

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abbes Laghrour Khenchela

Faculté des Sciences et Technologies

Département des Sciences de la Matière



## THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de **Docteur**

de l'Université Abbes Laghrour Khenchela

En Chimie et Physique de la Matière Condensée

Par

**Benali-Cherif Rim**

Intitulée

*Polymorphisme, analyses structurales  
et propriétés optiques de composés  
semi-organiques à base d'acides  
aminés*

Soutenance publique prévue le : **26 juin 2014.**

### Membres du Jury :

Pr. Boumaza Abdecherif	Président	Université Abbes Laghrour Khenchela
Pr. Benali-Cherif Nourredine	Encadreur	Université Abbes Laghrour Khenchela
Dr. Bendeif El-Eulmi	Co-Encadreur	Université de Lorraine- Nancy (France)
Pr. Balegroune Fadila	Examineur	Université USTHB-Alger
Pr. Djelloul Abdelkader	Examineur	Université Abbes Laghrour Khenchela
Dr. Bouchouit Karim	Examineur	Université de Jijel

# *DÉDICACES*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents.*

*Mon humble mari.*

*Mes frères et ma sœur.*

*Ma belle famille*

*Toute ma famille.*



## *REMERCIEMENTS*

En écrivant ces lignes, je conclus plus de trois années de pur plaisir au sein du laboratoire des **Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPI<sup>2</sup>A)**, Faculté des Sciences et Technologies, Université Abbes Laghrour de Khenchela. Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes qui doivent être remerciées comme il se doit.

Je commence par remercier le professeur **Nourredine Benali-Cherif** pour sa présence, sa disponibilité, sa rigueur, son assistance, sa patience, je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée pendant toute la réalisation de ma thèse et ses précieuses orientations durant toute ma carrière de chercheur. Merci de m'avoir si bien insufflé votre passion à la cristallographie. Sans vous ce travail n'aurait jamais vu le jour. Je ne saurais vous remercier assez.

Une autre personne, qui a participé de près à cette thèse et qui mérite tout le témoignage de ma reconnaissance, Docteur **El-Eulmi Bendeif** à qui je témoigne toute ma gratitude pour son soutien, son encadrement scientifique, son accueil chaleureux au laboratoire CRM2 à Nancy, pour les expériences de diffractions sur monocristaux et pour les judicieux conseils qu'il m'a apportés. C'est avec une extrême gentillesse, qu'il a toujours fait preuve d'une grande disponibilité malgré son emploi du temps très chargé.

Je tiens à remercier aussi Docteur **Karim Bouchouit** pour son aide précieuse, car sans lui je n'aurais jamais pu réaliser les mesures optiques non linéaires.

Au Professeur **Abdecherif Boumaza** qui m'a fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse et accepter sa présidence. Vos connaissances, votre expérience et vos grandes qualités humaines sont pour moi source d'estime et d'enseignement.

Au Professeur **Djelloul Abdelkader**, c'est un honneur pour moi que vous soyez l'un des examinateurs de cette thèse. Je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

Au Professeur **Balegroune Fadila** pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail et pour le temps que vous m'avez accordé pour examiner cette thèse.

J'adresse ma sincère reconnaissance à tous mes enseignants durant ma carrière universitaire et à qui je dois en partie la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements à la Direction de l'université Abbes Laghrour de Khenchela et celle de la Faculté des Sciences Exactes pour leur professionnalisme et les moyens mis en place pour réussir ce doctorat.

Je tiens aussi à remercier tout le personnel du laboratoire qui m'a permis de passer les années de ma thèse dans un cadre le plus agréable possible.

## Liste des abréviations

1. **PABA/** ( $C_7H_7NO_2$ ) : L'acide para-aminobenzoïque
2. **PABA-P/** ( $C_7H_7NO_2$ ) : Polymorphe de l'acide para-aminobenzoïque.
3. **PABA- $\alpha$ -P1/** ( $C_7H_7NO_2$ ) : Polymorphe de la nouvelle forme  $\alpha$  de L'acide para-aminobenzoïque (notre polymorphe).
4. **PABA- $\alpha$ -P2/** ( $C_7H_7NO_2$ ) : Polymorphe de la forme  $\alpha$  connue de L'acide para-aminobenzoïque<sup>1-2</sup>
5. **PABA- $\beta$ -P2/** ( $C_7H_7NO_2$ ) : Polymorphe de la forme  $\beta$  connue de L'acide para-aminobenzoïque<sup>3-4-5</sup>
6. **L-Asp-Cl-P1/** ( $C_4H_8Cl_1N_1O_4$ ) : Polymorphe de l'acide L-Aspartique hydrochloride connu<sup>6</sup>.
7. **L-Asp-Cl-P2/** ( $C_4H_8Cl_1N_1O_4$ ) : Nouveau polymorphe de l'acide L-Aspartique hydrochloride (notre polymorphe)
8. **L-Arg-Se-H<sub>2</sub>O/** ( $C_6H_{16}N_4O_5Se$ ) : L-Argininium hydrogène sélénite hydraté<sup>7</sup>.
9. **DGSe/** ( $C_4H_{12}N_2O_7Se$ ) : Glycine glycinium hydrogène sélénite<sup>8</sup>.
10. **L-Trp-Se/** ( $C_{11}H_{14}N_2O_5Se$ ) : L-Tryptophanium hydrogène sélénite<sup>9</sup>.
11. **(o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>/** ( $C_7H_9NO_5Se$ ) : l'Acide Ortho Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite (nouveau).
12. **(m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>/** ( $C_7H_9NO_5Se$ ) : l'Acide Meta Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite (nouveau).

13. **(p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>/ (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>Se)** : l'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite (nouveau).
14. **(p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O/ (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>6</sub>Se)** : l'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite Hydraté (nouveau).
15. **ONL** : L'Optique Non Linéaire.
16. **SHG** : Second Harmonic Generation.
17. **THG** : Third Harmonic Generation.

# SOMMAIRE

<b>Introduction Générale.</b>	<b>3</b>
 <b><u>Chapitre I : Le polymorphisme</u></b>	
<b>I. Introduction</b>	<b>9</b>
<b>II. Historique</b>	<b>11</b>
<b>III. Type de polymorphisme</b>	<b>12</b>
<b>IV. Intérêt de l'étude du polymorphisme</b>	<b>14</b>
<b>V. L'acide p-aminobenzoïque et le polymorphisme</b>	<b>14</b>
V. 1. Intérêt et utilisation de la molécule PABA	15
V. 2. Formes connues du polymorphe PABA (PABA- $\alpha$ -P2 et PABA- $\beta$ -P2)	17
V. 2. a. Description des structures du PABA- $\alpha$ -P2 et du PABA- $\beta$ -P2	19
<b>VI. L'acide aspartique et le polymorphisme</b>	<b>23</b>
VI. 1. Intérêt et utilisation de la molécule de l'acide aspartique.	23
VI. 2. Polymorphes de l'acide aspartique hydrochlorure	24
VI. 3. Le choix de l'acide L-aspartique	26
<b>VII. Autres types de polymorphisme (nos polymorphes)</b>	<b>27</b>
<b>VIII. Conclusion.</b>	<b>28</b>

## **Chapitre II : État de l'art des systèmes moléculaires à base de sélénium.**

<b>I. Introduction</b>	<b>30</b>
<b>II. Propriétés chimiques du sélénium</b>	<b>31</b>
<b>III. Acide sélénieux</b>	<b>32</b>
<b>III. 1. Effets sur la santé</b>	<b>32</b>
<b>III. 2. Composés semi organiques à base d'acide sélénieux</b>	<b>33</b>
<b>III. 3. Etude structurale comparative des composés hybrides à base d'acide sélénieux et d'acides aminés déjà reportés sur la CSD</b>	<b>37</b>
<b>III. 3. a. Description de la structure du composé L-Arg-Se-H<sub>2</sub>O</b>	<b>38</b>
<b>III. 3. b. Description de la structure du composé DGSe</b>	<b>39</b>
<b>III. 3. c. Description de la structure du composé L-Trp-Se</b>	<b>40</b>

V. Conclusion	41
---------------	----

## Chapitre III : Méthodes expérimentales

I. Introduction	43
II. Synthèse des nouveaux composés semi-organiques à base d'acide Sélénieux	
II. 1. Synthèse des composés (o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , (m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> et (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	43
II. 1.a. Cristallogenèse du composé (o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	45
II. 1.b. Cristallogenèse du composé (m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	45
II. 2. Synthèse du composé (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	46
II. 2.a. Cristallogenèse du composé (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	47
III. Synthèse des polymorphes	47
III. 1. Synthèse du PABA-α-P1	47
III. 2. Synthèse du polymorphe L-Asp-Cl-P2	48
III. 3. Synthèse du polymorphe L-Asp-Cl-P1	48
IV. Diffraction des rayons x sur monocristal	51
IV. 1. Principe de la diffraction des rayons x	52
IV. 2. Instruments utilisés pour les mesures de diffraction	54
IV. 3. Mesures et réduction de données de diffraction des rayons X	55
IV. 4. Résolution et affinement de la structure cristalline	56
V. Spectroscopie UV-Visible	56
V. 1. Loi de BEER-LAMBERT-	56
V. 2. Principe du spectrophotomètre	57
VI. Propriétés optiques non linéaires	60
VI. 1. Introduction.	60
VI. 2. Généralités sur l'optique non-linéaire.	60
VI. 2. a. La polarisation de la matière.	60
VI. 2. b. L'optique non-linéaire.	60
VI. 3. Technique de la génération d'harmonique	61
VI. 3. a. Génération du Troisième Harmonique	61
VI. 3. b. La Génération du second Harmonique	65
VI. 4. Techniques d'élaboration de couches minces utilisées	69

## Chapitre IV : Structures cristallines des composés polymorphiques.

<b>I. Introduction</b>	74
<b>II. Etude structurale du polymorphe PABA-<math>\alpha</math>-P1</b>	74
<b>II. 1. Données cristallographiques du polymorphe PABA-<math>\alpha</math>-P1</b>	75
<b>II. 2. Description et discussion de la structure du PABA-<math>\alpha</math>-P1</b>	76
<b>II. 3. Les liaisons hydrogènes dans le PABA-<math>\alpha</math>-P1</b>	80
<b>III. Etude structurale des deux polymorphes L-Asp-Cl-P1 et L-Asp-Cl-P2</b>	82
<b>III. 1. Données cristallographiques du composé L-Asp-Cl-P2</b>	83
<b>III. 2. Données cristallographiques du composé L-Asp-Cl-P1</b>	84
<b>III. 3. Discussion des structures des composés L-Asp-Cl-P1 et L-Asp-Cl-P2</b>	85
<b>III. 4. Comparaison des deux structures</b>	92
<b>III. 5. Les liaisons hydrogènes dans le L-Asp-Cl-P2</b>	94
<b>III. 6. Les liaisons hydrogènes dans le L-Asp-Cl-P1</b>	94
<b>IV. Conclusion</b>	96

## Chapitre V: Structures cristallines des complexes hybrides à base de l'acide sélénieux ( $H_2SeO_3$ ).

<b>I. Introduction</b>	99
<b>II. Etude structurale du nouveau complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	99
<b>II. 1. Données cristallographiques du composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	100
<b>II. 2. Description de la structure (o-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	101
<b>II. 2. a. Le cation du complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	101
<b>II. 2. b. L'anion hydrogène sélénite <math>HSeO_3^-</math></b>	104
<b>II. 2. c. Empilement cristallin du composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	105
<b>II. 3. Liaisons hydrogène dans le composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	108
<b>III. Etude structurale du nouveau complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	110
<b>III. 1. Données cristallographiques du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	111
<b>III. 2. Description de la structure (m-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	112
<b>III. 2. a. Le cation du composé (m-AAB)<sup>+</sup>, (<math>HSeO_3</math>)<sup>-</sup></b>	112
<b>III. 2. b. L'anion hydrogène sélénite <math>HSeO_3^-</math></b>	115

III. 2. c. Empilement cristallin du composé (m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	117
III. 3. Liaisons hydrogène dans le complexe (m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	119
IV. Etude structurale du nouveau complexe (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	121
IV. 1. Données cristallographiques du composé (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	122
IV. 2. Description de la structure (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	123
IV. 2. a. Le cation du composé (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	123
IV. 2. b. L'anion hydrogène sélénite HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	126
IV. 2. c. Empilement cristallin du complexe (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	127
IV. 3. Liaisons hydrogène dans le composé (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	129
V. Etude structurale du nouveau complexe (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O	132
V. 1. Données cristallographiques du composé (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O	133
V. 2. Description de la structure (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O	134
V. 2. a. Les deux cations désordonnés du complexe (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O	135
V. 2. b. Les deux anions hydrogènes sélénites non désordonnés	139
V. 2. c. Empilement cristallin du composé (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O	141
V. 3. Liaisons hydrogène dans le composé (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O	142
VI. Conclusion.	144

## Chapitre VI: Corrélations structures-propriétés ONL.

I. Introduction	147
II. Caractérisations spectroscopiques UV-visible	148
II. 1. Comparaison des spectres UV-Vis des cristaux et de leurs solutions mères	148
II. 2. Comparaison des spectres UV-Vis des produits avant et après greffage	149
III. Mesure optique non linéaire (ONL)	150
III. 1. Résultat expérimentaux de la THG.	150
III. 2. Résultat expérimentaux de la GSH.	153
IV- Corrélations structures-propriétés optiques ONL	155
IV. 1. Influence de la symétrie cristalline sur les propriétés ONL.	155
IV. 2. Influence de la structure moléculaire.	156
IV. 3. Influence des interactions intermoléculaires.	158
V. Conclusion.	161
Conclusion générale et perspectives.	163

---

*Introduction générale*

---

**« Les portes de l'avenir sont ouvertes  
à ceux qui savent les pousser »**

**Coluche**

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

En raison des avancées des connaissances dans la compréhension des mécanismes de certaines fonctions organiques ou encore de l'identification de nouvelles potentialités dans le traitement médical, un besoin pressant et continu en nouvelles structures organiques et complexes organo-minéraux à base d'acides aminés, se fait sentir.

La synthèse totale est un art s'inscrivant dans cette demande, puisqu'elle permet à la fois l'accès à des structures biologiquement actives connues, mais également à de nombreux intermédiaires synthétiques de structures originales. C'est pourquoi la synthèse est devenue une science où l'imagination et l'audace sont des qualités indispensables, nous présentons dans cette thèse une nouvelle approche d'obtention de formes polymorphiques inconnues de composés connus.

La chimie organique d'hier s'associe aujourd'hui aux molécules biologiques, aux minéraux et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chaîne supramoléculaire fondée sur des interactions diverses entre molécules et explique leurs propriétés, activités et spécificités.

La combinaison d'entités organiques et inorganiques au sein d'un même composé offre des perspectives remarquables, tant en termes de réactivité chimique que de propriétés physiques, ainsi en associant deux entités organique et minérale, une nouvelle classe de complexes dite « hybrides » est apparue. Dans le domaine des composés hybrides, un pas important a été franchi avec l'apparition de composés hybrides organiques-inorganiques auto organisés par la liaison hydrogène<sup>10</sup>. Une partie de ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre, puisqu'elle consiste à préparer de nouvelles familles d'organosélénies à base de l'acide aminobenzoïque, dans ses formes ortho, méta et para.

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à la préparation de matériaux hybrides organique-inorganique<sup>11-12</sup>. La grande variété de structures organiques associées à différents types de charges minérales (particules de silice, argiles, différents oxydes métalliques,...) a permis de préparer de nombreux matériaux pour différents domaines d'applications : l'optique, les adhésifs, la modification de surface, les membranes etc. L'objectif d'une telle association est de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition et la microstructure de ces matériaux.

Ce travail s'inscrit aussi dans la synthèse de structures d'apparence simples mais totalement inconnues (complexes) et imprévues (polymorphes), aux activités biologiques prometteuses.

Nous avons remarqué que la mise au point de synthèses originales pour l'obtention de ces composés ne pouvait être une simple extrapolation de modes opératoires classiques et la détermination de leurs propriétés physicochimiques pourrait ouvrir la voie à de multiples études, surtout que nous avons réussi à préparer une série de polymorphes (clones) et cet axe présente des perspectives certaines pour nos travaux d'avenir.

En plus de la synthèse, la caractérisation par diffraction des rayons x, UV-visible et infrarouge, nous avons aussi déterminé les propriétés physiques (optique non linéaire ONL) de trois composés.

Cette étude optique s'inscrit dans le cadre des composés hybrides utilisés dans les premiers lasers, et cela à partir de 1960, ce qui a valorisé et développé l'optique non linéaire (ONL). Cette technique optique joue aujourd'hui un rôle primordial dans le développement des techniques lasers et ouvre de nombreuses perspectives dans l'étude des mécanismes gouvernant l'interaction lumière-matière. L'étude des effets non linéaires, intéressante pour son potentiel d'applications, permet d'approfondir la caractérisation de nouveaux matériaux possédant de fortes propriétés ONL.

Une partie de cette thèse concerne l'étude des propriétés ONL de trois nouveaux composés hybrides à base d'acide sélénieux. Leur synthèse a été réalisée sous forme de cristaux au laboratoire (LASPI<sup>2</sup>A) de l'université Abbes

Laghrour-Khenchela. Ces composés ont ensuite été caractérisés optiquement (sous forme de couches minces déposées sur un substrat de verre) à l'aide de lasers pulsés fonctionnant en régime picoseconde à Angers.

Ce manuscrit débute dans le premier chapitre par la présentation, de quelques généralités décrivant le polymorphisme et ses types, tout en mettant l'accent sur son importance et ses domaines d'applications. Aussi une étude détaillée des polymorphes PABA et des polymorphes de l'acide aspartique reportés dans la CSD sera décrite dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre consiste en une étude bibliographique sur le sélénium et les dérivés organoséléniés, qui sont devenus récemment la cible d'un grand intérêt de la part des chimistes et des biologistes. Nous présentons aussi quelques généralités sur les dérivés du sélénium et de manière non exhaustive les principales voies d'accès à ces composés avec une sélection d'exemples représentatifs de la littérature décrivant la chimie du sélénium et ses dérivés.

Dans le troisième chapitre on présente des méthodes de synthèse de sept nouveaux composés objet de cette thèse (les composés polymorphiques et les complexes hybrides semi-organiques). Nous exposons les techniques expérimentales utilisées pour le contrôle de la synthèse ainsi que la caractérisation des matériaux étudiés. On introduit aussi dans ce chapitre quelques généralités sur les méthodes de mesure de la susceptibilité optique non linéaire du deuxième et troisième ordre nécessaires à la compréhension de l'étude ONL contenue dans cette thèse, ainsi que la description des montages expérimentaux utilisés pour les mesures optiques. Nous détaillons également la technique d'élaboration des couches minces utilisées.

Dans le quatrième chapitre nous décrivons les structures cristallines de deux nouveaux composés (PABA- $\alpha$ -P1 et L-Asp-Cl-P1) présentant un polymorphisme d'empilement et un polymorphisme de conformation.

Le cinquième chapitre de cette thèse est consacré à l'étude de quatre nouveaux complexes hybrides à base d'acide sélénieux ( $H_2SeO_3$ ) et d'acides aminés ( $C_7H_7NO_2$ ), nous présentons pour chacun des composés les études

structurales obtenues à partir des données expérimentales de diffraction des rayons X sur monocristaux synthétisés à l'université Abbes Laghrour Khenchela et enregistrés au laboratoire CRM2 de Nancy (France), Londres (UK) et Marseille (France).

Le chapitre VI de cette thèse est dédié à la corrélation structures-propriétés des trois complexes hybrides. Nous rapportons dans ce chapitre les caractérisations spectroscopiques UV-Visible ainsi que les résultats expérimentaux des mesures optiques non linéaire du deuxième et troisième harmonique.

Nous clôturons cette thèse par une conclusion générale rassemblant le bilan des travaux présentés ainsi que les différentes perspectives.

---

# *CHAPITRE I*

## *Le polymorphisme*

---

**« Dans la nature, tout a toujours une raison.  
Si tu comprends cette raison, tu n'as  
plus besoin de l'expérience. »**

**I. Introduction.**

Si la biologie, la chimie et la cristallographie nous ont révélé au cours de ces derniers siècles, et particulièrement celui qui vient de s'achever, l'infinie diversité des formes vivantes, pourtant toutes issues d'un nombre limité d'atomes, la physique et la chimie ne sont pas en reste. Elles nous ont révélé d'autres poupées russes incluses dans celles représentant le monde vivant et concernant les atomes, les ions et les molécules.

Un spectaculaire exemple, souvent cité, décrivant à merveille comment une entité (relativement simple) peut à l'état solide cristalliser suivant des organisations spatiales différentes, est celui du carbone. Rappelons en effet que, suivant la façon dont les atomes sont distribués, il peut donner naissance au diamant qui est la forme la plus rare du carbone à l'état libre ou au graphite qui est la forme la plus courante du carbone à l'état libre (figure 01).



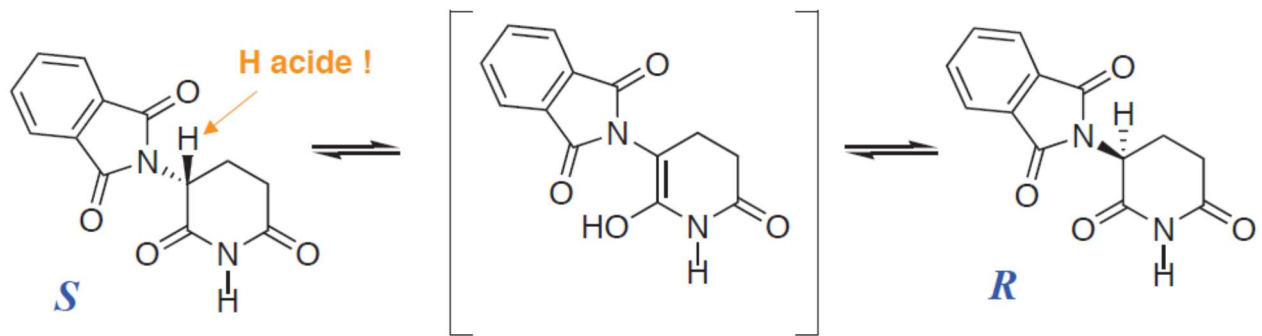
**Figure 01.** Les états du carbone.

Il est à peine utile de souligner combien les propriétés physico-chimiques de ces deux entités sont très différentes, et ce simplement parce qu'un même atome est spatialement distribué différemment à l'état solide.

Dans la plupart des cas, les différentes formes cristallines obtenues pour une même molécule auront des propriétés physiques et chimiques plus ou moins différentes.

Des centaines de cas sont rapportés en pharmacologie où d'infimes différences structurales comme les formes énantiomériques qui présentent des

propriétés différentes voire antagonistes et cette ignorance a causé beaucoup d'erreurs, comme l'exemple des thalidomides (figure 02).



**Figure 02.** Formes R (toxique) et S (médicament) du thalidomide.

Le thalidomide a été commercialisé pour la première fois dans les années 60 sous la forme racémique (R et S) en tant que médicament sédatif-hypnotisant pour les femmes à grossesse douloureuse. Des années après sa commercialisation il a été remarqué que les femmes qui se sont soignées avec cette molécule ont eu des enfants présentant des malformations. La recherche scientifique sur les structures cristallines de cette molécule a montré que seul l'énantiomère S est un sédatif, l'énantiomère R est un tératogène causant des malformations chez le nourrisson.

## II. Historique

Qu'il fut difficile, d'admettre la réalité du polymorphisme;

La notion de polymorphisme a été introduite pour la première fois par Martin Heinrich Klaproth en 1788 à propos du  $\text{CaCO}_3$  qui est la formule brute de trois polymorphes du carbonate de calcium:



1. l'aragonite (orthorhombique); polymorphe de haute température et haute pression.
2. la calcite (rhomboédrique) ; polymorphe stable en conditions ambiantes.
1. la vaterite (hexagonale) ; polymorphe rare.



