعة تحت الحمراء، والطيف رامان، والرنين النووي المغناطيسي النووي للبروتونات H^1 .

خريطة الجهد الكهروكيميائي للجزيئة (MEP) ومعلومات الاستجابة العالمية تسلط الضوء على المواقع التفاعلية داخل الكريستالينين، مما يتيح توقع تفاعليتها المحتملة. تحليل المدارات الجزيئية الأمامية قدم تقديراً لخواص نقل الشحنة للجزيئات. علاوة على ذلك، أظهر تحليل مفصل للتفاعلات داخلية وبين الجزيئات تفاعلات فرط الاقتران تعتمد على تفاوت الشحنات، كما تم ملاحظتها في تحليل الأربطة الطبيعية (NBO) .

الكلمات المفتاحية: مركبات نقل البروتونات، الحيود السيني الفردي، طيف الأشعة تحت الحمراء، طيف رامان، حسابات DFT، سطح هيرشفيلد، HOMO، LUMO، MEP، NBO .