**Figure 03.** Les trois formes polymorphiques du  $\text{CaCO}_3$ .

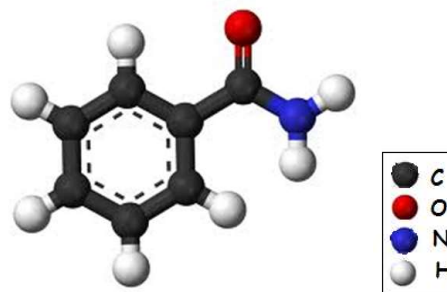
Mais d'un point de vue cristallographique la première définition du polymorphisme est créditée à Mitscherlich (1822), qui identifia différentes structures cristallographiques des sels d'arsenate, de phosphate et de soufre.



Le premier exemple de polymorphisme d'un composé organique fut découvert en 1832 par Friedrich Wöhler

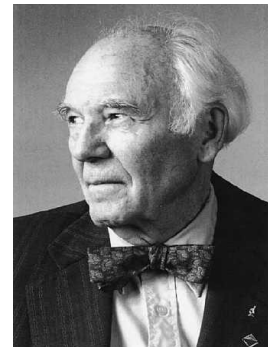
et Justus Von Liebig de leurs travaux sur la

benzamide, 175 années plus tard, la structure cristalline de ce polymorphe historique a pu être enfin résolue<sup>13</sup>.



**Figure 04.** La structure moléculaire de la Benzamide.

Mais ce n'est qu'en 1965, qu'une définition rigoureuse du polymorphisme fut donnée par McCrone qui définit le polymorphisme comme « la possibilité qu'ont les molécules d'exister sous au moins deux structures cristallines distinctes »<sup>14</sup>



Ce n'est pas toujours facile d'obtenir un polymorphe particulier sous des conditions contrôlées et reproductibles. Des difficultés majeures se présentent quant on veut obtenir des cristaux d'une forme particulière connue ou à reproduire les résultats d'autres chercheurs. En effet, il existe des cas où il était difficile d'obtenir une forme d'un polymorphe connue même si cela avait déjà été obtenu régulièrement sur de longues périodes.

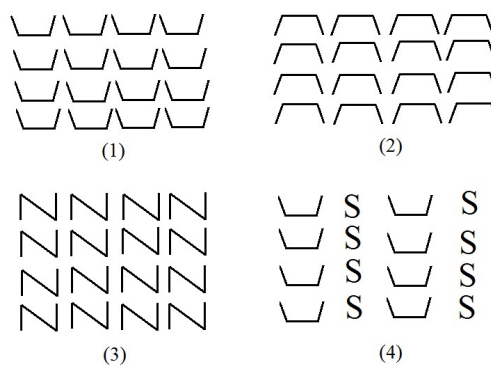
Nous avons nous-mêmes vécu, durant les années de préparation de cette première thèse sur le polymorphisme à l'université de Khenchela, la frustration de ne pas être capable de reproduire un résultat expérimental qui a été sans aucun doute obtenu plus tôt.

### III. Types de polymorphisme.

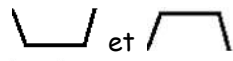

Un grand nombre de substances solides peuvent apparaître sous différentes phases en fonction d'une multitude de conditions physico-chimiques et la nature du milieu de croissance. Parmi ces phases on peut avoir des polymorphes, des solvates, des solides microcristallins et des amorphes. Notre travail est axé sur le polymorphisme, où chaque variété polymorphique a la même composition chimique moléculaire mais présente des différences dans l'arrangement spatial des constituants cristallins, dû essentiellement à des interactions intra et inter moléculaires, et des changements conformationnels autour de liaisons ayant certain degrés de liberté.

Si une molécule incorpore dans sa maille cristalline des molécules de solvants (Solvates) ou d'eau (Hydrate) en quantité discrète (stœchiométrique), on dit qu'elle présente un pseudo-polymorphisme.  $H_2O$

Le terme polymorphisme peut être également étendu pour inclure les polymorphes de conformation dans lesquels les molécules peuvent adopter différentes conformations, ou le polymorphisme-empilement « *packing polymorphism* » qui apparaît en raison de l'arrangement différent des molécules dans le réseau tridimensionnel (figure 05).



**Figure 05.** Les différents types de polymorphisme d'une molécule à trois branches.

 et  : même molécule organique d'empilement différent.

 : même molécule organique de conformation différente.

**S** : molécule de solvant.

Les formes 1 et 2 diffèrent par l'empilement (**packing polymorphism**).

Les formes 1 et 3 diffèrent par la conformation (**polymorphisme de conformation**).

Les formes 1 et 4 diffèrent par la présence du solvant (**pseudo-polymorphisme**).

De nombreux composés sont connus de cristalliser sous des formes polymorphiques différentes. Dans les domaines de la chimie inorganique et de la chimie minérale ils ont parfois des noms différents, par exemple :

1. ZnS, wurtzite, blende et sphalérite.
2. CaCO<sub>3</sub>, calcite, aragonite et vatérite.
3. TiO<sub>2</sub>, rutile, brookite et anatase.

Mais en général les différentes formes polymorphiques sont notées par des lettres (A, B, C, α, β, γ, etc), ou par des chiffres romains (I, II, III, etc).

#### **IV. Intérêt de l'étude du polymorphisme.**

Le polymorphisme a une importance critique dans le développement d'un produit cristallisé. En effet, bien que la composition chimique soit la même, le changement de structure cristalline d'un matériau a pour conséquence inhérente le changement de certaines de ses propriétés physiques (densité, dureté, point de fusion, solubilité, stabilité thermique, ...) et d'affecter son utilisation<sup>15-16-17-18</sup>. En général, les propriétés physiques d'une seule de ces formes cristallographiques répondent aux spécifications requises pour l'application finale.

L'intérêt de l'étude du polymorphisme tant au niveau scientifique qu'au niveau industriel est illustré par la progression du nombre de travaux publiés : en 1987 on dénombre 1500 structures polymorphiques recensées, alors qu'au 1<sup>er</sup> juin 2003 on en répertorie 9384 ce qui représentait environ 3% de tous les produits chimiques classés dans la base de données cristallographiques de Cambridge<sup>19</sup>. Le polymorphisme génère des applications potentiellement très intéressantes du point de vue technique et économique car ces études concernent pratiquement

tous les secteurs d'activité en passant du domaine des matériaux énergétiques au milieu médical<sup>20-21</sup>. Dans le domaine pharmaceutique, l'expérience montre que le polymorphisme concerne plus de 80% des molécules d'intérêt pharmaceutique. Leurs différences de propriétés physicochimiques peuvent alors avoir des conséquences très importantes sur la stabilité, et sur la biodisponibilité (activité/toxicité) d'un principe actif<sup>22</sup>.

De nombreux acides aminés présentent un polymorphisme riche tel que l'acide para-aminobenzoïque (PABA) et l'acide L-Aspartique qui sont le sujet de ce chapitre.

### V. L'acide p-aminobenzoïque et le polymorphisme.

L'acide 4-aminobenzoïque ou acide para-aminobenzoïque ou encore PABA est un composé organique de formule  $H_2N-C_6H_4-CO_2H$ . Il consiste en un noyau benzénique, substitué par un acide carboxylique et une amine en position 4 (ou para) (figure 06).

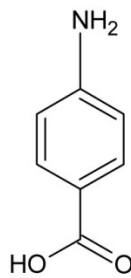


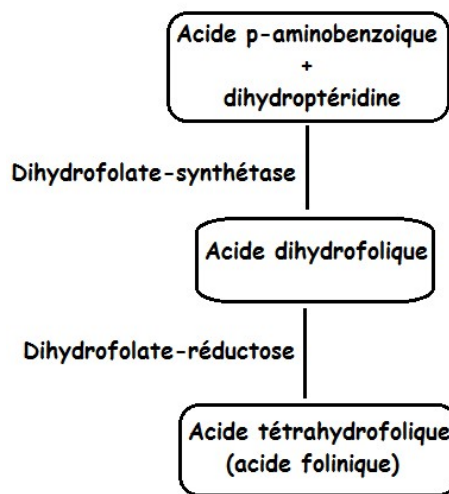
Figure 06. Molécule de l'acide p-aminobenzoïque.

#### V. 1. Intérêt et utilisation de la molécule PABA.

Les acides aminés ont suscité un grand intérêt en raison de leur utilisation dans la conception des médicaments basés sur la liaison hydrogène et des interactions intermoléculaires. Beaucoup d'entre eux sont connus pour cristalliser sous des formes polymorphiques tels que la glutamine, l'asparagine, l'acide aspartique<sup>23-24-25-26</sup> et l'acide para-aminobenzoïque<sup>27-28-29</sup>.

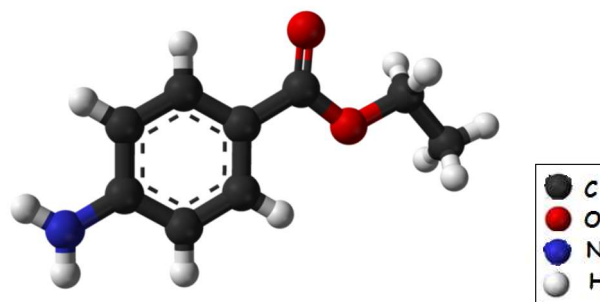
PABA est une molécule biologique essentielle présente dans la chimie de la vie, agissant comme cofacteur bactérien dans la synthèse de l'acide folique, indispensable à la division et à la régénération des cellules et précurseur du THF (acide tétrahydrofolique ou acide folinique) (Schéma 01<sup>30</sup>) qui intervient à son

tour dans la synthèse des bases puriques et pyrimidiques constituant de l'ADN et l'ARN<sup>31</sup>.



**Schéma 01.** Cofacteurs nécessaires à la synthèse des purines, de la thymidine et de quelques acides aminés.

PABA est également une matière première dans la synthèse des esters, des sels, des colorants azoïques et de nombreux autres composés organiques. Il est utilisé en médecine pour la préparation d'anesthésies locales ; le chlorhydrate de benzocaïne est couramment utilisé en tant qu'anesthésique local dans des produits tels que les pastilles contre la toux, les vaporisateurs et les préparations contre les hémorroïdes<sup>32</sup>. La benzocaïne (figure 07) est aussi utilisée comme anesthésique topique et local en médecine vétérinaire<sup>33</sup>. PABA est aussi utilisé principalement dans la fabrication de produits pharmaceutiques, de parfums, de colorants et d'autres additifs.



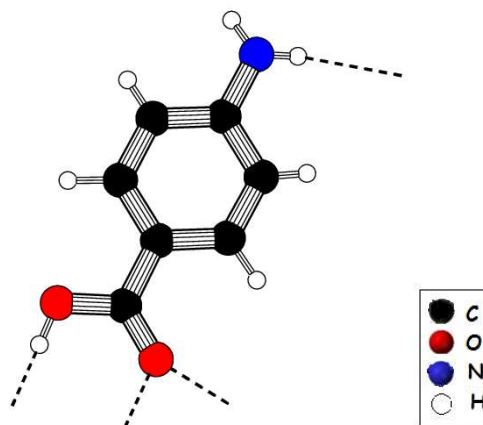
**Figure 07.** Structure de la benzocaïne.

Il est aussi un facteur de croissance pour les différents micro-organismes. Sa présence permet aux organismes de synthétiser la molécule complexe de la

vitamine Bc (ou vitamine B9) **34**. Il est également disponible en tant que supplément de santé (vitamine B10) en raison de son activité anti-oxydante**35-36**.

C'est une molécule qui est présente dans les écrans solaires et est aussi utilisée dans de nombreuses crèmes anti solaires qui protègent la peau contre les coups de soleil, ces crèmes peuvent contenir de 2 à 10 % de PABA**37-38**et cela est en raison de sa forte absorbance dans la région des UVB (280 à 320 nm) **39-40**. Les troubles fibrotiques de la peau peuvent également être traités avec PABA**41**.

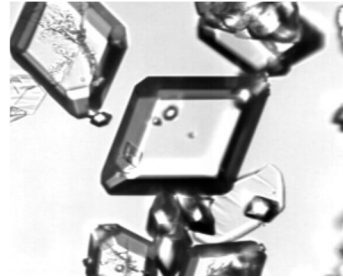
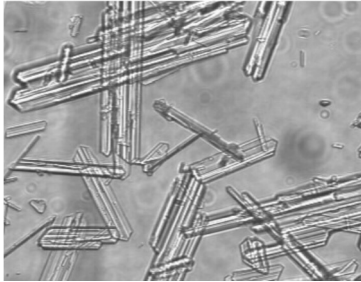
PABA a été choisi comme une substance modèle étant donné que la molécule possède deux groupes fonctionnels différents comme c'est le cas dans de nombreuses molécules médicamenteuses ; un substituant  $\text{NH}_2$  et un groupe  $\text{COOH}$  qui sont à la fois donneurs et accepteurs d'électrons. Cette molécule forme des liaisons hydrogènes avec son environnement (donneurs et accepteur de protons (figure 08)), elle s'est avérée être un réactif polyvalent pour l'extension de la structure par des associations quasi-linéaires de liaisons hydrogène.



**Figure 08.** L'acide p-aminobenzoïque et les liaisons hydrogènes formées avec son environnement.

## V. 2. Formes connues du polymorphe PABA (PABA- $\alpha$ -P2 et PABA- $\beta$ -P2).

A ce jour on connaît PABA qui cristallise sous deux formes polymorphiques différentes ; le polymorphe  $\alpha$  qui est la forme disponible dans le commerce et se présente sous forme de longues aiguilles, et le polymorphe  $\beta$  de forme prismatique<sup>4</sup> (figure 09). Les cristaux de forme  $\beta$  ont généralement besoin de plus de temps (plusieurs heures et parfois plusieurs jours) pour croître tandis que les aiguilles  $\alpha$  apparaissent plus rapidement.



1. (b)

**Figure 0942.** (a) Cristaux du PABA- $\alpha$ -P2 en forme d'aiguilles incolore.  
(b) Cristaux du PABA- $\beta$ -P2 en forme de prisme incolore.

La structure cristalline du polymorphe PABA a été déterminée à plusieurs reprises par Alleaume<sup>3</sup>, Killean et al<sup>43</sup>, en suite par Lai & Marsh<sup>1</sup>. L'analyse structurale du PABA- $\alpha$ -P2 et PABA- $\beta$ -P2 a été récemment réétudiée par divers groupes de chercheurs.<sup>2-4-5</sup>, ce qui révèle la difficulté de l'étude de cette molécule et les différentes facettes qu'elle présente à l'état solide.

A ce jour quatre polymorphes de PABA sont connus et rapportés dans la littérature, ils cristallisent tous dans des groupes d'espace centrosymétrique et seul le nouveau polymorphe, le PABA- $\alpha$ -P1 (notre polymorphe) cristallise dans un groupe d'espace non-centrosymétrique (tableau 01).

**Tableau 01.** Données cristallographiques du PABA- $\alpha$ -P1 et de ceux déposés dans la CSD (Version 1.16, 2013<sup>19</sup>).

PABA- $\alpha$ -P1	PABA- $\beta$ -P2 <sup>43</sup>	PABA- $\alpha$ -P2 <sup>43</sup>	PABA- $\beta$ -P2 <sup>3-4-5</sup>	PABA- $\alpha$ -P2 <sup>1-2</sup>
(notre polymorphe)				

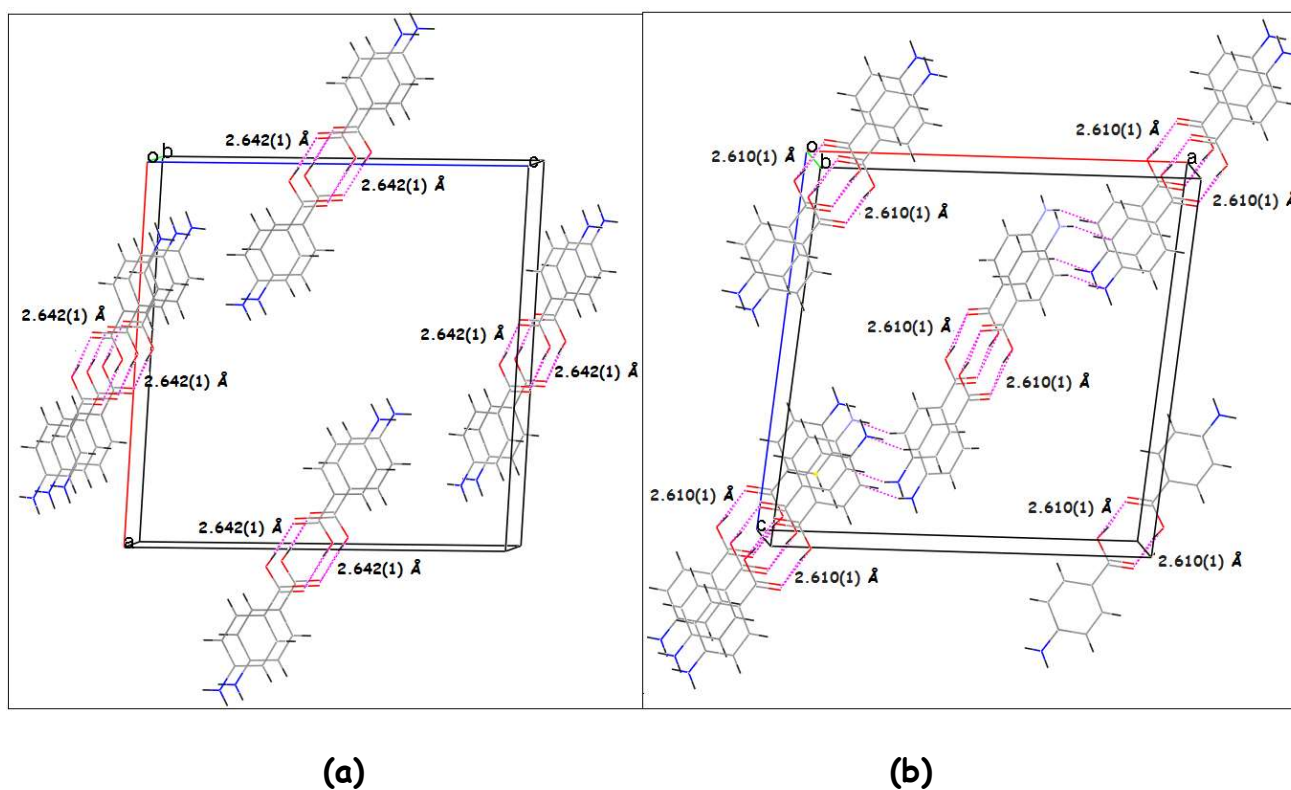
$C_7H_7N_1O_2$	$C_7H_7N_1O_2$	$C_7H_7N_1O_2$	$C_7H_7N_1O_2$	$C_7H_7N_1O_2$
Aiguilles incolores	Prismes incolores	Aiguilles incolores	Prismes incolores	Aiguilles incolores
la forme $\alpha$	la forme $\beta$	la forme $\alpha$	la forme $\beta$	la forme $\alpha$
$a = 26,9945(8) \text{ \AA}$	$a = 20,680 \text{ \AA}$	$a = 25,500 \text{ \AA}$	$a = 6.2782 (3) \text{ \AA}$	$a = 18,551(2) \text{ \AA}$
$b = 3,7322(3) \text{ \AA}$	$b = 43,880 \text{ \AA}$	$b = 27,160 \text{ \AA}$	$b = 8.5831 (4) \text{ \AA}$	$b = 3,860(10) \text{ \AA}$
$c = 12,6731(8) \text{ \AA}$	$c = 12,000 \text{ \AA}$	$c = 3,850 \text{ \AA}$	$c = 12.3649(6) \text{ \AA}$	$c = 18,642(3) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
$\beta = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 100.133 (2)^\circ$	$\beta = 93,56(2)^\circ$
$\sigma = 90^\circ$	$\sigma = 90^\circ$	$\sigma = 90^\circ$	$\sigma = 90^\circ$	$\sigma = 90^\circ$
$V = 1276,80(14) \text{ \AA}^3$	$V = 10889,261 \text{ \AA}^3$	$V = 2666,433 \text{ \AA}^3$	$V = 655,91 (5) \text{ \AA}^3$	$V = 1332,319 \text{ \AA}^3$
<b>P n a 21</b>	<b>mmm</b>	<b>mmm</b>	<b>P2<sub>1</sub>/n</b>	<b>P2<sub>1</sub>/c</b>
Non-centrosymétrique	Centrosymétrique	Centrosymétrique	Centrosymétrique	Centrosymétrique

## V. 2. a. Description des structures du PABA- $\alpha$ -P2 et du PABA- $\beta$ -P2.

## V. 2. a. 1. Le PABA- $\alpha$ -P2<sup>1-2</sup>.

### Description de la structure.

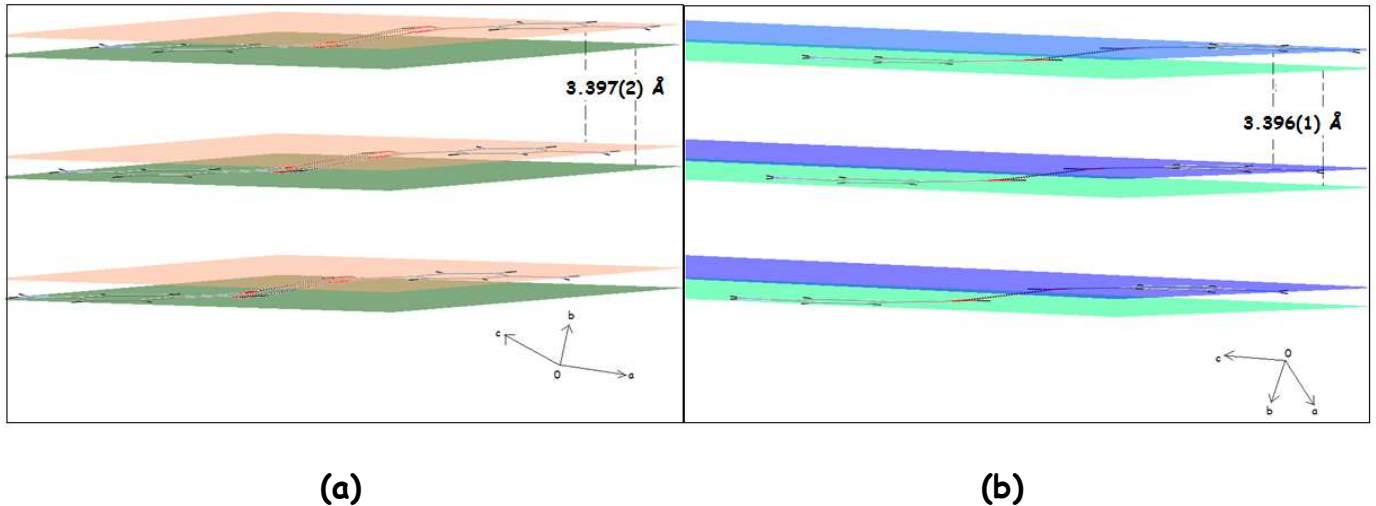
Dans le PABA- $\alpha$ -P2, l'unité asymétrique contient deux molécules distinctes de PABA (l'angle entre ces deux molécules est de  $38,70(4)^\circ$ ), chacune de ces molécules présente une géométrie plane avec deux groupements acides et amines légèrement décollés du plan moyen du cycle aromatique et penchés dans le même sens. Ces molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes de type O-H...O pour former des dimères, et dont la longueur de liaison varie d'un dimère à l'autre,  $2,610(1) \text{ \AA}$  pour les dimères formés par les molécules B et qui se forment le long de la direction  $[101]$ , et  $2,642(1) \text{ \AA}$  pour les dimères formés par les molécules A et qui se forment le long de la direction  $[101]$ . Tous ces dimères se forment autour du centre de symétrie (figure 10).



**Figure 10.** (a) Dimères formés par les molécules A suivant  $[100]$  et longueur de la liaison O-H...O.

(b) Dimères formés par les molécules B suivant  $[101]$  et longueur de la liaison O-H...O.

Les dimères formés par les deux types de molécules **A** et **B** ne forment pas une géométrie plane mais une forme de chaise avec deux plans parallèles. La distance entre deux plans d'une couche formée par des dimères des molécules **A** et **B** est de 3,396(1) Å pour les dimères qui se forment suivant [101], et est de 3,397(2) Å pour les dimères qui se forment suivant [100] (figure 11).



**Figure 11.** (a) Distance inter-couches dimériques suivant [100].

(b) Distance inter-couches dimériques suivant [101].

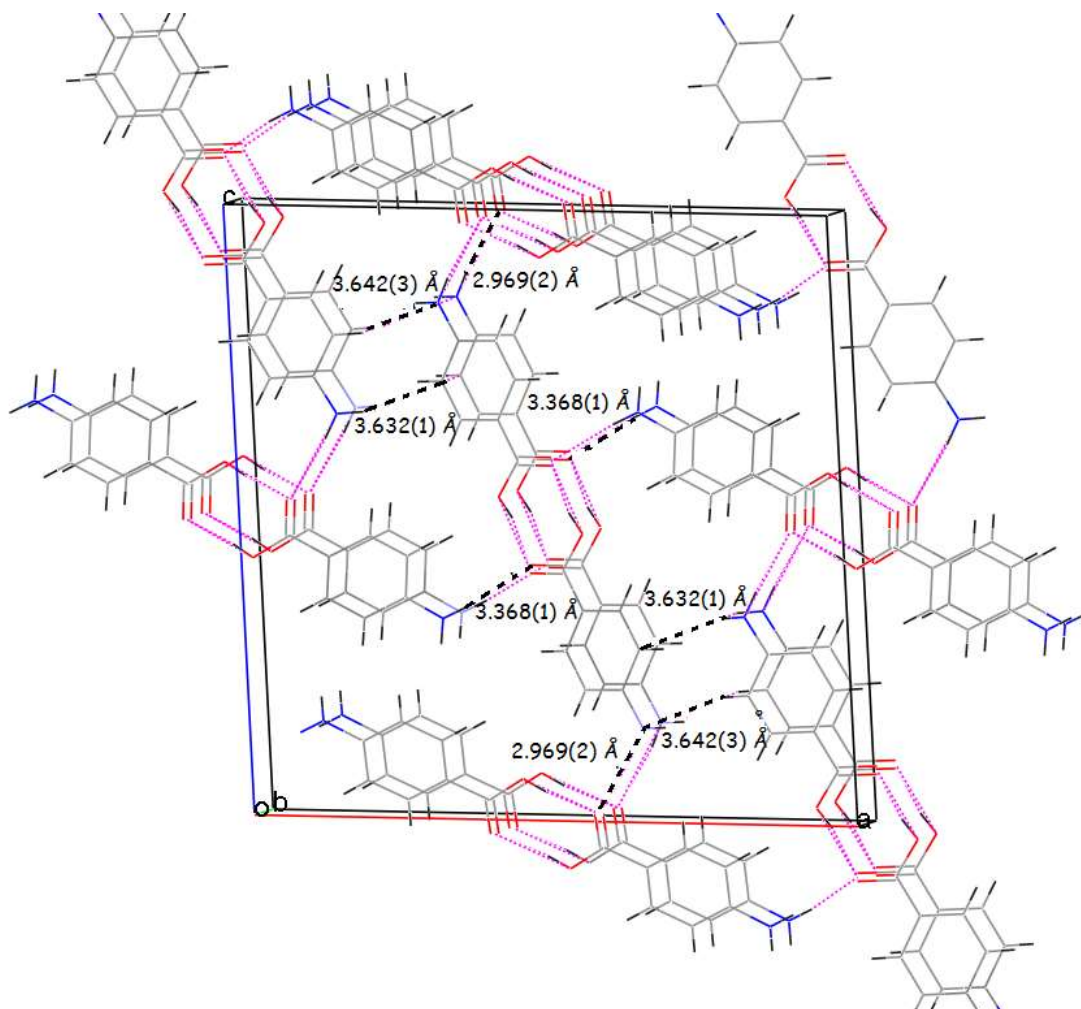
### Packing du PABA- $\alpha$ -P2.

Chaque molécule PABA d'un dimère est liée avec trois autres dimères :

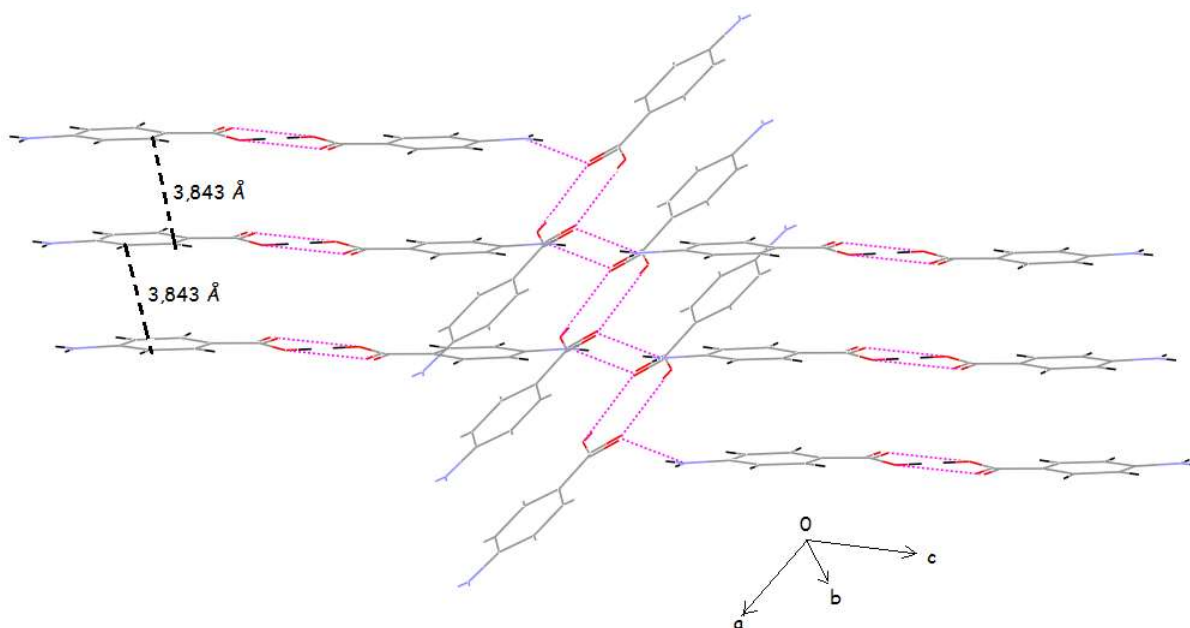
2. suivant la direction [010], avec un premier dimère par une liaison hydrogène de type N-H...O (3,368(1) Å)
3. suivant la direction [100], avec un second dimère par deux liaisons hydrogène de type N-H...C (3,632(1) Å et 3,642(3) Å)
4. et suivant la direction [001], avec un troisième dimère par une liaison hydrogène de type N-H...O (2,969(2) Å).

Ces interactions assurent la cohésion du cristal et modélisent la structure tridimensionnelle du PABA- $\alpha$ -P2 (figure 12).

Ces molécules jumelles forment des couches de dimères le long de l'axe b qui ne sont pas liées entre elles par des liaisons  $\pi$  contrairement au PABA- $\alpha$ -P1 où on note la présence de ces liaisons  $\pi$  entre les couches (figure 13).



**Figure 12.** Packing et structure tridimensionnelle du PABA- $\alpha$ -P2.

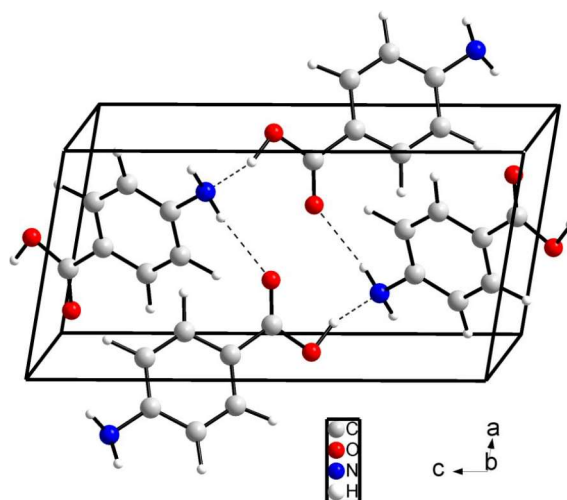


**Figure 13.** Absence des liaisons  $\pi$  entre les couche du PABA- $\alpha$ -P2.  
 V. 2. a. 1. Le PABA- $\beta$ -P2<sup>3-4-5</sup>.

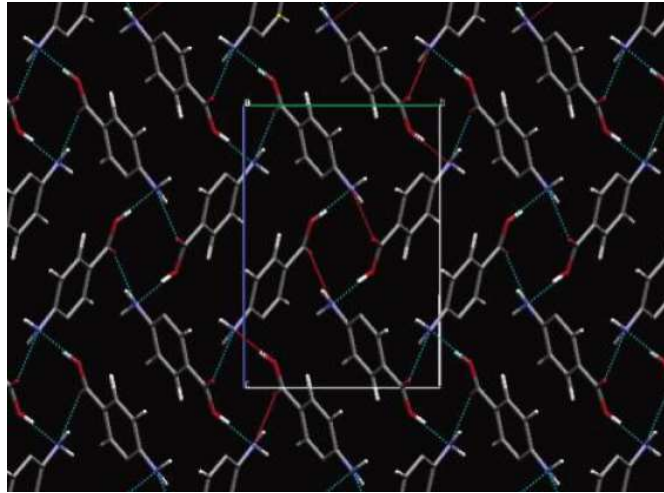
**Description de la structure.**

Dans le PABA- $\beta$ -P2, l'unité asymétrique contient une seule molécule PABA.

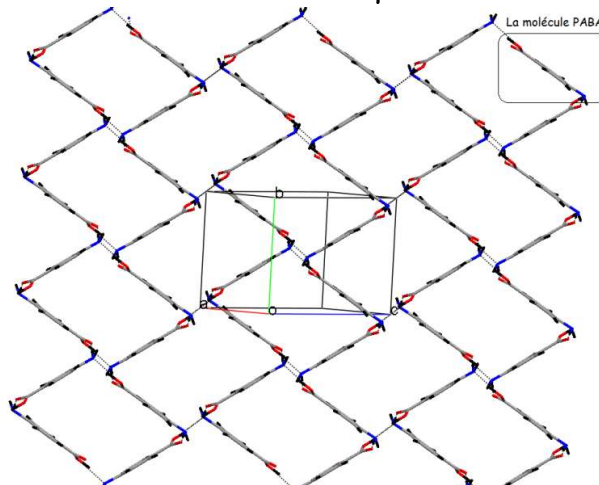
Chaque molécule est liée avec quatre autres molécules via des liaisons hydrogène, deux de type O-H...N (2,754(2) Å) suivant la direction [011], et deux de type N-H...O (3,045(2) Å) suivant la direction [010] (figures 14 et 15) .Ces interactions donnent naissance à des chaines de PABA en forme de zigzag tout au long de l'axe b (figure 16).



**Figure 14.** Empilement du PABA- $\beta$ -P2 montrant la maille élémentaire et les interactions de type O-H...N et N-H...O.



**Figure 15.** Réseau tridimensionnel formé par les liaisons hydrogène dans le PABA- $\beta$ -P2.



**Figure 16.** Chaines en forme de zigzags formées par les molécules PABA dans le PABA- $\beta$ -P2.

## VI. L'acide aspartique et le polymorphisme.

L'acide aspartique ( $C_4H_7NO_4$ ) est un acide carboxylique (figure 17), et l'un des 22 acides aminés codés génétiquement, il contribue à la synthèse et à la formation des protéines. Il est le plus acide d'entre eux ( $pH_i = 2,77$ ) et

appartient par ailleurs à la catégorie des acides aminés non essentiels, c'est-à-dire, synthétisé naturellement par l'organisme.

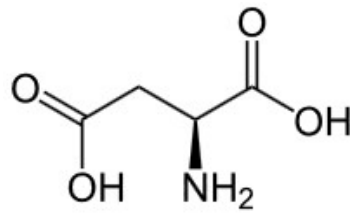


Figure 17. L'acide L-Aspartique.

## VI. 1. Intérêt et utilisation de l'acide aspartique.

Un acide aminé est une molécule qui, combinée à d'autres, forme les protéines qui jouent un rôle fondamental dans la formation et le développement des muscles. Les acides aminés sont aussi des molécules qui servent de carburant, favorisant la croissance musculaire et la récupération après l'effort.

L'acide aspartique est un acide aminé non essentiel, fabriqué par le corps humain, c'est un neuromédiateur dont la synthèse chute fortement chez les sujets consommant régulièrement les drogues. Il est largement présent dans les protéines, issues du cycle de l'urée [44-45](#), il agit sur le cerveau et améliore l'endurance. Il participe à la formation des anticorps et des cellules de l'immunité [46](#). Il intervient également dans la glycogénèse, processus permettant d'apporter l'énergie aux cellules de l'organisme [45](#).

Cet acide aminé participe à la synthèse de l'ADN, de l'ARN, des immunoglobulines et des anticorps, c'est donc un atout pour se défendre contre virus, parasites et infections. Il augmente aussi la résistance à la fatigue, et élimine les toxines de la circulation sanguine. Une carence en acide aspartique peut provoquer dépression et fatigue chronique.

L'acide aspartique est un édulcorant au goût de sucre. Il contribue à réduire les effets secondaires dans le sevrage de stupéfiants. Il favorise l'élimination de l'ammoniaque en excès. C'est un excellent agent de chélation (désintoxication). Il est recommandé d'en consommer entre 0,5 et 2 g par jour.

L'acide aspartique a connu une utilisation étendue dans la médecine cardiopathique. Les sels de potassium, de magnésium ou de calcium de l'acide aspartique sont également

largement utilisés comme supplément de la nutrition minérale. Ainsi, le contrôle du polymorphisme d'agents pharmaceutiques organiques-inorganiques à base de sels potentiels de l'acide aspartique est donc essentiel pour le développement pharmaceutique futur.

## VI. 2. Polymorphes de l'acide aspartique hydrochlorure.

Jusqu'à présent seulement trois structures de l'acide aspartique hydrochlorure ont été publiées dans la Cambridge Structural Database (CSD, Version 1.16, 2013<sup>19</sup>). Dans leur étude préliminaire en cristallographie sur certains  $\alpha$ -acides aminés, Dawson et Mathieson<sup>47</sup> ont rapporté les paramètres de maille de l'acide DL-Aspartique hydrochlorure hémi-hydraté. Plus tard Dawson<sup>48</sup> a rapporté la structure cristalline de la forme anhydre (l'acide DL-Aspartique hydrochlorure). Les deux formes cristallisent dans le système monoclinique : la forme hydratée appartient au groupe d'espace  $P2_1/c$ , tandis que la forme anhydre est décrite dans le  $P2_1/a$ . Récemment, Chapman & Bryce<sup>6</sup> ont étudié un nouveau polymorphe de l'acide L-Aspartique hydrochlorure, cette nouvelle forme polymorphique cristallise dans le groupe d'espace triclinique  $P1$ , ce qui est relativement rare pour les composés à base d'acides aminés (tableau 02).

**Tableau 02.** Données cristallographiques des structures de l'acide aspartique hydrochlorure déposés dans la CSD (Version 1.16, 2013<sup>19</sup>).

Acide DL-Aspartique hydrochlorure hémi-hydraté (1951)	Acide DL-Aspartique hydrochlorure (1977)	Acide L-Aspartique hydrochlorure <sup>6</sup> (2007)	Acide L-Aspartique hydrochlorure (Notre polymorphe) (2014)

$C_4H_8NO_4^+, Cl^-, 0,5(H_2O)$	$C_4H_8NO_4^+, Cl^-$	$C_4H_8NO_4^+, Cl^-$	$C_4H_8NO_4^+, Cl^-$
$a = 11,810 \text{ \AA}$			
$b = 6,420 \text{ \AA}$	$a = 11,144 \text{ \AA}$	$a = 5,612(2) \text{ \AA}$	$a = 9,7082 (2) \text{ \AA}$
$c = 9,950 \text{ \AA}$	$b = 6,314 \text{ \AA}$	$b = 5,647(2) \text{ \AA}$	$b = 8,9123 (2) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$c = 11,248 \text{ \AA}$	$c = 6,169(2) \text{ \AA}$	$c = 8,4820 (2) \text{ \AA}$
$\beta = 106,87^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 114,22^\circ$	
$\sigma = 90^\circ$	$\beta = 120,20(2)^\circ$	$\beta = 97,87^\circ$	
	$\sigma = 90^\circ$	$\sigma = 95,71^\circ$	
$V = 721,945 \text{ \AA}^3$			
	$V = 684,026 \text{ \AA}^3$	$V = 173,972 \text{ \AA}^3$	$V = 733,88 (3) \text{ \AA}^3$
$Z = 4$			
	$Z = 4$	$Z = 1$	$Z = 4$
Monoclinique, $P2_1/c$	Monoclinique, $P2_1/a$	Triclinique, $P1$	Orthorhombique, $P2_12_12$
Structure	Structure	Structure	Structure
centrosymétrique	centrosymétrique	non-centrosymétrique	non-centrosymétrique

Nous relevons que durant plus d'un demi siècle seuls trois polymorphes ont été découverts, en 1951, 1977 et 2007 (tableau 02). En 2014 nous avons enfin été en mesure de développer une méthode et identifier dans la même réaction les monocristaux de deux polymorphes différents de l'acide L-Aspartique hydrochlorure. L'étude structurale de ces monocristaux révèle que le premier polymorphe (L-Asp-Cl-P1) présente les mêmes propriétés structurales que celui rapporté en 2007 par Chapman & Bryce<sup>6</sup>, mais le second (L-Asp-Cl-P2) est un nouveau polymorphe non-centrosymétrique de l'acide L-Aspartique hydrochlorure, inconnu à ce jour.

Le polymorphe connu adopte une symétrie triclinique (groupe d'espace P1), contrairement à notre polymorphe qui cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 du système orthorhombique comme la majorité des acides aminés. La différence entre les deux polymorphes consiste dans la conformation des fonctions carboxyliques par rapport à la liaison-pont C2-C3, ce qui lui donne plus de liberté de rotation autour de cette liaison, d'où la conformation **trans (Z)** des fonctions carboxyliques par rapport à la liaison C2-C3, contrairement à notre polymorphe qui adopte la conformation **cis (E)**. La structure moléculaire de ce polymorphe connu sera décrite en détail dans le chapitre IV de cette thèse.

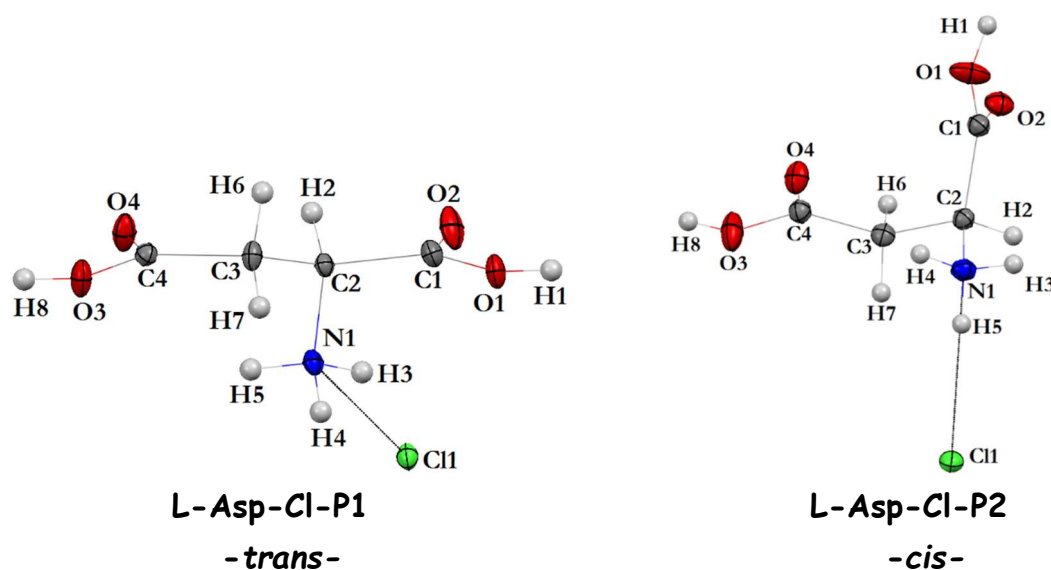


Figure 18. Conformation *cis* et *trans* des deux polymorphes.

### VI. 3. Le choix de l'acide L-Aspartique.

Nous avons choisi l'acide L-Aspartique pour l'obtention de nouvelles formes polymorphiques en prenant comme hypothèses théoriques et forme stérique, le fait que ce dernier est aliphatique et qu'il présente une multitude de possibilités de rotations autour des liaisons C1-C2 et/ou, C2-C3 et/ou C3-C4, ainsi que les éventuelles liaisons hydrogènes intra et inter entités, qui peuvent figer avec un peu de chance une forme polymorphique nouvelle. Avec cette approche nous avons mené un grand nombre d'essais de synthèse et après deux années d'investigations on a pu obtenir une nouvelle forme polymorphique avec l'acide chlorhydrique (HCl).

Une thèse de doctorat (Bendjeddou Lamia 2004), basée sur l'hypothèse de fixation de liaisons hydrogène de l'anion perchlorate très agité a été une première approche expérimentale de l'action des interactions, et notre travail est une nouvelle réflexion plus complexe sur la transformation de la matière au niveau atomique et son comportement en fonction des paramètres qui restent à affiner.

## VII. Autres types de polymorphisme (nos polymorphes).

1. Dans la recherche entrant dans le cadre de cette thèse, nous avons pu, après des dizaines d'essais avec des conditions de synthèses connues et nouvelles, obtenir le polymorphe non centrosymétrique de l'acide PABA (PABA- $\alpha$ -P1) qui est un **polymorphisme d'empilement** (*packing polymorphism*).
2. Nous avons pu obtenir un **polymorphe de conformation** en utilisant l'acide L-Aspartique et l'acide chlorhydrique : c'est le polymorphe de l'acide L-Aspartique hydrochlorure dont la structure sera décrite en détail dans le chapitre IV « structure cristallines des composés qui présentent un polymorphisme » de cette thèse
3. Nous avons aussi pu obtenir un autre type de polymorphisme où la molécule d'eau s'est incorporée dans la structure cristalline du mélange PABA + acide sélénieux pour donner naissance au **pseudo polymorphisme**, comme le montre la figure ci-dessous.

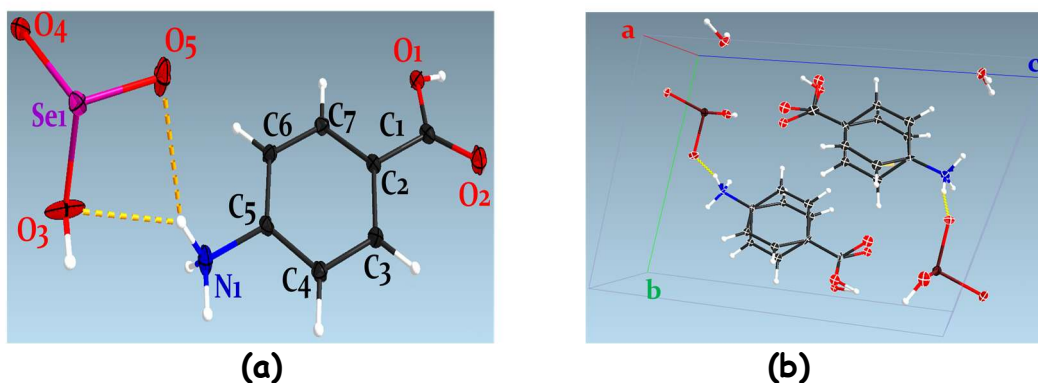


Figure 19. Figure montrant les pseudos polymorphes a et b.

(a) l'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite.

(b) l'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite Hydraté.

#### VIII. Conclusion :

Il y a beaucoup de mystères de la nature que nous n'avons pas pu résoudre. Les Ouragans, par exemple, continuent de se produire et provoquent souvent des destructions massives. Les météorologues ne peuvent pas prédire des mois à l'avance quand et avec quelle vitesse un ouragan va frapper une communauté spécifique. Le polymorphisme est un phénomène parallèle. Nous savons qu'il va probablement avoir lieu, mais ni pourquoi, ni quand, ni comment. Malheureusement, il n'y a rien que nous pouvons faire aujourd'hui pour éviter un ouragan de frapper une communauté ou un polymorphisme de se présenter dans n'importe quel composé cristallin.

Lorsque nous avons entamé nos recherches sur le polymorphisme, nous n'avions aucune certitude d'aboutir à des résultats, vu que l'approche est purement théorique, logique et dépendant de paramètres non maîtrisés. La recherche bibliographique sur la synthèse de ce type de composés est quasiment inexistante et lorsqu'elle existe les auteurs parlent de hasard ou de réactions méconnues (*unexpected reactions*).

A travers ce petit travail nous avons montré qu'avec un peu de réflexion nous pouvons quand même prévoir quelque fois et contrôler (un peu) la synthèse des polymorphes, nous en avons obtenu et caractérisé trois nouveaux polymorphes.

---

## *CHAPITRE II*

# *État de l'art des systèmes moléculaires de sélénium.*

---

**« Tout est toxique, rien n'est toxique,  
c'est la dose qui fait la différence »**

### **I. Introduction :**

La chimie du sélénium a connu des développements importants en synthèse organique de façon irrégulière depuis un peu plus d'un siècle<sup>49</sup>.

Le premier composé organosélénié, le diéthylsélénium, fût préparé par Löwig Siemens en 1836<sup>50</sup>, et contrairement à leurs analogues organosoufrés, peu de nouveaux systèmes organoséléniés ont été préparés et étudiés pendant le 20<sup>ème</sup> siècle : ainsi par exemple, on peut trouver dans la littérature, dès le milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, la synthèse de l'allylthiol, presque 150 ans plus tard, aucun allylséléniol n'a été synthétisé<sup>51</sup>. L'odeur caractéristique et pénétrante des composés organoséléniés, leur difficulté de synthèse, leur instabilité ainsi que leur réputation d'être toxiques, expliquent leur bien moindre utilisation, leur sous développement et leur rares études en chimie organique.

Ce n'est qu'à partir de 1970, que le sélénium a pris une place considérable en synthèse organique après que la communauté scientifique s'est rendue compte que la toxicité n'est pas due à l'élément sélénium lui-même mais à la forme sous laquelle il existe dans une molécule<sup>52</sup>. La sélélocystéine<sup>53</sup>, les acides séléno aminocarboxyliques<sup>54</sup>, et leurs dérivés, les peptides séléniés<sup>55</sup>, les dérivés séléniés des pyrimidines<sup>56</sup>, des purines<sup>57</sup>, des cholines<sup>58</sup>, les stéroïdes<sup>59</sup>, ont été découverts et étudiés durant la 2<sup>ème</sup> moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Ces nombreuses découvertes ont mis l'accent sur le caractère essentiel de cet oligoélément et a été considéré comme un élément qui intervient dans le métabolisme des radicaux libres et d'autres substances produites par l'oxydation des lipides au niveau des membranes cellulaires. Il joue aussi un rôle dans le métabolisme au niveau du foie et contribue au maintien des muscles squelettiques et cardiaques.

L'apport en sélénium dépend de la teneur des sols et varie beaucoup selon les zones géographiques. Dans certaines régions d'Asie où la teneur du sol en sélénium est très faible, on observe des carences pouvant donner de graves problèmes ; cardiaques (maladie de Keshan), osseux (maladie de Kashin-Beck), ou neuro-musculaires. Aussi une des caractéristiques du sélénium est la très étroite

marge qui existe entre la dose bénéfique et la dose toxique (de 55 µg/jour recommandé à un maximum de 100 voir à 200 µg/jour pour un homme adulte)

Cet oligo-élément a une action sur les radicaux libres, véritables ennemis de nos cellules. Ils sont effectivement impliqués dans les phénomènes de vieillissement de nos cellules ainsi que dans la virulence des virus qui nous assaillent. Il agit aussi sur le système nerveux central, d'où son action contre la maladie d'Alzheimer.

Les apports en sélénium sont très probablement liés à une diminution des risques de maladie cardio-vasculaire. Le Sélénium semble aussi avoir un effet protecteur dans les phases précoces de la cancérogenèse<sup>60</sup>. Cet effet se marque essentiellement dans les situations où le stress oxydatif agresse directement la cellule (poumon avec le tabac et estomac avec les nitrosamines). L'étude NPC<sup>61</sup> (Nutritional Prevention of Cancer) a montré, chez des patients ayant reçu un supplément en sélénium, que la mortalité par cancer avait été réduite. D'autres études ont montré qu'un déficit en sélénium augmentait la mortalité par cancer chez des sujets atteints d'hépatite **B** ou **C**.

Cet oligo-élément permettrait également de booster le système immunitaire. Ses propriétés antioxydantes sont impliquées dans la lutte contre le vieillissement cellulaire. Le sélénium présente une chimie extrêmement riche, fine, sélective et dont les propriétés sont encore inconnues<sup>62</sup>.

## II. Propriétés chimiques du sélénium :

Le sélénium (symbole **Se**, numéro atomique **34**) est un métalloïde qui appartient au groupe VI (oxygène, soufre, tellurium, polonium,) du tableau périodique. Il ressemble étroitement au soufre (S) par ses propriétés chimiques telles que ; la taille atomique (comparé à l'atome du soufre dont le rayon vaut 0.37 Å, l'atome du Se est légèrement plus large, avec un rayon de 0.5 Å), l'énergie de liaison, le potentiels d'ionisation et les principaux degrés d'oxydation<sup>63-64</sup>



Le sélénium est capable de réagir avec de nombreux éléments pour donner des composés présentant une grande analogie avec les composés à base de soufre.

Nous avons utilisé, dans cette étude le sélénium contenu dans l'acide sélénieux  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ <sup>65</sup>, et cela dans la continuité de l'axe de recherche initié par le Pr. Nourredine BENALI-CHERIF du laboratoire LASPI2A de l'université Abbes Laghrour-Khenchela, directeur de cette thèse.

### III. Acide sélénieux :

L'acide sélénieux, analogue de l'acide sulfureux, a pour formule brute  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ou semi développée  $(\text{HO})_2\text{SeO}$  est le principal oxoacide à base de sélénium. L'acide sélénieux est facilement formé par l'addition du bioxyde de sélénium à l'eau (schéma 02).

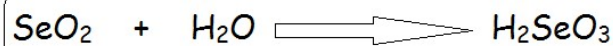


Schéma 02. Formation de l'acide sélénieux

#### III. 1. Effets sur la santé :

Comme beaucoup de composés inorganiques du sélénium, l'acide sélénieux (figure 20) est fortement toxique, et l'ingestion de n'importe quelle quantité significative de cet acide est habituellement mortelle. Les symptômes de l'empoisonnement de sélénium peuvent se produire plusieurs heures après exposition, et peuvent inclure la stupeur, la nausée, l'hypotension grave et la mort.



Figure 20. Acide Sélénieux  $H_2SeO_3$ .

### III. 2. Composés semi organiques à base d'acide sélénieux :

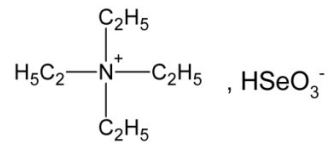
Dans ce chapitre nous nous intéressons à une nouvelle famille de complexes semi organiques à base de sélénium.

Avant d'aborder la présentation de nos nouveaux composés hybrides dans cette thèse, nous allons tout d'abord rappeler tout ce qui a été étudié auparavant sur ce type de composés. En avril 2013 nous avons répertorié dans la Cambridge Structural Data Base à peine treize composés à base d'acide sélénieux (tableau 03).

Tableau 03. Composés à base d'acide sélénieux reportés sur la CSD.

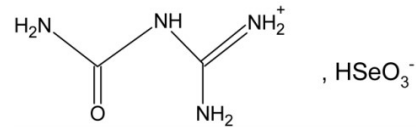
Non du composé	Groupe d'espace	Diagramme
L-Argininium hydrogen selenite hydrate <sup>7</sup>	C2	
Tetraethylammonium	P-1	

hydrogenselenite<sup>66</sup>



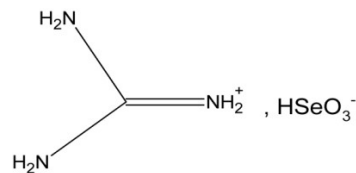
1-Carbamoylguanidinium  
hydrogenselenite<sup>67</sup>

P-1



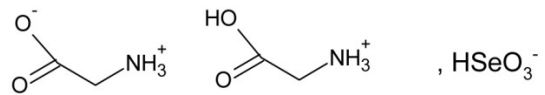
Guanidinium hydrogen  
selenite<sup>68</sup>

P2<sub>1</sub>



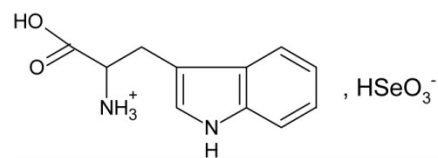
Glycine glycinium  
hydrogène selenite<sup>8</sup>

P2<sub>1</sub>/c



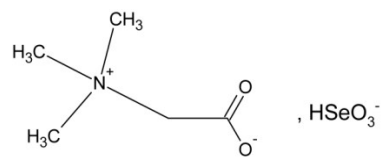
L-Tryptophanium  
hydrogenselenite<sup>9</sup>

P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>



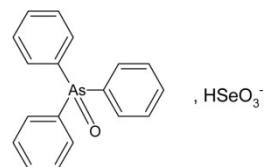
Betaine  
dihydrogenselenite<sup>69</sup>

Fdd2



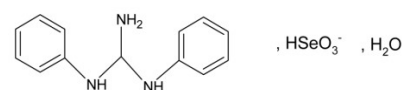
Bis (Triphenylarsine oxide)  
selenous acid<sup>70</sup>

Fdd2



N,N'-Diphenylguanidinium  
hydrogenselenite

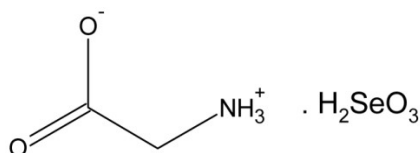
P2<sub>1</sub>/n



monohydrate<sup>71</sup>

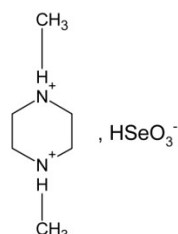
Glycine selenious acid<sup>72</sup>

P2<sub>1</sub>/n



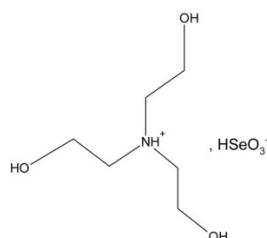
Trans-N,N'-  
Dimethylpiperazinium bis  
(hydrogen selenite) <sup>73</sup>

Pbcn



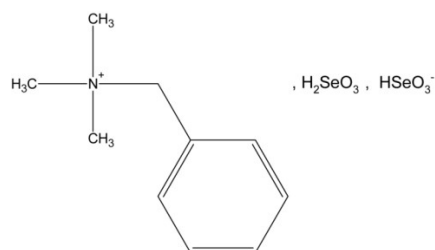
Triethanolammonium  
hydroselenite<sup>74</sup>

P2<sub>1</sub>



Benzyltrimethylammonium  
trihydrogen selenite<sup>75</sup>

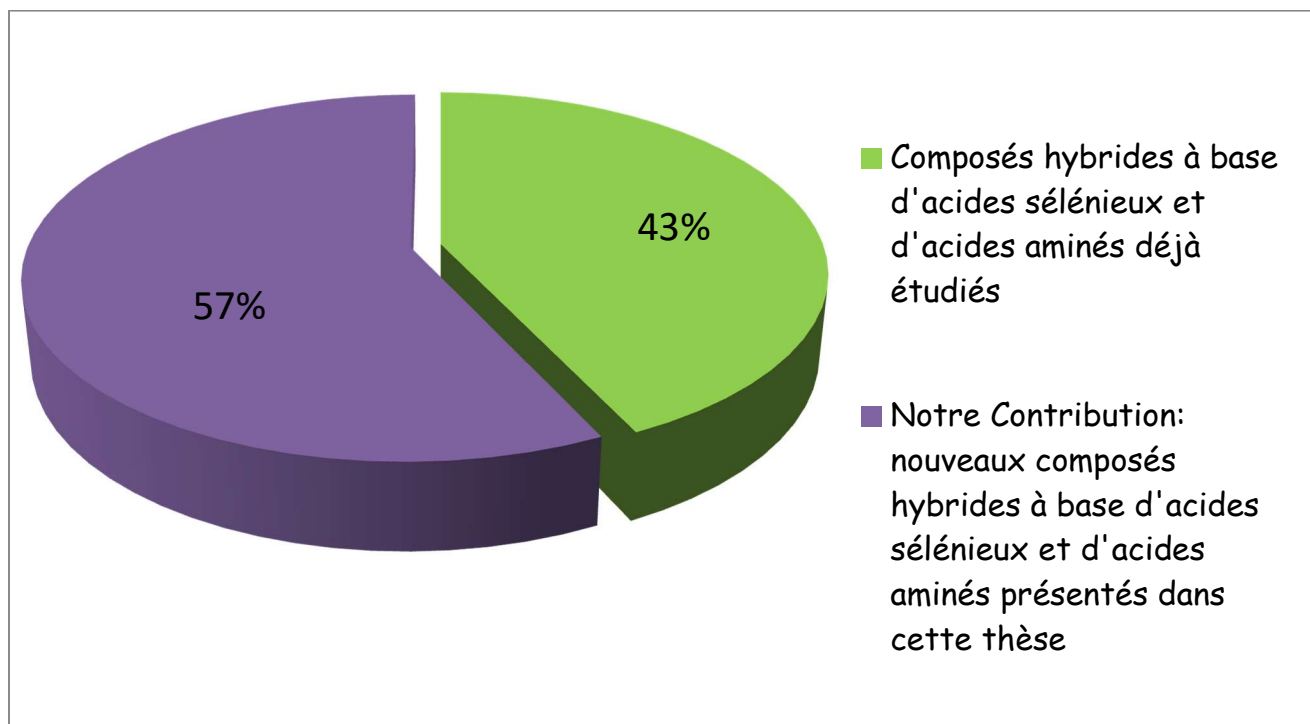
Pbca



Très peu de composés à base d'acides aminés et d'acide sélénieux ont été préparés et étudié par diffraction des RX. Jusqu'à mai 2013 nous n'avons répertorié, dans la banque de données CSD (Crystallographic structural data Bank de Cambridge) que trois composés de ce type (L-Argininium hydrogène sélénite hydrate<sup>7</sup>, Glycine glycinium hydrogène sélénite<sup>8</sup> et L-Tryptophanium hydrogène sélénite<sup>9</sup> (tableau 03)).

La rareté de ce type de composés est révélatrice de la difficulté de leur obtention.

Cette constatation bibliographique nous permet d'affirmer que nos travaux sont d'un apport d'au moins 50% de ce qui a été fait auparavant et nous met dans une bonne position à l'échelle universelle dans le domaine des composés hybrides à base de Sélénium (figure 21).



**Figure 21.** Secteurs montrant le pourcentage de nos travaux par rapport à ce qui a été étudié.

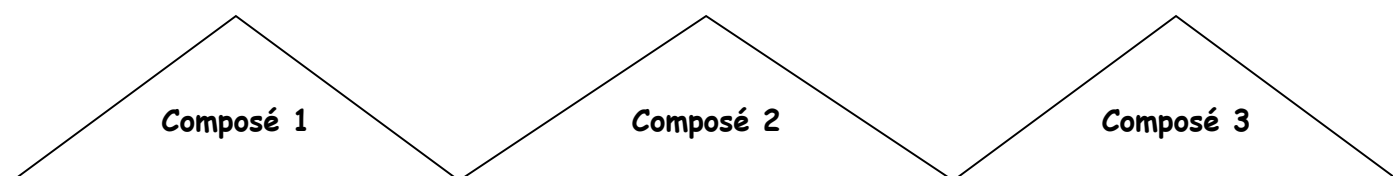
Nous avons réalisé une série de synthèse avec des quantités stœchiométriques à base de plusieurs acides aminés (**acide o, m et p-aminobenzoïque, acide diaminobenzoïque, L-glutamine, L-arginine, créatinine, L-Leucine, L-tyrosine, L-thréonine, L-asparagine monohydrate, L-proline, phenylalanine, L-lysine et L-histidine**) et d'acide sélénieux. La collecte des données de diffraction sur des monocristaux obtenus difficilement, révèle (malheureusement) à chaque fois la présence du produit de départ (l'acide aminé) et l'absence de l'acide sélénieux dans la structure finale. Nous n'avons pu obtenir les composés semi organiques souhaités car un problème se posait pour la protonation des matrices organiques, cette étape de synthèse et de caractérisation a duré plus de deux années et on a pu obtenir enfin des composés hybrides avec l'acide antranilique (o-aminobenzoïque) et l'acide m-aminobenzoïque.

Après avoir obtenu les deux composés hybrides ( $H_2SeO_3$  + o-aminobenzoïque et  $H_2SeO_3$  + m-aminobenzoïque) on a repris les travaux de synthèse en variant les conditions, car on voulait à tout prix obtenir toute la série de l'acide aminobenzoïque (ortho, méta et para). Les travaux entamés depuis le début de cette recherche sur les composés à base de sélénium était ardu et ne donnaient pas de résultats escomptés, on retombait toujours sur les composés de départ, la bibliographie sur ces composés est pauvre et celle existante ne donne pas d'informations sur les méthodes d'obtention. Une autre approche stœchiométrique et des changements dans les conditions physico-chimiques nous a permis après trois années et avec une multitude d'essais à maîtriser la technique de protonation des matrices organiques par l'acide sélénieux. Nous avons obtenu des cristaux et des solutions mères avec des couleurs différentes, la diffraction des rayons X réalisée sur ces monocristaux obtenus dans les nouveaux systèmes ( $H_2SeO_3$  + acides aminés) nous fait découvrir les structures semi organiques désirés et d'autres composés polymorphiques originaux. La description structurale détaillée sur quatre de ces composés originaux est décrite dans le chapitre V « Structures cristallines des complexes hybrides à base de l'acide sélénieux ( $H_2SeO_3$ ). ».

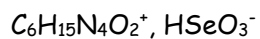
Vu le faible nombre de structures séléniées connues à base d'acides aminés (trois) nous présentant une étude comparative des structures fines et détaillées reportées sur la Cambridge Structural Data Base.

### III. 3. Etude structurale comparative des composés hybrides à base d'acide sélénieux et d'acides aminés déjà reportés sur la CSD :

**Tableau 04.** Composés hybrides à base d'acide sélénieux et d'acides aminés reportés sur la CSD.



L-Argininium hydrogène  
sélénite hydrate<sup>7</sup>



$$Mr = 305.93 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$a = 22,493(5) \text{ \AA}$$

$$b = 5,162(1) \text{ \AA}$$

$$c = 9,730(4) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 95,68(3)^\circ$$

$$\sigma = 90^\circ$$

$$V = 1124,3(6) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

Monoclinique, **C2**

Structure non-centrosymétrique

Glycine glycinium hydrogène  
sélénite<sup>8</sup>



$$Mr = 279.12 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$a = 12,2651(7) \text{ \AA}$$

$$b = 4,8079(6) \text{ \AA}$$

$$c = 19,9550(10) \text{ \AA}$$

$$\beta = 122,745(4)^\circ$$

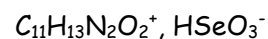
$$V = 989.73(14) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

Monoclinique, **P2<sub>1</sub>/c**

Structure centrosymétrique

L-Tryptophanium hydrogène  
sélénite<sup>9</sup>



$$Mr = 333.20 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$a = 5,4406(6) \text{ \AA}$$

$$b = 8,2436(6) \text{ \AA}$$

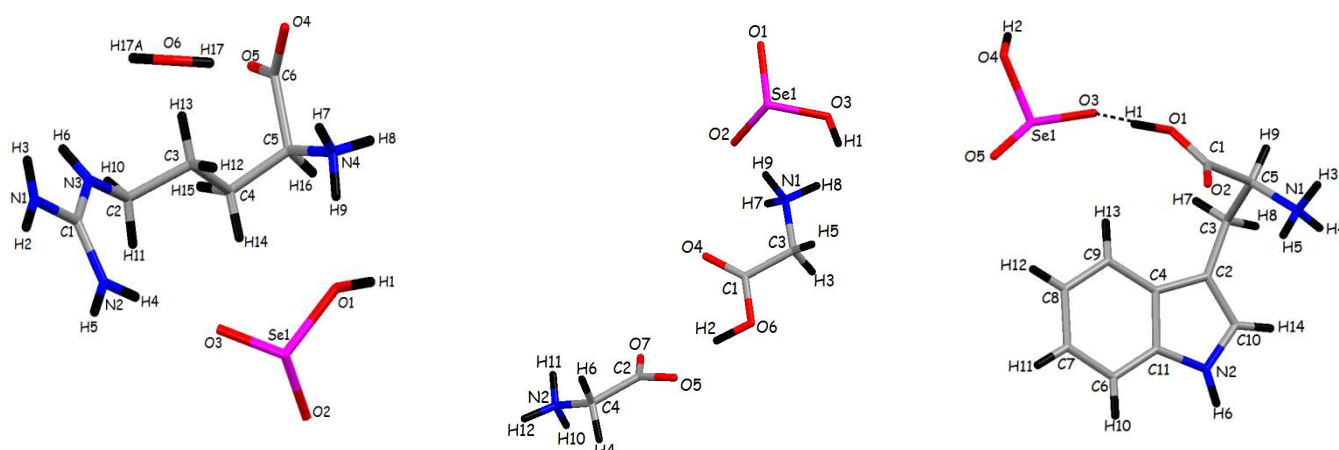
$$c = 27,539(3) \text{ \AA}$$

$$V = 1235,1(2) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

Orthorhombique, **P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>**

Structure non-centrosymétrique



Unité asymétrique du composé L-Arginium hydrogène sélénite hydraté

Unité asymétrique du composé Glycine glycinium hydrogène sélénite

Unité asymétrique du composé L-Tryptophanium hydrogène sélénite

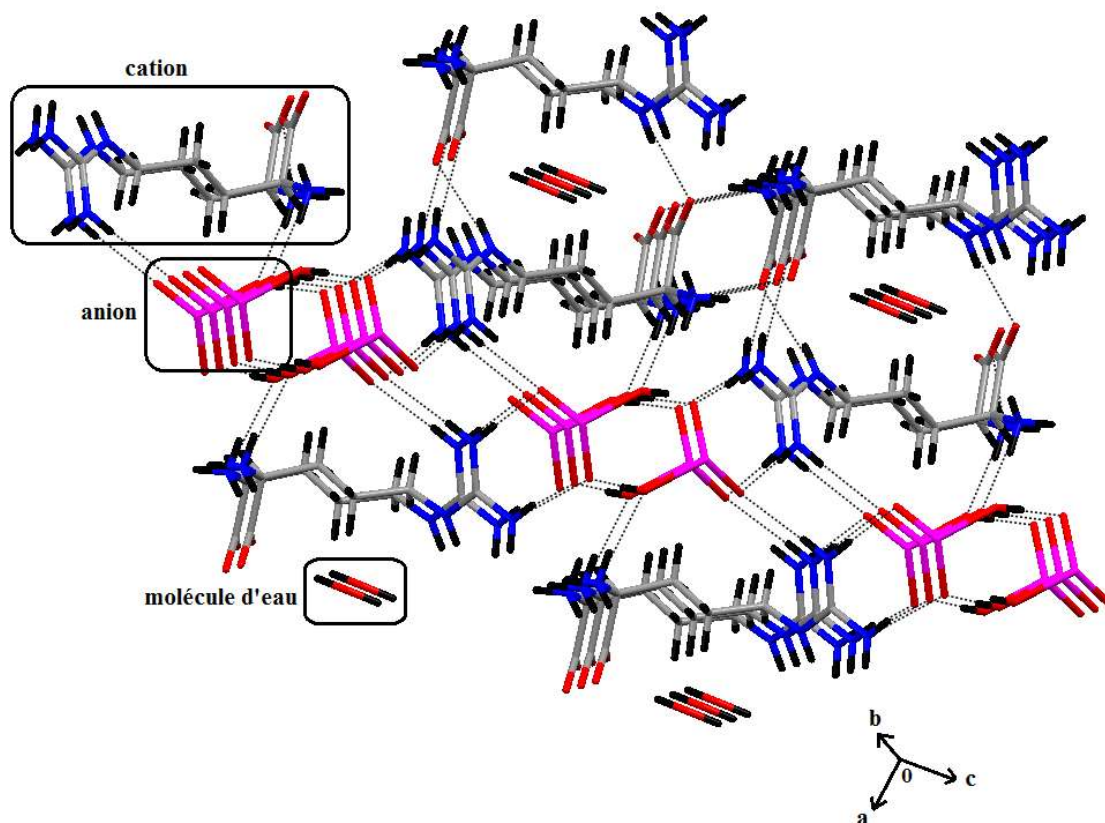
### III. 3. a. Description de la structure du composé L-Arg-Se-H<sub>2</sub>O<sup>7</sup> :

Les distances de liaisons dans l'anion montrent la présence de deux liaisons Se-O courtes [1,659(2) Å and 1,649(2) Å] et une liaison Se-OH longue [1,791(2) Å], indiquant clairement qu'un seul atome d'hydrogène est attaché à un atome d'oxygène. Cela confirme qu'il y a eu un transfert de proton de l'acide vers la molécule d'arginine.

La structure cristalline est constituée de couches alternées de cations L-argininium et d'anions d'hydrogène sélénite empilés le long de l'axe *c* et liées entre elles par des liaisons hydrogène (figure 22)

Le réseau tridimensionnel peut être décrit en termes de trois types d'interactions :

4. des liaisons hydrogènes reliant les anions HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>
5. des liaisons hydrogènes entre les anions HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> et les cations L-ARG<sup>+</sup>.
6. et des liaisons hydrogènes reliant les cations L-ARG<sup>+</sup>.



**Figure 22.** Empilement du composé L-Arg-Se-H<sub>2</sub>O montrant les couches formées par le réseau tridimensionnel des liaisons hydrogènes.

### III. 3. b. Description de la structure du composé DGSe<sup>8</sup> :

La structure est constituée du zwitterion glycine ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{COO}^-$ ), du cation glycinium ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{COOH}$ ) et de l'anion hydrogène sélénite ( $\text{HSeO}_3^-$ ) reliés entre eux par un vaste système de liaisons hydrogènes.

Les structures moléculaires des deux molécules glycine et glycinium sont caractérisées par une géométrie pratiquement plane avec des atomes d'azotes légèrement décollé du plan.

Les longueurs des liaisons Se-O (1,663(3) Å and 1,651(3) Å) et Se-OH (1,784(4) Å) sont appropriées à l'anion d'hydrogène sélénite.

L'empilement cristallin est caractérisé par trois types d'interactions :

1. Zwitterions ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{COO}^-$ ) - Zwitterions ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{COO}^-$ ).
2. Zwitterions ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{COO}^-$ ) - Cations ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{COOH}$ ).

3. Zwitterions ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{COO}^-$ ) - Anions ( $\text{HSeO}_3^-$ ).
4. Anions ( $\text{HSeO}_3^-$ ) - Cations ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{COOH}$ )
5. Absence d'interactions de type Anion-Anion.

Toutes ces interactions donnent naissance à des couches cationiques, anioniques et zwitterioniques formées le long de l'axe b (figure 23).

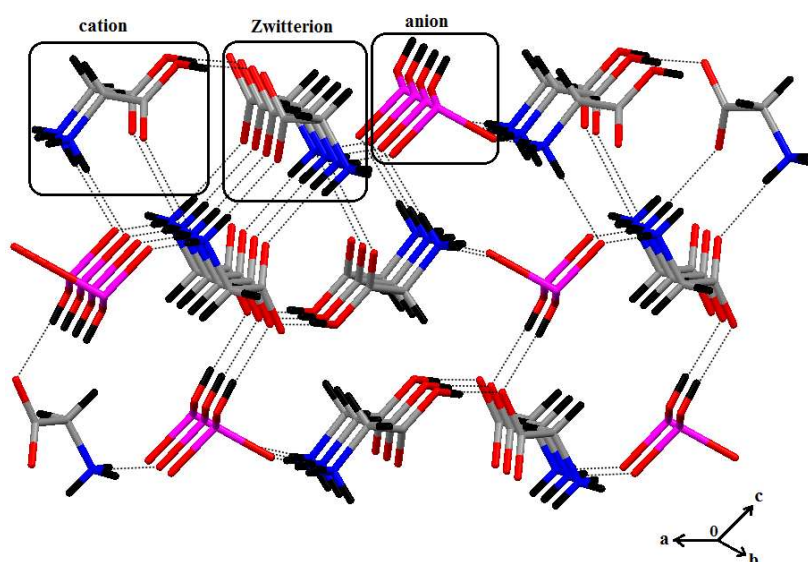
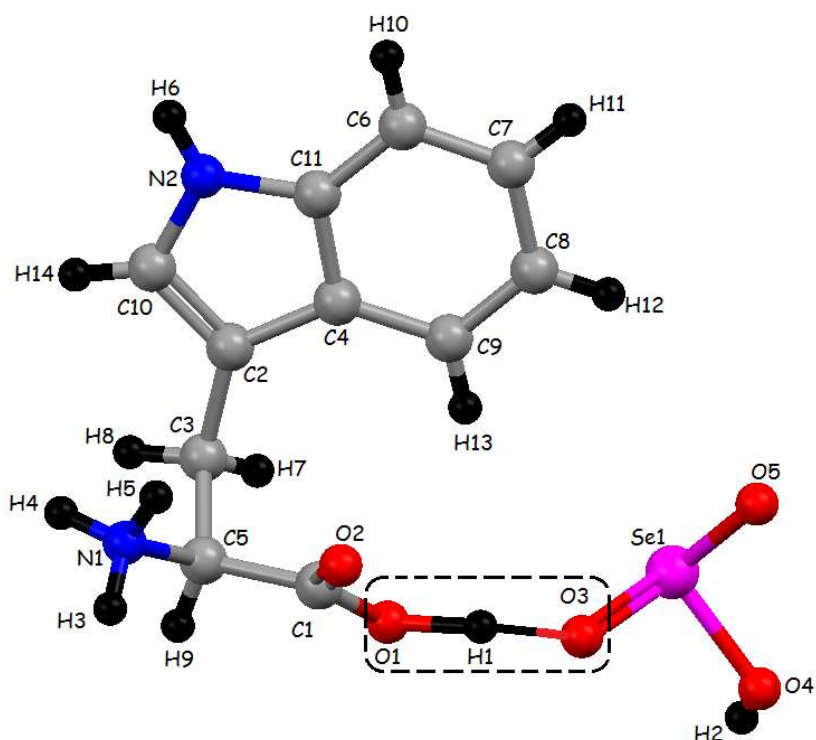


Figure 23. Empilement du composé DGSe montrant les couches formées par les différents types d'interactions.

### III. 3. c. Description de la structure du composé L-Trp-Se<sup>9</sup> :

L'anion  $\text{HSeO}_3^-$  du composé L-Trp-Se présente une conformation pyramidale avec trois longueurs de liaisons Se-O différentes, une liaison Se-O courte (1,625(3) Å), une liaison Se-OH longue (1,765(3) Å) et une liaison avec une longueur intermédiaire (1,711 (3) Å), Cela peut être expliqué par la très forte liaison hydrogène O1-H1...O3 (2,473(2) Å ) qui fait que l'atome d'hydrogène (H1) soit fortement partagé entre l'oxygène anionique (O3) et l'oxygène cationique (O1) (figure 24).

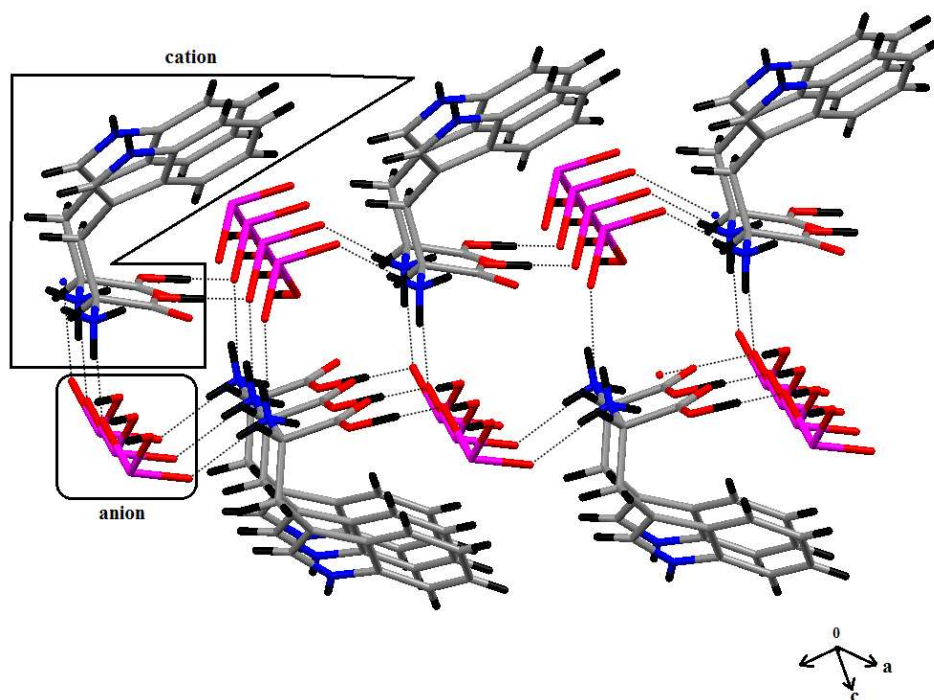


**Figure 24.** Unité asymétrique du composé L-Trp-Se montrant l'atome d'hydrogène fortement partagé entre l'anion et le cation.

L'édifice cristallin du L-Trp-Se est constitué d'anions et de cations s'assemblant en formant un vaste réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène selon les types suivant :

1. O-H...O liant les ions sélénites le long de l'axe **a**.
2. N-H...O liant les cations le long de l'axe **a**.
3. N-H...O et O-H...O liant les cations et les anions le long de l'axe **b**.

Toutes ces interactions forment des couches cationiques et anioniques le long de l'axe **a** (figure 25).



**Figure 25.** Empilement du composé DGSe montrant les couches formées par les différents types d'interactions.

#### IV. Conclusion.

Le sélénium est un composé ambigu qui possède à la fois des capacités bénéfiques et un potentiel toxique dose dépendant (l'activité bénéfique ou toxique est directement reliée à la dose). Toutes les cellules de l'organisme en contiennent avec des concentrations qui varient d'un tissu à l'autre et qui sont en rapport avec la teneur de la ration. Des apports insuffisants dans les aliments aboutissent à des carences très fréquentes dans les zones sélénoprives du globe qui entraînent chez l'homme le développement des maladies cardiovasculaires et le cancer. Cependant, un apport exagéré en Se dans les aliments, souvent rencontré dans les régions sélénifères, entraîne des sélénoses toxiques.

Seulement trois composés séléniés à base d'acides aminés sont connus, ce qui nous a encouragé à travailler dans cet axe sachant pertinemment que la tâche ne sera pas facile, et la rareté de ces composés revient au fait qu'ils sont difficiles à obtenir.

---

*CHAPITRE III*

*Méthodes expérimentales*

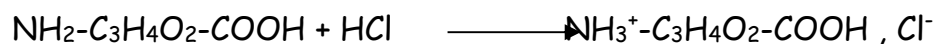
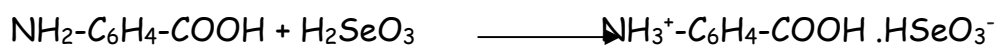
---

**« Les machines un jour pourront résoudre  
tous les problèmes mais jamais aucune  
d'entre elles ne pourra en poser un ! »**

## I. Introduction.

Il existe plusieurs approches pour la synthèse des composés hybrides, et celle utilisée dans la préparation des composés présentés est la réaction de greffage en milieu aqueux (voie humide). L'intérêt de cette voie de synthèse choisie pour notre recherche réside en la multitude de possibilités d'ajustements des paramètres physico-chimiques de synthèse et donc le contrôle de l'état final de la réaction.

La technique de greffage en milieu aqueux consiste à fixer un anion minéral (acide sélénieux, acide chlorhydrique) sur une matrice organique (acide aminé), par une réaction acido-basique directe. Le but de cette réaction est de faire cristalliser l'acide aminé en faisant réagir l'acide aminobenzoïque ( $C_7H_7NO_2$ ) avec l'acide sélénieux ( $H_2SeO_3$ ) ou l'acide L-Aspartique avec l'acide chlorhydrique (HCl) c'est-à-dire de greffer un anion minéral sur la matrice organique selon les deux schéma réactionnel suivant :



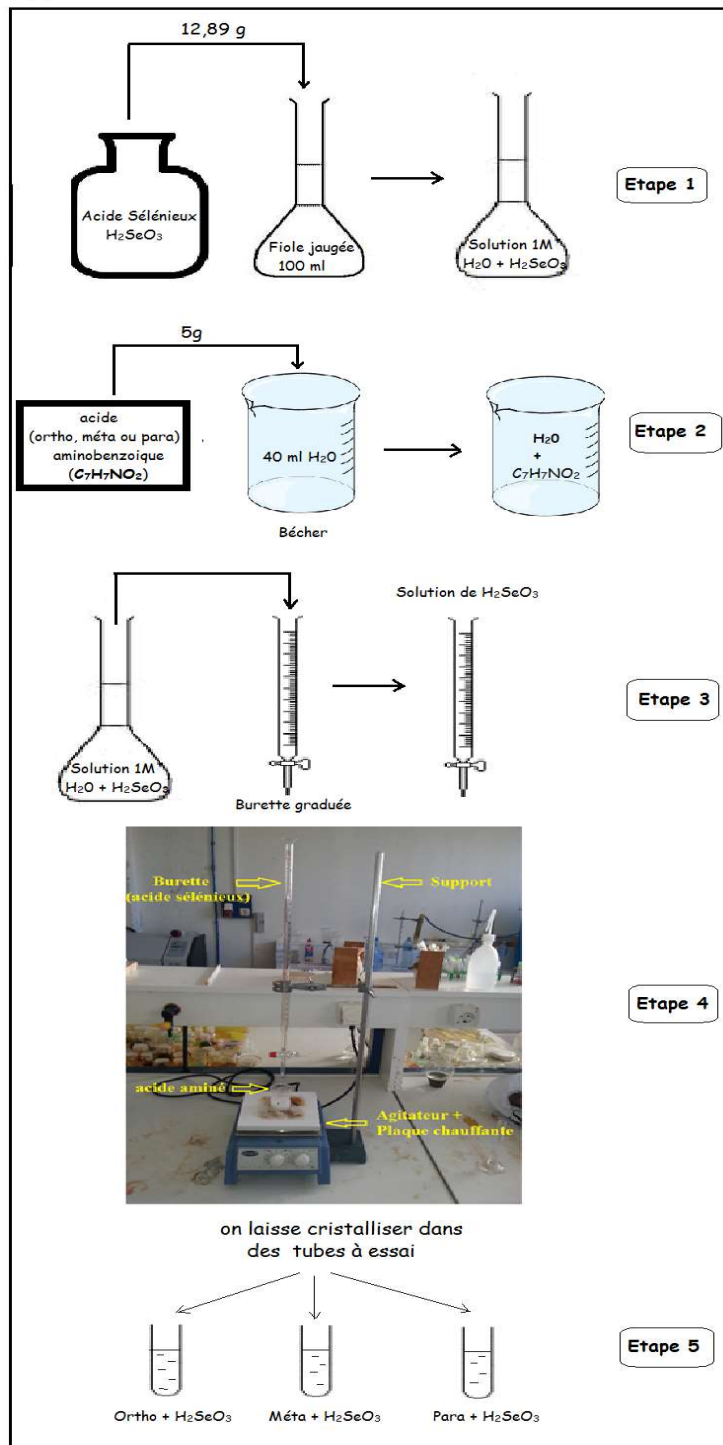
## II. Synthèse des nouveaux composés semi-organiques à base d'acide Sélénieux.

### II. 1. Synthèse des composés (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O (1/1).

L'acide sélénieux se présente sous forme de cristaux de couleur rose claire (figure 25), de masse molaire 128,97g. On dissout complètement à froid 12,89 g d'acide sélénieux dans 100 ml d'eau (une fiole jaugée de 100 ml, solution 1M), cette solution sera utilisée dans les synthèses de composés hybrides.

On pèse 0,5g ( $3,6 \cdot 10^{-3}$  moles) de l'acide (ortho, méta ou para) aminobenzoïque ( $C_7H_7NO_2$ ) que l'on ajoute à 40 ml d'eau distillée. Les trois acides sont peu solubles en milieu aqueux (6 g/l pour l'ortho, 1g/170 ml pour la para et 5.9 g/l pour le méta, à 25°C).

On verse goutte à goutte 3,64 ml ( $3,6 \cdot 10^{-3}$  moles) à partir d'une burette, de la solution préparée de l'acide sélénieux (1M) dans la suspension (eau + acide aminé) (figure 25). La solution ne se clarifie pas à froid, on chauffe à  $T = 50^{\circ}\text{C}$  sous agitation (10 min), la dissolution est totale ce qui montre qu'il y a eu une réaction entre l'acide aminé et l'acide minéral, on laisse cristalliser dans des petits tubes à essai à température ambiante (schéma 03).



**Schéma 03.** Préparation des composés  
 $(o-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$ ,  $(m-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$  et  $(p-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$ ,  $H_2O$ .



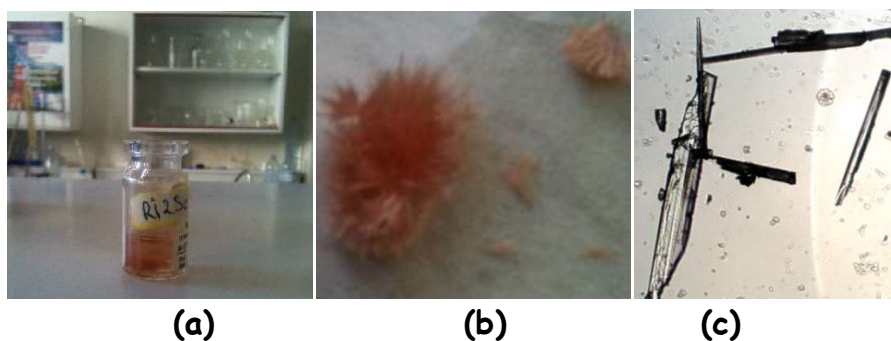
**Figure 26.** Cristaux de l'acide sélénieux de couleur rose claire.

Après cristallisation, c'est la diffraction des rayons x qui a confirmé la réussite des synthèses ortho, méta et para. Seul le complexe obtenu avec la forme para est hydraté.

### II. 1.a. Cristallogenèse du composé $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Les cristaux du composé  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  :

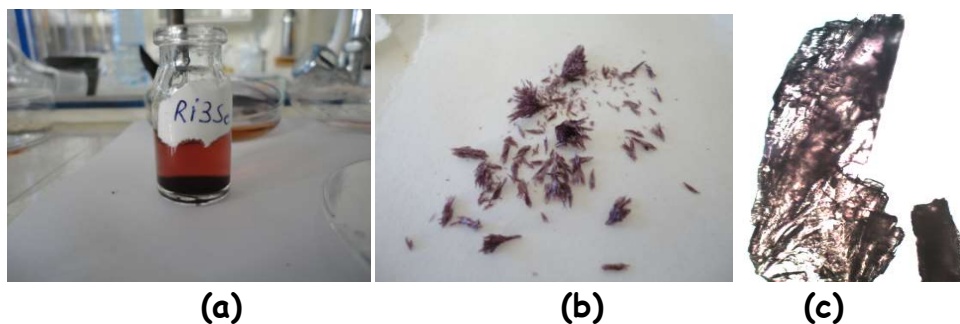
- sont de couleur crevette
- apparaissent immédiatement dès que la solution refroidisse
- et une solution mère de couleur rose claire (Figure 27),



**Figure 27.** (a) Solution mère du composé  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .  
(b) Cristaux de couleur crevette du composé  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .  
(c) Cristaux vus sous microscope sous formes d'aiguilles du composé  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

### II. 1.b. Cristallogenèse du composé $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Les cristaux du composé  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  apparaissent après 3 jours d'évaporation contrôlée à température constante de la solution réactionnelle, ils sont de couleur marron et sous forme d'agrégat (figure 28).



**Figure 28.** (a) Solution mère du composé  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .  
 (b) Cristaux de couleur brunâtre (marron) du composé  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$   
 (c) Cristaux vus sous microscope du composé  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

## II. 2. Synthèse du composé $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Par souci d'homogénéité on a voulu obtenir coûte que coûte le composé hybride le  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  non hydraté comme nous l'avons fait pour les formes ortho et méta. Après deux années d'essais et de synthèses diverses nous avons pu enfin trouver les conditions de préparation de la forme déshydratée.

Nous n'avons pu obtenir le complexe hybride sélénié de l'acide PABA par la méthode de synthèse utilisée pour les formes ortho et méta, nous avons fait plusieurs essais qui ont abouti en utilisant directement l'acide sélénieux sous forme de cristaux en excès.

On pèse 0,5g de l'acide PABA que l'on dissout, sous agitation, dans 40ml d'eau distillé, auxquels on rajoute 2g d'acide sélénieux (excès). La dissolution du mélange étant très faible à froid on chauffe à  $50^\circ\text{C}$  sous agitation pendant 10 min, le mélange s'est complètement solubilisé et la solution devient transparente (figure 29).

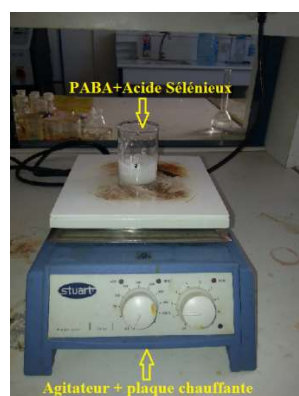


Figure 29. Montage réactionnel du composé  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  .

## II. 2. a. Cristallogenèse du composé $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Après quelques jours d'évaporation, apparaissent des cristaux incolores sous forme de longues aiguilles (figure 30).

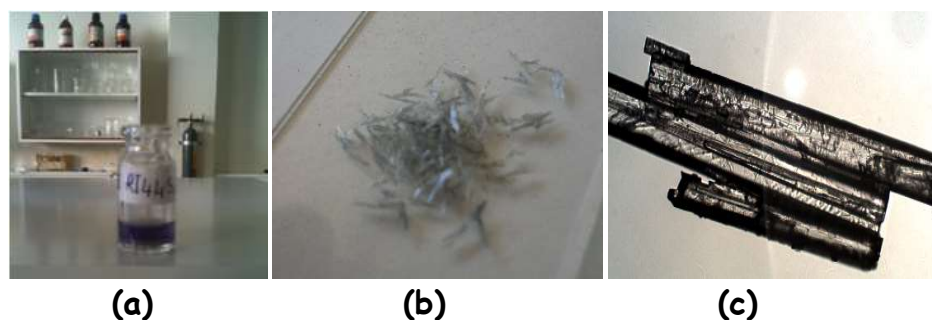


Figure 30. (a) Solution mère du composé  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  de couleur violette. (b) Cristaux du composé  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  en formes d'aiguilles. (c) Cristaux vus sous microscope du composé  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  .

## III. Synthèse des polymorphes.

### III. 1. Synthèse du PABA- $\alpha$ -P1.

Quand on a voulu synthétiser le complexe hybride  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  en effectuant les mêmes étapes de synthèse des deux complexes  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  et  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  on a obtenu le  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  hydraté et on a remarqué dans le même tube à essai la présence d'autres cristaux de formes différentes que nous avons analysé par diffraction des rayons x et qui se sont avérés une nouvelle forme polymorphique de l'acide PABA (schéma 04).

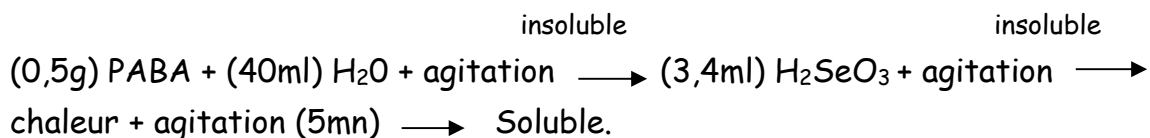
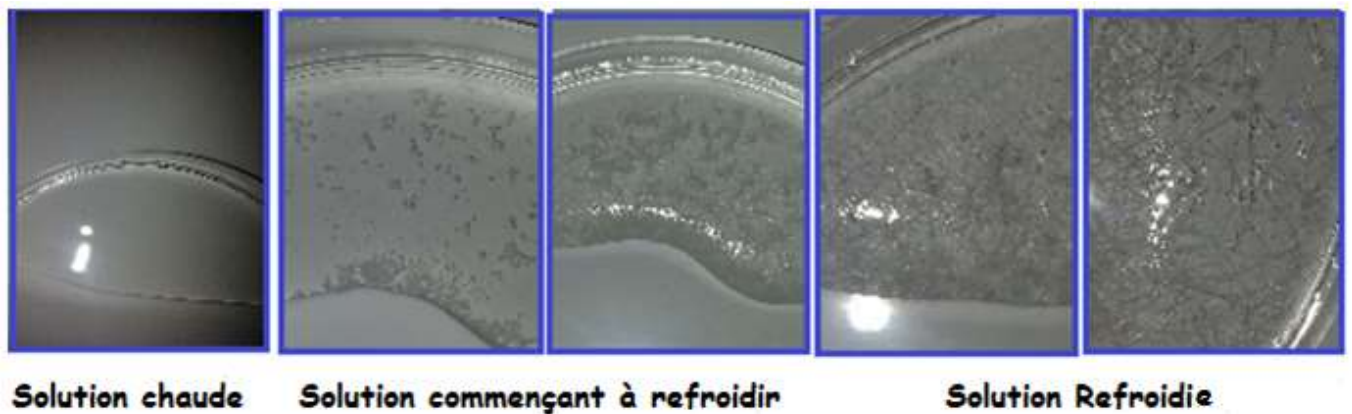


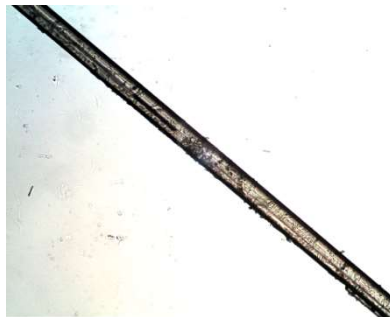
Schéma 04. Réaction d'obtention des cristaux du PABA- $\alpha$ -P1.

### III. 1.a. Cristallogenèse du PABA- $\alpha$ -P1.

Des cristaux transparents sous forme d'aiguilles apparaissent dès que la solution commence à refroidir (figures 31 et 32).



**Figure 31.** Étapes de formation des cristaux du PABA- $\alpha$ -P1.



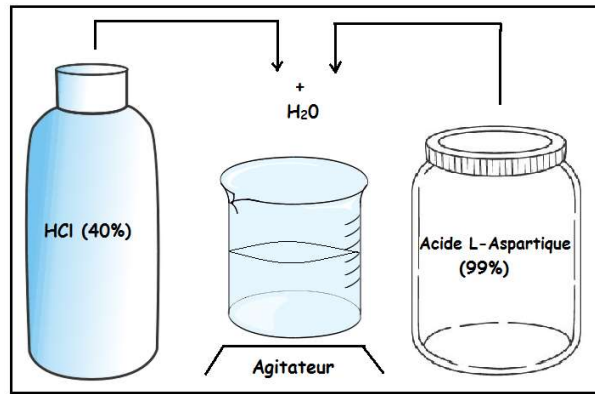
**Figure 32.** Cristal du PABA- $\alpha$ -P1 en forme d'aiguille très fine.

### **III. 2. Synthèse du polymorphe L-Asp-Cl-P2.**

Les cristaux du composé L-Asp-Cl-P1 sont obtenus par la réaction entre l'acide L-Aspartique et l'acide chlorhydrique (HCl) en milieu aqueux. Des cristaux incolores en forme de prisme sont apparus après quelques jours d'évaporation lente à basse température (5°C) (schéma 05).

### **III. 3. Synthèse du polymorphe L-Asp-Cl-P1.**

Les cristaux du L-Asp-Cl-P1 ont été obtenus par la même synthèse du L-Asp-Cl-P2, l'analyse par diffraction des rayons x des cristaux présents dans le même tube et qui sont de formes différentes nous a permis de caractériser le polymorphe connu L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup> (schéma 05).



**Schéma 05.** Préparation des composés L-Asp-Cl-P1 et L-Asp-Cl-P2.

---

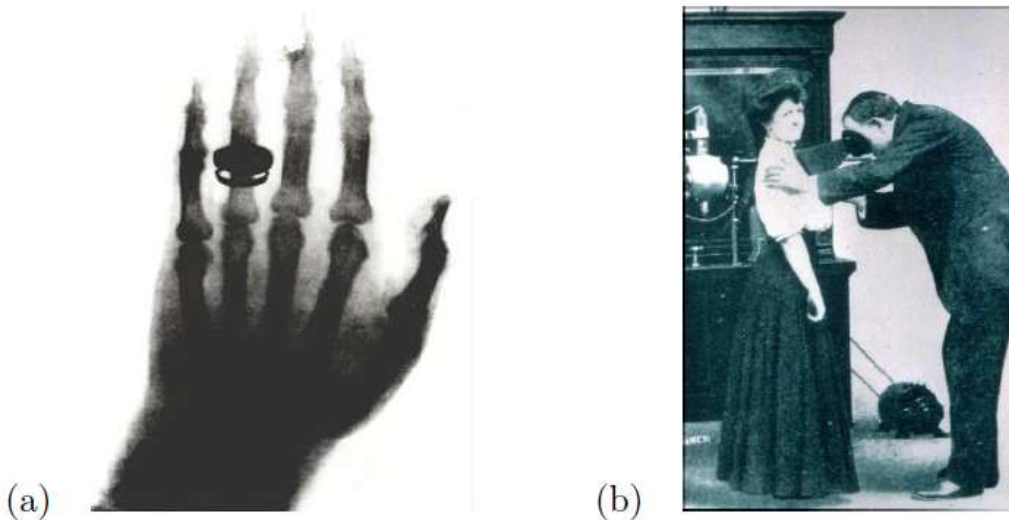
*Techniques de  
caractérisations*

---



#### IV. Diffraction des rayons x sur monocristal.

Si nos yeux peuvent distinguer les mouvements, les couleurs et les formes de ce qui nous entoure, ils ne nous permettent pas de voir ce qui se trouve sous la surface ou à l'intérieur d'un objet opaque, jusqu'à 1895, il n'y avait aucune possibilité d'observer les structures internes d'un objet. Le 8 décembre de cette année-là, le physicien Wilhelm Conrad Röntgen découvrit un nouveau type de rayons qu'il dénomma « Rayons X » et qui allaient connaître un nombre insoupçonné d'applications.



**Figure 33.** (a) Radiographie de la main de la femme de Röntgen. Ce cliché est connu comme la première radiographie, même si Röntgen avait réalisé d'autres images dans les jours précédents.

(b) Examen radiologique du thorax au début du siècle. Le tube à rayons X est situé derrière la patiente. Le médecin observe le rayonnement transmis à l'aide d'un écran fluorescent

Les rayons X comme toutes les ondes électromagnétiques, peuvent interagir avec la matière de différentes façons dont les principales sont l'absorption et la diffusion (élastique ou inélastique). Dans les expériences de diffraction, nous nous intéressons essentiellement à la diffusion élastique Thomson, c'est-à-dire à la diffusion sans changement d'énergie entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Les calculs se feront dans l'approximation cinématique de la diffraction, en considérant le détecteur loin du cristal, avec conservation de l'énergie du faisceau incident et sans diffusion multiple.

Les méthodes de détermination des structures cristallines apportent des indications essentielles sur l'organisation de la matière à l'état cristallin. Une

telle information est indispensable pour comprendre les propriétés physiques et chimiques du matériau étudié.

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité de déterminer avec précision leur composition chimique.

La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et s'accommode avec des petits échantillons sous diverses formes (monocristalline, polycristalline, couches minces).

#### **IV. 1. Principe de la diffraction des rayons x.**

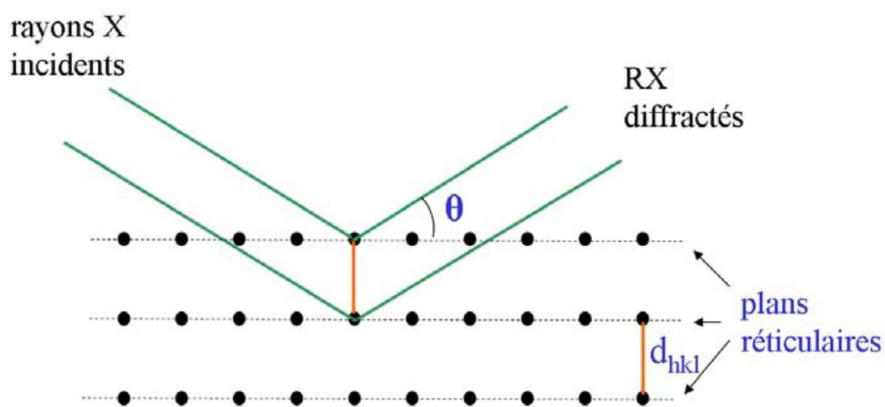
La diffraction des rayons X est une méthode expérimentale permettant de déterminer la structure d'un échantillon cristallin. Le principe de l'expérience consiste à envoyer un faisceau de rayons X, monochromatique en général, sur un cristal et de détecter l'intensité des rayons diffractés par celui-ci. Les rayons X ont une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques et permettent ainsi d'obtenir des informations structurales sur le composé étudié.

Si un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les électrons de ce dernier commencent à osciller et sont soumis à une accélération. Par conséquent chaque électron émet des ondes électromagnétiques de même énergie, qui interfèrent soit de manière constructive, soit de manière destructive. Les atomes du cristal étant arrangés périodiquement les rayons transmis sortent du cristal dans des directions privilégiées et leurs intensités sont amplifiées. La condition pour l'observation d'un rayon diffracté dans un certain angle par rapport au rayon incident est donnée par la loi de Bragg (figure 34).

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

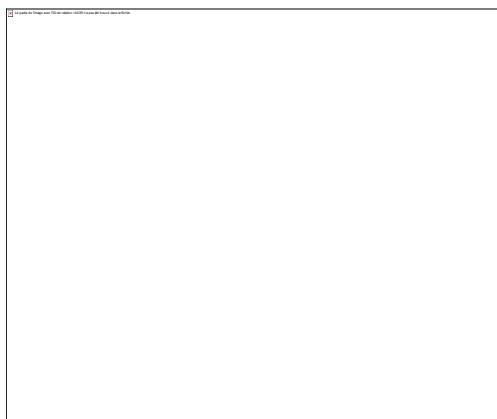
Avec les notations suivantes :

**n** nombre entier,  **$\lambda$**  la longueur d'onde utilisée, **d** la distance inter réticulaire (distance entre deux plans réticulaires de la famille de plans (hkl)) et  **$\theta$**  l'angle de Bragg, c'est la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.



**Figure 34.** Schéma illustrant la loi de Bragg. Il y a interférence constructive si la différence de marche entre les deux rayons diffractés est un multiple (entier) de  $\lambda$ .

Les rayons diffractés sont détectés sur un cliché de diffraction (figure 35) qui est constitué de taches ou pics de Bragg. Le cliché de diffraction contient plusieurs informations. La position des pics de Bragg est caractéristique des paramètres de la maille du cristal tandis que leur intensité est fonction des atomes qui constituent le plan diffractant.



**Figure 35.** Cliché de diffraction de notre nouveau composé  $(0-AAB)^+(HSeO_3)^-$ .

On peut déduire de la loi de Bragg que plus la distance inter réticulaire  $d$  est petite, plus  $\sin(\theta)$  (et donc  $\theta$ ) est grand. Ainsi, des plans réticulaires proches l'un de l'autre diffractent à grand angle. Les réflexions à grand angle permettent alors de discerner plus de détails dans la densité électronique, ce qui correspond à une résolution élevée des données de diffraction. En théorie, dans un cristal

parfait, des plans réticulaires infiniment proches pourraient donner lieu à la diffraction et satisfaire la condition de Bragg. En réalité, les cristaux présentent souvent des imperfections et il y a une limite de diffraction naturelle (qui varie d'un cristal à l'autre). L'expérience de diffraction donne alors accès à l'intensité des rayons diffractés par le cristal.

#### IV. 2. Instruments utilisés pour les mesures de diffraction.

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 micro-sources de rayons X (Mo et Cu), avec un détecteur bidimensionnel ATLAS (figure 36). 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. Le diffractomètre est piloté par un PC fonctionnant sous le système d'exploitation Windows. A noter que toutes les données de diffraction ont été enregistrées avec la longueur d'onde du molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) sauf pour le composé  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  qui a été enregistré avec la longueur d'onde du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

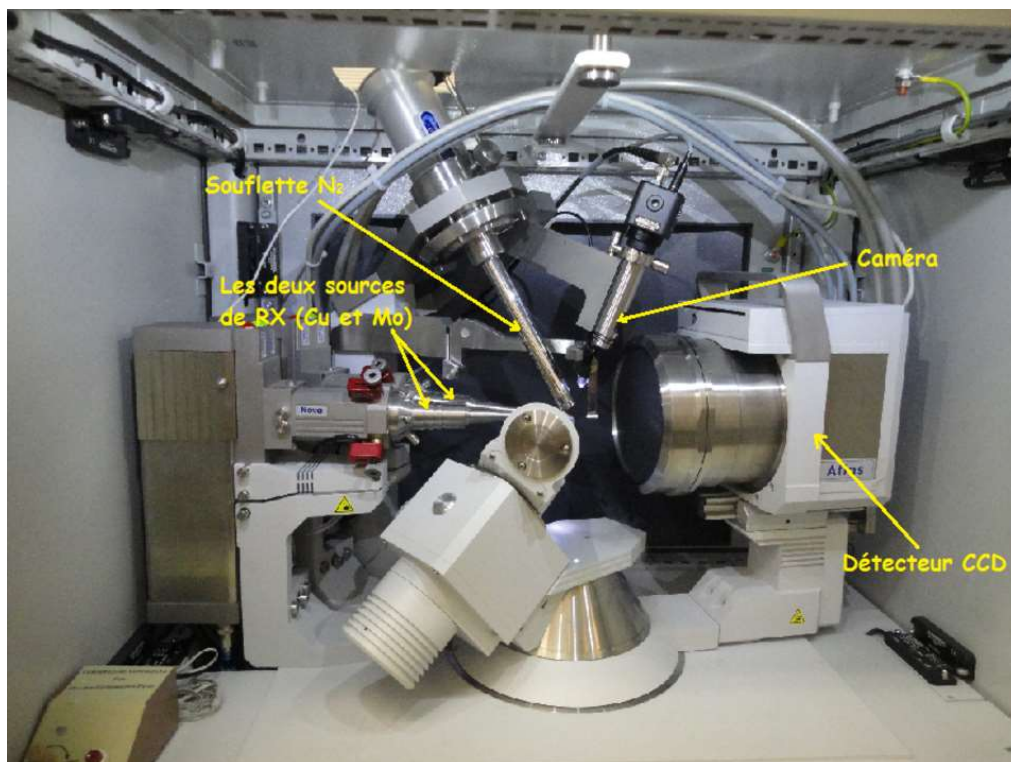


Figure 36. Diffractomètre à rayons-X double microsource Cu-Mo SuperNova

(Oxford diffraction).

#### IV. 3. Mesures et réduction des données de diffraction des rayons X.

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

L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide de 15 images de diffraction a permis la détermination des paramètres de la maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales pour l'acquisition globale de données. On a ensuite lancé une collecte complète à basse température (100 K).

La stratégie employée pour la collecte de données de diffraction est la suivante : afin d'assurer une bonne complétude et une bonne redondance des données, les images de diffraction ont été collectées avec un mode de balayage  $\omega$ -scan. Chaque image correspond à un pas d'oscillation de  $1^\circ$  avec un temps d'exposition adapté à la résolution. Il est important de noter que nous avons utilisé la même stratégie de mesure pour tous les composés.

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme CrystalsCCD (Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.35.21)<sup>76</sup>. Les données sont indexées, intégrées et corrigées des effets de Lorentz et de polarisation en utilisant le programme CrystalsRED (Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.35.21)<sup>77</sup>.

Une correction d'absorption analytique, basée sur un modèle multi-faces du cristal, a été effectuée sur les composés (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O. La stratégie de collecte utilisée a permis une complétude totale de 100% jusqu'au maximum de résolution réciproque ( $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 1,001 \text{ \AA}^{-1}$ ) avec une grande redondance (20,5 en moyenne), permettant ainsi d'améliorer la précision des intensités mesurées.

Les tableaux résumant l'ensemble des conditions de mesures ainsi que les données statistiques des affinements effectués de tous nos composés sont rapportés dans les chapitres suivants.

#### **IV. 4. Résolution et affinement de la structure cristalline.**

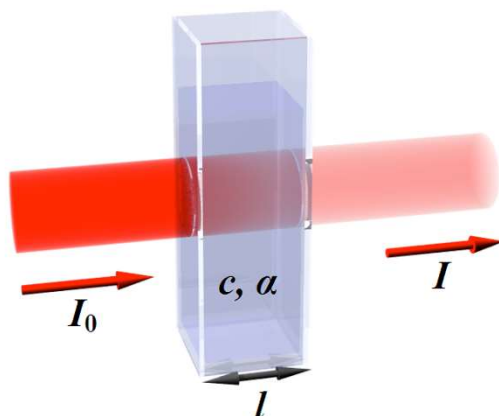
Les structures cristallines des composés étudiés ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme Sir2004<sup>78</sup> intégré dans la suite du logiciel WinGX<sup>79</sup>. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques, paramètres de déplacement atomiques anisotropes et les occupations statiques des sites cristallographiques) ont été affiné par la méthode des moindres carrés appliquée au carré des modules de facteur de structure  $|F|^2$  en utilisant le programme SHELXL97<sup>80</sup>. Les modèles structuraux obtenus ont été vérifiés et validés par les facteurs d'accord non pondéré (R1) et pondéré (wR2) et une estimée de la variance (Goodness Of Fit : GoF).

#### **V. Spectroscopie ultra violet UV-Visible.**

Lorsqu'un composé est exposé à des radiations lumineuses dans la région UV-Visible, il peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse, on dit dans ce cas que la molécule a subi une excitation électronique, parce que certains électrons de la molécule sont projetés de leur état fondamental à un état excité de niveau d'énergie supérieur. Pour un composé donné, l'énergie nécessaire à une excitation électronique doit correspondre à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état fondamental et celle de l'état excité.

##### **V. 1. Loi d'absorption de la lumière - Loi de BEER-LAMBERT-.**

La loi de Beer-Lambert ou loi de Beer-Lambert-Bouguer, et chez les francophones ; loi de Bouguer, est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse. Lorsqu'un faisceau d'intensité  $I_0$  traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmit (émergent) présente une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$   $\longrightarrow$  Il y a eu absorption énergétique (=photons) par les molécules en solutions.



**Figure 37** : Phénomène d'absorption avec  $I < I_0$  .

La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. Cette loi fut découverte par Pierre Bouguer en 1729 puis reprise par Lambert en 1760 et finalement Beer en 1852 y introduisit la concentration, lui donnant la forme sous laquelle elle est le plus souvent utilisée.

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

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha x c}$$

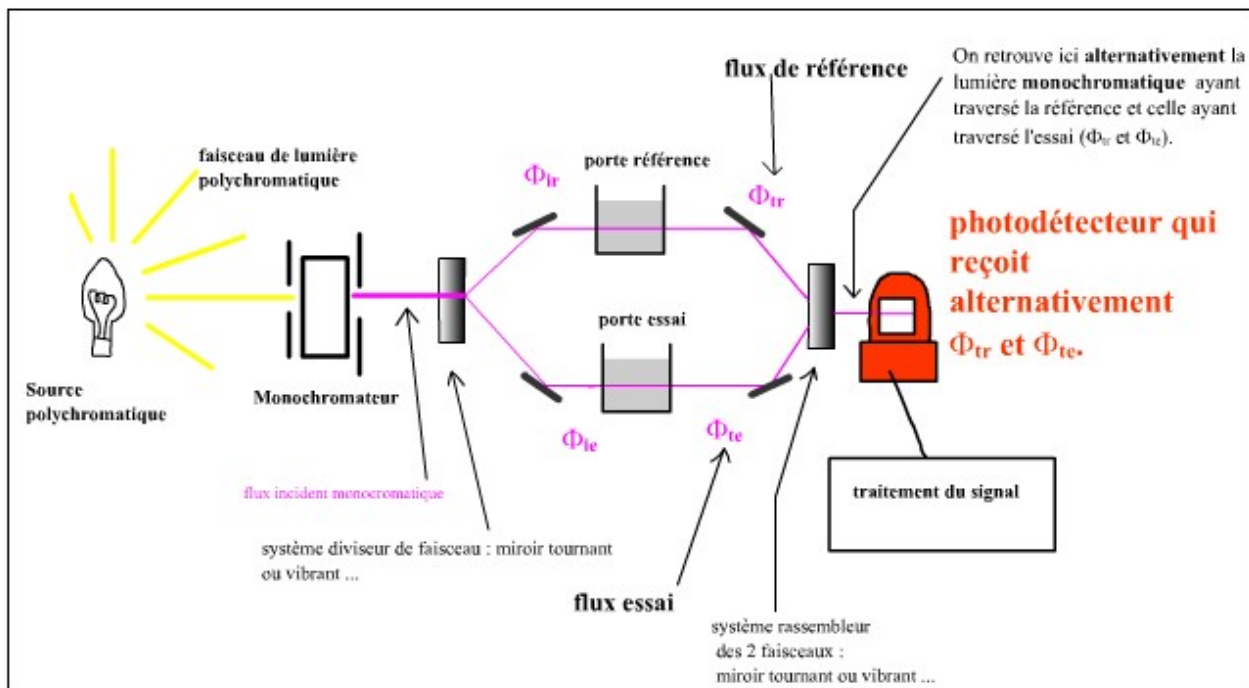
1.  $I_0$ : intensité de la lumière incidente.
2.  $I$ : intensité de la lumière transmise.
3.  $\alpha$ : coefficient d'absorption (en  $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ou en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).
4.  $x$ : longueur du trajet optique (en m ou en cm).
5.  $c$ : concentration de l'entité absorbante (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).
6.  $\lambda$ : longueur d'onde.

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

## V. 2. Le principe du spectrophotomètre.

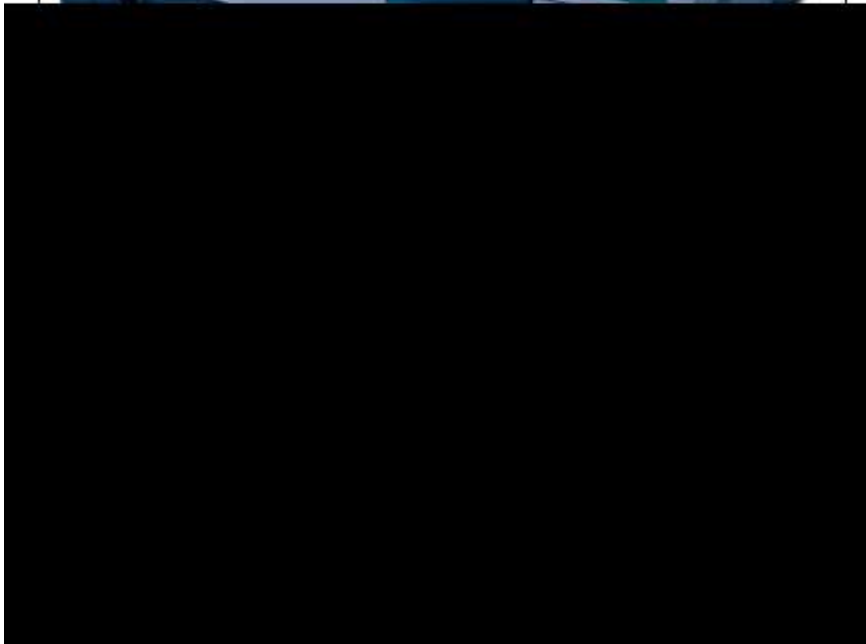
La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement. Le principe consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme des longueurs d'ondes UV-Visible : Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) et une

deuxième lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (Visible). Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission (schéma 06).



**Schéma 06.** Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à deux faisceaux.

Pour l'analyse en absorption UV-Visible de nos composés on a utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type UV Varian Cary 4000 avec une plage spectrale s'étalant de 175-900 nm (figure 38). Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière incidente ( $I$ ) passant au travers de l'échantillon et la compare à l'intensité de la lumière ( $I_0$ ) avant ce passage. Le rapport de ces deux intensités  $I / I_0$  est appelé transmittance et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T). On exprime en fonction de la transmittance la densité optique ou l'absorbance notée  $A$  par :  $A = -\log (\%T)$ .



**Figure 38.** Spectrophotomètre utilisé pour l'analyse d'absorption UV-Vis de nos composés.

## **VI. Propriétés optiques non linéaires.**

### **VI. 1. Introduction.**

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne, relèvent d'interactions entre la lumière et la matière. Les interactions classiques comme la diffusion, la réfraction, la réflexion s'effectuent dans le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. Cela n'est plus vérifié pour de fortes intensités lumineuses comme celles produites par les lasers.

Les propriétés optiques peuvent alors varier en fonction du carré, du cube ou des puissances supérieures de l'intensité de l'onde incidente : il s'agit du domaine de l'optique non linéaire (ONL). Dans cette partie, nous détaillons les approches théoriques et expérimentales des techniques de caractérisation ONL nous permettant de déterminer les propriétés ONL du deuxième et troisième ordre des complexes hybrides semi-organiques étudiés, techniques de génération du second et troisième harmonique.

### **VI. 2. Généralités sur l'optique non-linéaire.**

#### **VI. 2. a. La polarisation de la matière.**

Lorsqu'on place un matériau conducteur sous un champ électrique, on obtient un libre déplacement des charges électriques (électrons, ions) sur tout le volume du matériau, autrement dit, on assiste au passage du courant électrique. Si maintenant on réalise cette même expérience avec un matériau parfaitement isolant, les charges ne seront plus conduites mais légèrement déplacées par rapport à leurs positions initiales. On parle alors de polarisation.

#### **VI. 2. b. L'optique non-linéaire.**

Un rayonnement électromagnétique comme son nom l'indique est constitué d'un champ magnétique et d'un champ électrique. Une lumière agit donc sur un isolant de la même façon qu'un champ électrique seul (polarisation des charges).

Lorsqu'on éclaire un isolant, la polarisation se traduit par la transmission, la diffusion, ou encore l'absorption et la réémission de la lumière. La polarisation induite ( $P$ ) est alors proportionnelle au champ électrique dont la lumière appliquée est la source.

Dans le cas d'un éclairage intense (cas d'un laser puissant par exemple), la contribution non-linéaire de la réponse de ce même milieu n'est plus négligeable engendrant, en plus de la transmission et diffusion habituelles, la génération d'autres effets optiques telle que la génération d'harmoniques (i.e: fréquences multiples de la fréquence fondamentale). La nouvelle polarisation s'écrit alors sous forme de puissances successives du champ électrique.

### VI. 3. Technique de la génération d'harmoniques.

#### VI. 3. a. Génération du Troisième Harmonique (THG).

La génération du troisième harmonique ou THG (Third Harmonic Generation) est une mesure directe de la contribution électronique de la partie réelle de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  **81-82-83**.

Soit  un champ électrique monochromatique incident sur un milieu non linéaire. La polarisation non linéaire qui apparaît dans le milieu peut se mettre sous la forme (01)

La linéarisation de la fonction cosinus laisse apparaître une composante à  $3\omega$  dans l'expression de la polarisation comme le montre la relation (0.1) :

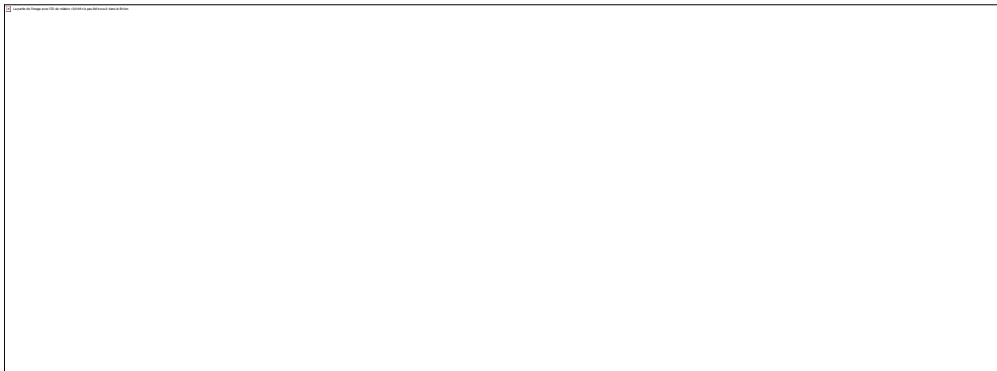
(0.1)

Le premier terme décrit une réponse à la pulsation  $3\omega$  causée par le champ incident appliqué à la pulsation  $\omega$ . Ce terme conduit à la génération du troisième harmonique.

Le second terme décrit une contribution non linéaire de la polarisation à la fréquence du champ incident qui correspond à une dépendance avec l'indice de réfraction du milieu.

Dans cette expérience, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) est utilisée comme matériau de référence. La génération du troisième harmonique est une interaction optique au cours de laquelle trois photons d'énergie  $\hbar\omega$  interagissent avec un photon d'énergie  $3\hbar\omega$ .

Dans la technique de THG illustrée par le schéma 07, on utilise les franges de Maker qui caractérisent une variation de la longueur du chemin optique dans l'échantillon lorsqu'il subit un mouvement rotationnel. On peut alors observer le signal de l'intensité du troisième harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$ . La longueur du chemin optique  $L$  dans l'échantillon est donnée par la relation (0.2).



**Schéma 07.** Principe de la technique de la THG.



(0.2)

avec



(0.3)

où  $d$  désigne l'épaisseur de l'échantillon et  $n_0$  l'indice de réfraction linéaire de ce dernier.

En l'absence d'absorption et de diffusion, l'intensité du troisième harmonique obtenue pour un échantillon dépend du déphasage  $\Delta\Psi$  entre les deux ondes :



(0.4)

Avec



(0.5)

où  $\lambda_\omega$  désigne la longueur d'onde fondamentale et  $L_c$  la longueur de cohérence égale à la distance selon laquelle l'onde limite et l'onde libre du troisième harmonique accumulent un déphasage égal à  $\pi$ . La longueur de cohérence est égale à la différence entre deux chemins optiques correspondant à un maximum et un minimum consécutifs de l'intensité du troisième harmonique.

L'intensité du troisième harmonique obtenue pour un échantillon transparent (tel qu'un échantillon de silice  $\text{SiO}_2$  : matériau de référence) est donnée par la relation (0.6).

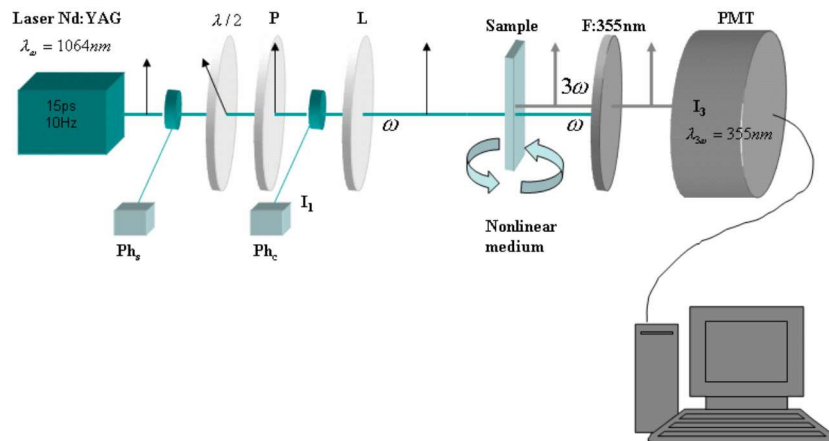
$$I_{3\omega} = \frac{576 \cdot \pi^6}{n_{3\omega} \cdot n_\omega^3 \cdot \lambda_\omega^2 \cdot c^2} \cdot (\chi^{<3>})^2 \cdot I_\omega^3 \cdot L^2 \cdot \left( \frac{\sin\left(\frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c}\right)}{\frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c}} \right)^2 \quad (0.6)$$

Les résultats expérimentaux obtenus se présentent sous forme de franges de Maker.

### VI. 3. a. 1. Montages expérimentaux pour la THG.

Nous avons étudiés les propriétés de la génération du troisième harmonique à l'aide d'un laser Nd-YAG Q-Switch (Model : Continuum). Ce laser délivre une énergie de 1,6 mJ par impulsion à une cadence de 10 Hz et à une longueur d'onde de 1064 nm. La durée des pulses est d'environ 15 ps. Le laser est naturellement polarisé verticalement, soit dans le plan d'incidence de l'échantillon (polarisation P). La direction de la polarisation ayant une influence sur les propriétés non-linéaires, il est nécessaire de pouvoir ajuster la polarisation incidente sur l'échantillon. Nous avons donc inséré, avant l'échantillon, une lame demi-onde en quartz (haute résistance au flux). La polarisation après l'échantillon est sélectionnée par un polariseur conventionnel. Le rapport entre le signal de troisième harmonique généré par notre échantillon et l'intensité du fondamental nous impose une grande dynamique dans le filtrage. L'ensemble filtrant permettant de couper l'IR et de sélectionner le signal harmonique est constitué d'un filtre interférentiel, et de filtres de densité et d'un filtre KG3 ce qui

permet d'obtenir une grande dynamique d'atténuation avec un rapport de  $10^{-9}$  entre la transmission de l'onde fondamentale et celle du signal du troisième harmonique. La détection est assurée par un photomultiplicateur à tube (Model : Hamamatsu) connecté à un oscilloscope numérique synchronisé avec le laser. L'oscilloscope réalise une mesure crête à crête de la tension des pulses de THG puis mesure une valeur moyenne sur un nombre prédéfini de pulses. Le montage utilisé pour les expériences de franges de Maker est schématisé sur le schéma 08.



**Schéma 08.** Montage expérimental du troisième harmonique

Comme nous l'avons vu précédemment, la mesure de franges de Maker nécessite la mesure de l'intensité de la THG en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. Nous avons adapté un moteur électrique à courant continu, muni d'un réducteur, à une platine de rotation. L'alimentation du moteur par une faible tension, permet une rotation lente de l'échantillon. La mesure se fait en lançant l'acquisition des données et la rotation de l'échantillon initialement en incidence normale. Nous arrêtons l'acquisition lorsque l'échantillon a tourné de  $90^\circ$ . Il nous est ensuite possible de tracer le signal de THG en fonction de l'angle. La précision angulaire dépend du temps entre deux mesures (la vitesse de rotation étant constante) et donc du nombre de pulses choisi pour le moyennage. Ce montage à première vue très simple, s'est avéré précis et efficace.

### VI. 3. a. 2. Modèle de calcul de $\chi^{(3)}$ (Kubodera et Kobayashi)

Ce modèle propose deux approches suivant que l'absorption du matériau est négligeable ou non **84 - 85**. Ce modèle compare directement les amplitudes maximales des intensités lumineuses du troisième harmonique du milieu à étudier

avec celles d'une lame de silice fondue SiO<sub>2</sub> de 1 mm d'épaisseur utilisé comme référence. Pour une absorption faible, la relation utilisée pour déterminer l'ordre de grandeur de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre est donnée par la formule :

$$\frac{\chi^{(3)}}{\chi_s^{(3)}} = \frac{2 l_{c.s}}{\pi l} \sqrt{\frac{I^{3\omega}}{I_s^{3\omega}}}$$

avec  $\chi^{(3)} = 2,0 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{V}^2$  à  $\lambda_\omega = 1064 \text{ nm}$  **86-87**.

Dans le cas où l'absorption est significative ( $T < 0,9$ ), la relation devient :

$$\frac{\chi^{(3)}}{\chi_s^{(3)}} = \frac{2}{\pi} L_{c.s} \frac{\alpha/2}{1 - e^{-(\alpha l/2)}} \sqrt{\frac{I^{3\omega}}{I_s^{3\omega}}}$$

où  $\alpha$  désigne le coefficient d'absorption linéaire du matériau à la longueur d'onde fondamentale.

## VI. 2. b. La Génération du second Harmonique.

La génération du second harmonique plus connu sous l'abréviation de SHG est un processus cohérent à 3 photons au cours duquel, 2 photons de pulsation  $\omega$  sont absorbés et donne lieu à la création d'un photon de pulsation  $2\omega$ . Sa première mise en évidence date de 1962 **88** avec l'observation d'une succession périodique de maxima et de minima. Le montage correspondant est calibré à l'aide d'une lamelle de quartz taillée selon une coupe Y. L'utilisation de modèles théoriques développés et exposés dans la littérature **89-90-91-92** permet alors une corrélation avec les résultats expérimentaux comme le montre les franges de Maker de SHG de la figure 39. Ces franges de Maker correspondent à une succession périodique de maxima et de minima de l'intensité du second harmonique en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe, modulé par une enveloppe de transmission. Elles résultent de l'interférence de deux ondes dites libre et forcée coexistant dans le matériau. L'onde libre correspond d'un point de vue physique à la propagation de l'onde harmonique de pulsation  $2\omega$  et de vecteur d'onde  $k2\omega$  indépendamment de sa source et l'onde forcée à la propagation de la polarisation non-linéaire dans le milieu PNL.

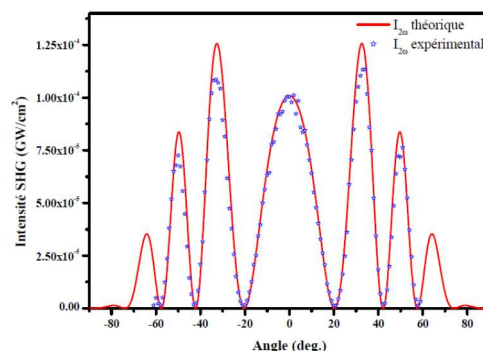
La génération du second harmonique est imputable à la variation temporelle de la polarisation non-linéaire quadratique. La résolution de l'équation non-linéaire de propagation dans un diélectrique non absorbant et amagnétique permet de trouver les ondes du second harmonique. Pour la résolution de cette dernière, on considère qu'une onde électromagnétique se propage suivant l'axe z et des effets transverses négligeables. Avec l'approximation des enveloppes lentement variables et de faible déplétion de la pompe, l'onde électromagnétique solution permet de remonter à l'intensité (via (1.1) ou (1.2)) du second harmonique généré  $I_{2\omega}$  résultante est donnée par l'expression (1.3).

$$I_{\omega} = \frac{n_{\omega} c}{8\pi} |E(\omega)|^2 \text{ en } \text{egr/cm}^2 \quad (\text{CGS}) \quad (1.1)$$

$$I_{\omega} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 n_{\omega} c |E(\omega)|^2 \text{ en } \text{W/cm}^2 \quad (\text{S.I}) \quad (1.2)$$

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{eff}^2 L^2}{c^3 \varepsilon_0 n_{\omega}^2 n_{2\omega}} (I_{\omega})^2 \left( \frac{\sin\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)}{\frac{\Delta k l}{2}} \right)^2 \quad (1.3)$$

où  $L$  correspond à l'épaisseur de l'échantillon,  $I_{\omega}$  l'intensité de l'onde fondamentale,  $d_{eff}$  le coefficient non-linéaire.  $n_{\omega}$  et  $n_{2\omega}$  correspondent respectivement aux indices de réfraction du milieu à la fréquence fondamentale  $\omega$  et la fréquence du second harmonique, et  $\Delta k$  le désaccord de phase entre ces deux ondes.  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide.



**Figure 39.** Franges de Maker du second harmonique générés avec une lame de quartz taillée suivant l'axe y.

On retrouve dans la littérature plusieurs expressions permettant de remonter à l'intensité du second harmonique. Pour un cristal, une simple analyse permet de

retrouver l'expression (1.4) correspondant à l'intensité du second harmonique résultante.

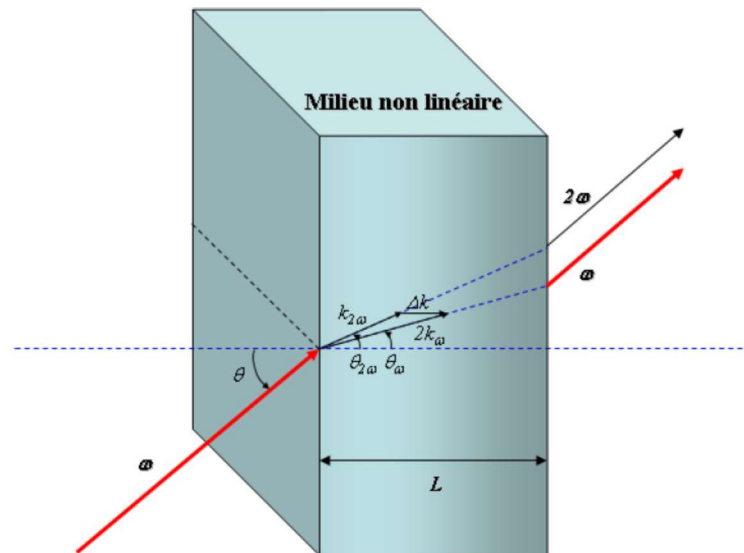
$$I(2\omega) = \frac{128\pi^3 \omega^3}{c^3} \frac{d_{eff}^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 L^2 \text{sinc}^2 \left[ \frac{\Delta k l}{2} \right] \quad (1.4)$$

$$\text{sinc}(x) = \frac{\sin(x)}{x} \text{ et } \Delta k l = (k_\omega - k_{2\omega})L \quad (1.5)$$

correspond au désaccord de phase, et

$$L_c = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (1.6)$$

est la longueur de cohérence du matériau.



**Figure 40.** Génération du second harmonique dans une couche mince.

Bien que cette expression (1.4) soit parfois appliquée pour le calcul des non linéarités des quadratiques des cristaux, celle-ci ne constitue qu'une approximation pour les couches minces. Pour pouvoir décrire l'interaction qui se produit au sein des films minces, Jerpahrgnon et Kurtz [Kurtz] ont établi un modèle donné par l'expression (1.8), et permettant de décrire les franges de Maker.

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{eff}^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega} \varepsilon_0 c^3 \cos^2 \theta} I_{\omega}^{2\omega}(\theta) T_{2\omega}(\theta) L^2 \sin^2 \left[ \frac{\Delta k l}{2} \right] \quad (1.7)$$

### VI. 3. b. 1. Modèles théoriques.

Les principaux modèles de la littérature possèdent chacun leurs spécificités particulièrement en fonction des types d'échantillons à caractériser (poudre, solution, couche mince, matériau massif, ...).

#### VI. 3. b. 1. a. Modèle de Lee.

Le modèle simplifié de Lee et al. [93](#) est utilisé pour des couches minces et basé sur la comparaison des propriétés ONL macroscopiques de l'échantillon étudié avec celles d'une lame de cristal de quartz *y-cut* de 0,5 mm d'épaisseur, en tenant compte en particulier de l'épaisseur du film *d* et de la longueur de cohérence du quartz  $l_{c,q}$  :

$$\frac{\chi^{(2)}}{\chi_q^{(2)}} = \frac{2 l_{c,q}}{\pi d} \sqrt{\frac{I^{2\omega}}{I_q^{2\omega}}} \quad (1.8)$$

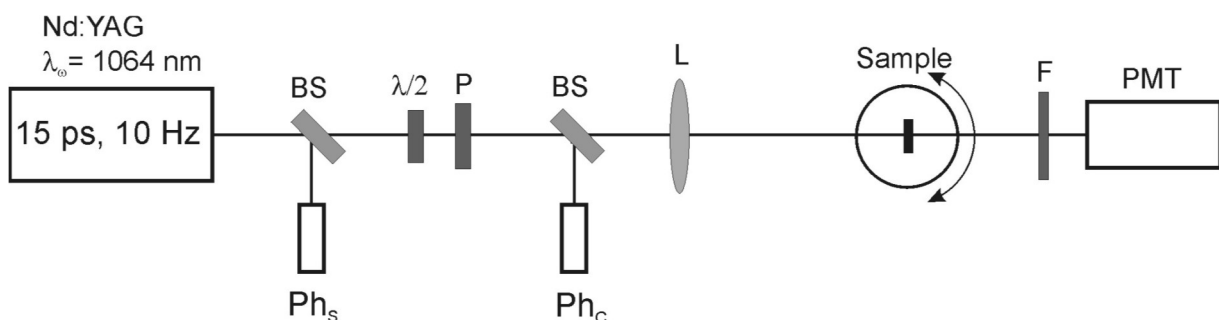
$$\text{avec } l_{c,q} = \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{q(2\omega)} - n_{q(\omega)})} \quad (1.9)$$

où  $\chi^{(2)}$  et  $\chi_q^{(2)}$  désignent respectivement les susceptibilités électriques non linéaires du deuxième ordre du matériau à étudier et du quartz ( $\chi_q^{(2)} = 1,0$  pm/V [94](#)),  $I^{2\omega}$  et  $I_q^{2\omega}$  respectivement les intensités maximales de l'enveloppe du signal de second harmonique du matériau à étudier et du quartz,  $\lambda_{\omega}$  la longueur d'onde du faisceau fondamental ( $\lambda_{\omega} = 1064$  nm),  $n_{q(\omega)}$  et  $n_{q(2\omega)}$  respectivement les indices de réfraction du quartz à la longueur d'onde des faisceaux fondamental et de second harmonique ( $n_{q(\omega)} = 1,534$  à 1064nm et  $n_{q(2\omega)} = 1,547$  à 532 nm [95](#)).

#### VI. 3. b. 2. Montage expérimental.

L'ensemble du dispositif expérimental de la technique SHG utilisée dans le cadre de cette étude repose sur une table de granit. La source est un laser Nd:YAG modèle Continuum Leopard D-10 (schéma 05). Il délivre des impulsions d'une durée de 16 ps et de quelques mJ à 1064 nm avec une fréquence de répétition des impulsions de 10 Hz. Deux lames séparatrices (BS) prélèvent une partie du faisceau incident sur une première photodiode modèle Motorola MRD500 (Ph<sub>s</sub>) pour synchroniser l'acquisition et sur une deuxième photodiode modèle Hamamatsu S1226-8BK (Ph<sub>c</sub>) pour prélever l'énergie du faisceau fondamental. Un système formé d'une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) et d'un polariseur de Glan-Taylor (P) permet de faire varier, si besoin, l'énergie du faisceau incident. Une lentille convergente (L), de distance focale 250 mm, permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon dont l'axe de rotation est placé près du foyer de cette lentille. Une platine optique de rotation motorisée modèle Standa 8MR180 a été approvisionnée et fixée sur une platine de translation manuelle de façon à optimiser la position de l'axe de rotation et de l'échantillon vis-à-vis du faisceau laser incident. La platine optique de rotation possède un moteur pas à pas bipolaire de 200 pas par tour et une résolution de 0,01°/pas. Un filtre passe-bas KG3 (F) coupe la longueur d'onde fondamentale transmise à 1064 nm et laisse passer les harmoniques générés.

Un second filtre sélectif interférentiel FL532 permet ensuite de conserver uniquement le second harmonique à 532 nm ( $\pm 1$  nm). Ce filtre est placé à l'intérieur de l'enceinte d'un photomultiplicateur modèle Hamamatsu R1828-01 (PMT) qui mesure l'intensité du signal de second harmonique. Pour chaque échantillon, les mesures de l'intensité du signal du second harmonique en fonction de l'angle d'incidence s'effectuent sur un total de 50 impulsions lasers pour chaque position angulaire. La variation de l'angle d'incidence est effectuée généralement de  $-60^\circ$  à  $+60^\circ$  autour de la normale au faisceau incident par pas de  $0,2^\circ$ .



## Schéma 09. Montage expérimental de la technique SHG.

### VI. 4. Techniques d'élaboration de couches minces utilisées.

La préparation des cristaux des trois composés hybrides (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> a été décrite précédemment.

Nous avons préparé des films minces pour les mesures SHG et THG. Pour chacun des composés nous avons déposé de petites gouttes de la solution mère où les cristaux se sont développés sur une lame en verre (verres Chevallier SA). On laisse la solution s'évaporer lentement sur une plaque chauffante à 70°C pendant quelques minutes. L'épaisseur des films utilisés dans cette technique est de 800 nm environ (figure 41).

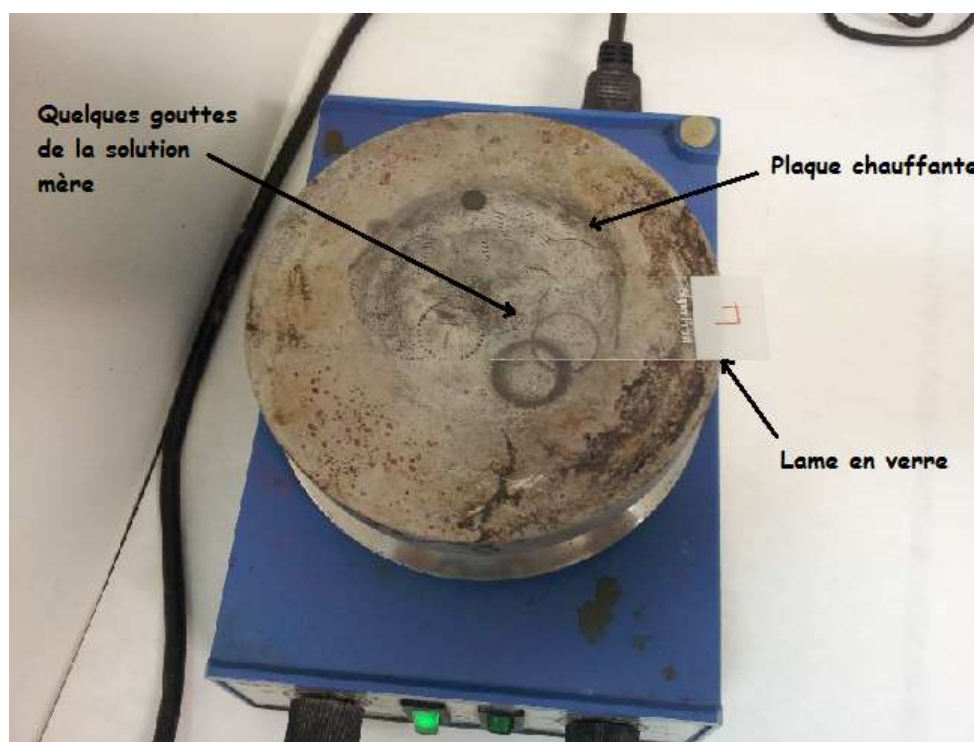
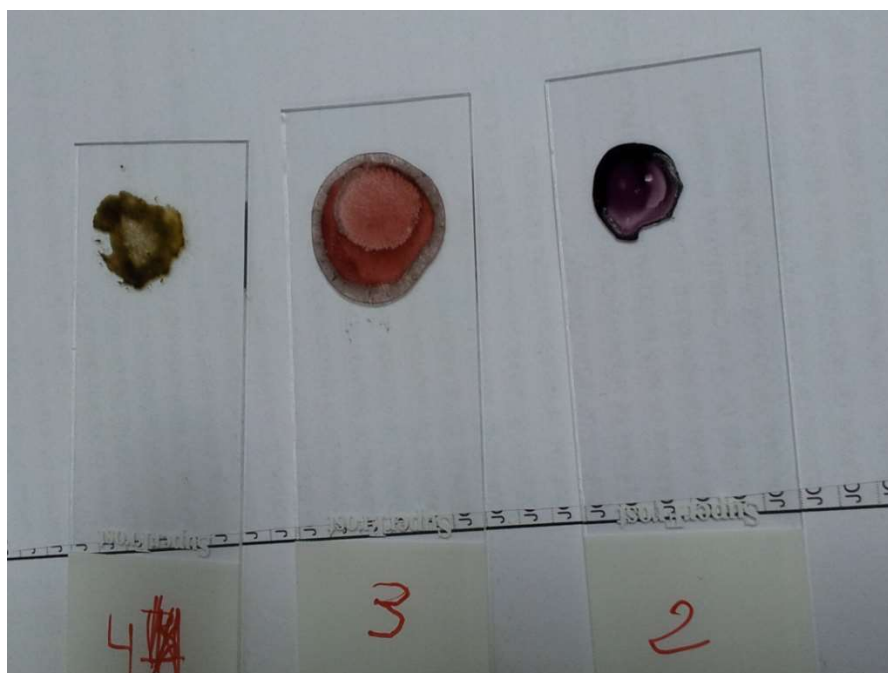


Figure 41. Préparation des films minces pour les mesures SHG et THG.

Nous avons ainsi obtenu des couches minces sur des lames en verre des trois composés (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et cela afin de pouvoir faire les mesures SHG et THG (figure 42).



**Figure 42.** Couches minces des trois composés hybrides.

- 2- Le composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .
- 3- Le composé (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .
- 4- Le composé (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .

## VII. Conclusion.

Nous avons présenté dans cette partie de la thèse les méthodes expérimentales de préparation des composés polymorphiques et des complexes hybrides semi-organiques, ainsi quelques généralités sur les méthodes de caractérisation élaborées sur nos composés (diffraction des rayons X, spectroscopie UV-Visible et optique non linéaire)



---

*CHAPITRE IV*  
*Structures cristallines des*  
*composés polymorphiques*

---

**« Tout ce qui se ressemble n'est pas identique. »**

**William Shakespeare**

---

*Le polymorphe de l'acide para  
aminobenzoïque  $C_7H_7NO_2$   
(PABA- $\alpha$ -P1)*

---



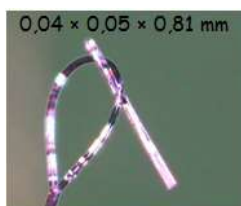
## I. Introduction.

Récemment, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées au polymorphisme des matériaux à base d'acides aminés en raison de leur rôle crucial dans divers processus biologiques fondamentaux, et aussi pour leur utilisation dans l'industrie pharmaceutique<sup>15-96-97-98</sup>. Le but de ces études est de définir les facteurs cinétiques et thermodynamiques pertinents qui contrôlent ce phénomène, permettant ainsi une meilleure optimisation des propriétés physiques.

Dans ce chapitre nous présentons la structure cristalline de deux nouveaux polymorphes. Le PABA- $\alpha$ -P1 présentant un polymorphisme d'empilement (*packing polymorphism*), qui résulte de l'arrangement différent des mêmes molécules. Le second polymorphe étudié est le L-Asp-CI-P2, il présente un polymorphisme de conformation, qui résulte des différents arrangements que peuvent adopter les molécules. Ces dissemblances au sein du crystal donnent lieu à des structures cristallines différentes, d'où des polymorphes cristallisant dans des systèmes cristallins différents, ou dans le même système cristallin, mais dans des classes de symétrie différentes, et avec des réseaux de Bravais différents.

## II. Etude structurale du polymorphe de l'acide para aminobenzoïque $C_7H_7NO_2$ (PABA- $\alpha$ -P1).

L'étude de la réaction entre l'acide aminé PABA ( $C_7H_7NO_2$ ) avec l'acide sélénieux ( $H_2SeO_3$ ), n'a pas conduit au composé hybride souhaité ( $C_7H_7NO_2 + H_2SeO_3$ ) mais plus tôt à un nouveau et cinquième polymorphe du composé PABA. Dans cette partie nous présentons les propriétés structurales de ce nouveau polymorphe mesuré à basse température (100K) et le seul cristallisant dans un groupe d'espace non-centrosymétrique  $Pna2_1$  (orthorhombique) <sup>99</sup>.



**Figure 43.** Cristal du composé PABA- $\alpha$ -P1 collé sur le porte échantillon du diffractomètre.

## II. 1. Données cristallographiques du polymorphe PABA- $\alpha$ -P1.

L'étude cristallographique du composé PABA- $\alpha$ -P1 effectuée sur un monocristal en forme d'une aiguille transparente a permis de déterminer ses paramètres structuraux comme le montre le tableau suivant :

**Tableau 05.** Données cristallographiques et affinement de la structure du PABA- $\alpha$ -P1.

	<b>PABA-<math>\alpha</math>-P1</b>
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Unité asymétrique	2 (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> )
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	274,27
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Mo) (Å)	0,71073
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, Pna2 <sub>1</sub>
Paramètres de maille	a= 26,9945 (8) Å, b= 3,7322 (3) Å, c= 12,6731 (8) Å
Volume Å <sup>3</sup>	1276,80(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Structure non-centrosymétrique, paramètre de Flack	-0,1 (13)
Densité calculée (Mg.m <sup>-3</sup> )	1,427
Taille du cristal (mm)	0,04 × 0,05 × 0,81
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,11
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,959, 0,997
F(000)	576
Sphère d'enregistrement	h= -38 $\longrightarrow$ 38, k= -5 $\longrightarrow$ 5, l= -17 $\longrightarrow$ 17
Réflexions collectées	9638
Paramètres affinés	237

Réflexions indépendantes ( $I > 2\sigma(I)$ )

3604 [R (int)= 0,043 ]

Méthode d'affinement

Full-matrix least squares on  $F^2$

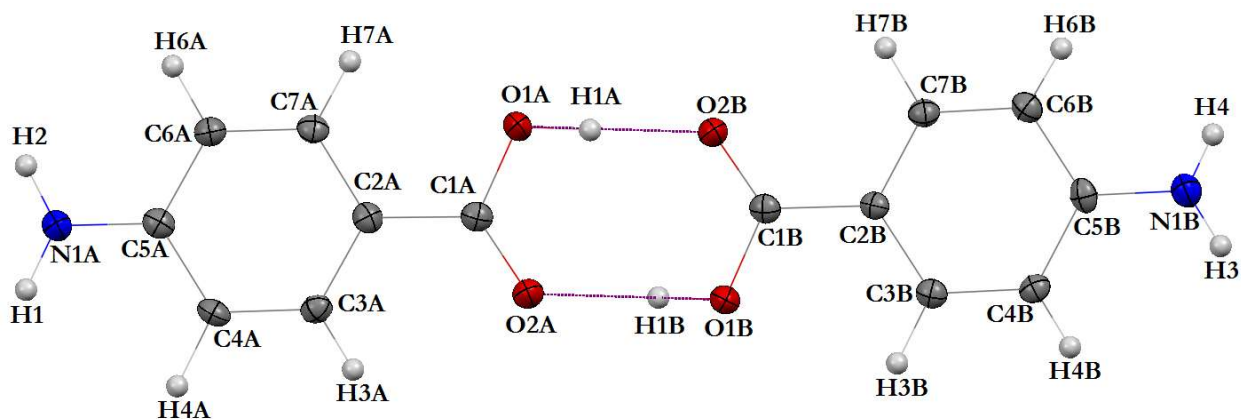
Pics résiduels

0,49 e  $\text{Å}^{-3}$  and -0,21 e  $\text{Å}^{-3}$

---

## II. 2. Description et discussion de la structure du composé PABA- $\alpha$ -P1.

L'unité asymétrique de ce nouveau polymorphe comprend deux molécules structurellement indépendantes de l'acide PABA formant un dimère (figure 44).



**Figure 44.** Unité asymétrique du composé PABA- $\alpha$ -P1.

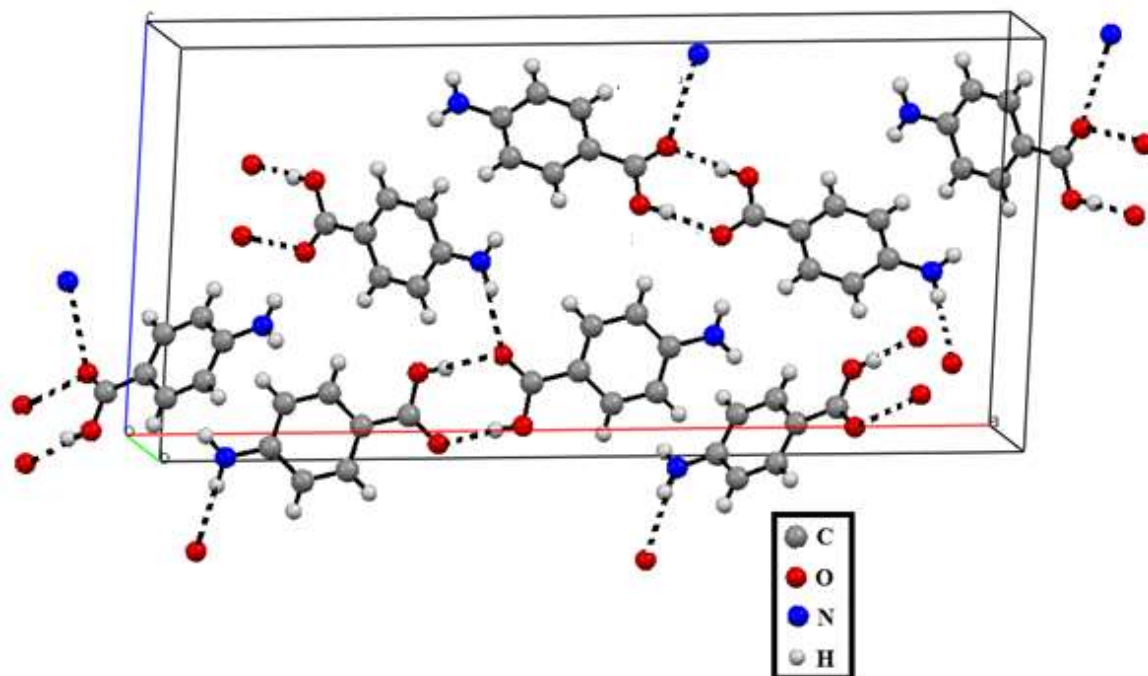
Les ellipsoïdes sont dessinés pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères grises de diamètre arbitraire.

On constate que les longueurs de liaisons C-C aromatiques varient de 1,377(3) Å à 1,405(3) Å, avec une valeur moyenne de 1,392(4) Å et 1,396(4) Å pour les molécules **A** et **B** respectivement. Il est à noter que les longueurs des liaisons C1i-C2i et C5i-N1i ( $i = \mathbf{A}$  ou  $\mathbf{B}$ ) sont significativement plus courtes (de l'ordre de 0,07 Å) que les longueurs des liaisons simples C-C et C-N. Cela a également été observé dans les premiers travaux de Lai & Marsh<sup>1</sup> et révèle par conséquent la structure quinoïde intéressante du polymorphe étudié.

La structure moléculaire du polymorphe PABA est caractérisée par une géométrie plane légèrement déformée, formant une configuration plane due aux différentes interactions intermoléculaires qui impliquent les deux groupes amine et carboxyle. Ces deux groupes sont légèrement courbés dans le même sens par rapport au plan moyen du cycle aromatique de chacune des molécules structurellement distinctes par 0,089(3) Å et 0,100(3) Å, respectivement, pour la molécule **A** et par 0,097(3) Å et 0,127(3) Å pour la molécule **B**. Le déplacement

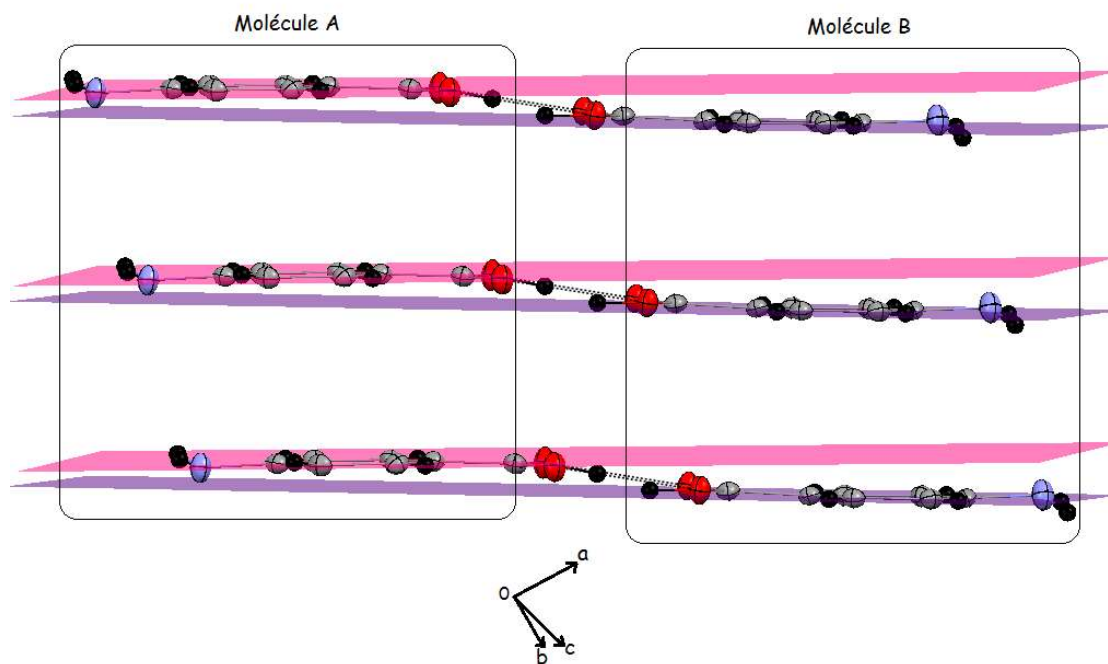
hors du plan du groupe carboxylique se trouve aussi dans l'autre polymorphe PABA<sup>2</sup> et les angles dièdres correspondant à cette déviation sont de 2,7(4) ° pour la molécule **A** et 4,3(4) ° pour la molécule **B**.

L'empilement cristallin est constitué de molécules de l'acide PABA liées entre elles tête à tête (head to head) suivant l'axe **a** pour former des dimères via de fortes et pseudo-centrosymétrique liaisons hydrogènes de type O-H...O (2,610(2) Å et 2,631(2) Å). Chaque dimère est lié à deux autres dimères par interactions de type N-H...O (2,958(3) Å) suivant l'axe **c**, cette interaction affecte la longueur de la liaison O-H...O et crée une asymétrie dans le cycle (Figure 45).



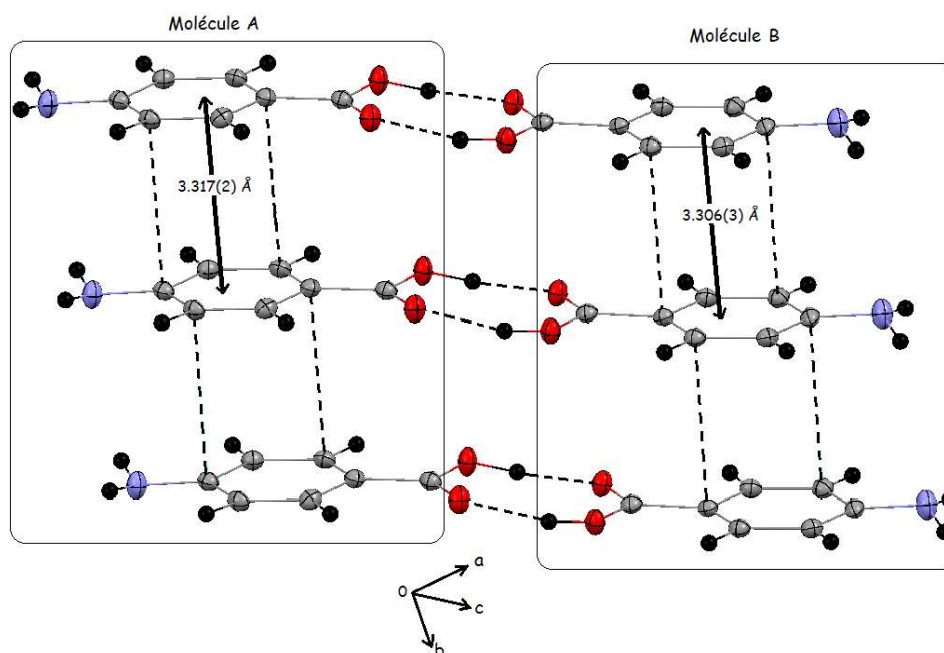
**Figure 45.** Empilement montrant le réseau formé par les interactions O-H...O et N-H...O entre les molécules du PABA- $\alpha$ -P1.

Les molécules **A** et **B** formant un dimère ne sont pas sur le même plan, mais forment entre elles une forme de chaise dont les plans se coupent avec un angle dièdre de 1,76° (figure 46).



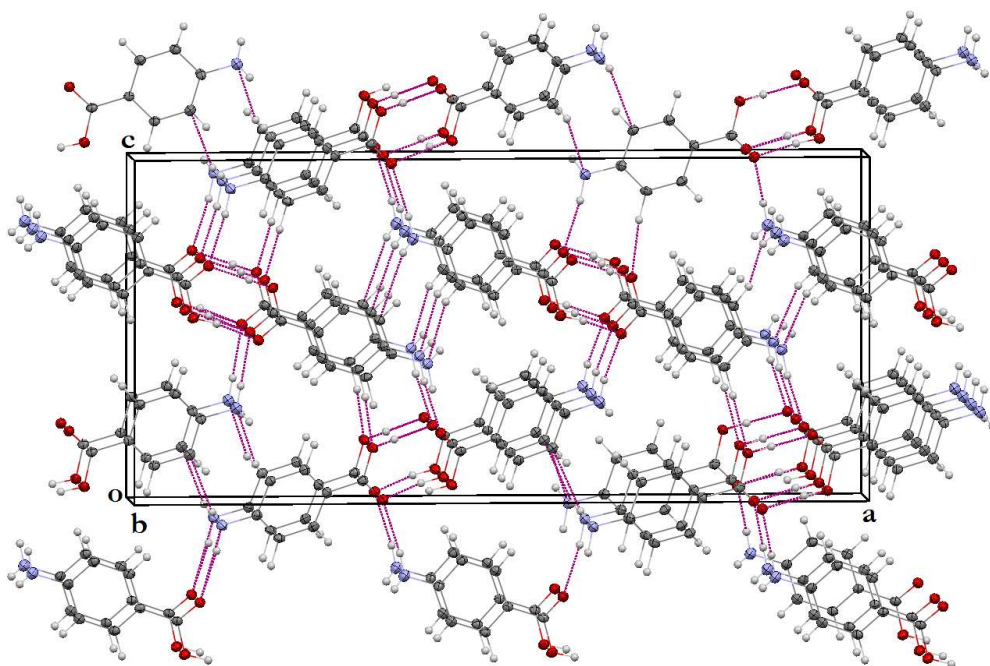
**Figure 46.** Dimère en forme de chaise.

L'étude détaillée de l'empilement moléculaire révèle que la distance moyenne entre les molécules A ( $3,317(2) \text{ \AA}$ ) est légèrement plus grande par rapport à celle observée pour les molécules B ( $3,306(3) \text{ \AA}$ ), ce qui peut être expliqué par le léger décollement du groupe carboxyle par rapport au plan moyen du cycle aromatique (figure 47).



**Figure 47.** Espacement entre les plans des deux molécules **A** et **B**.

Les dimères formés par les molécules PABA donnent naissance à des couches de dimères suivant l'axe **b** (figure 48). Ces couches sont liées entre elles par des liaisons  $\pi$  établies entre les cycles aromatiques, la valeur de la longueur d'interaction diffère pour les molécules **A** et les molécules **B**. L'empilement cristallin est aussi caractérisé par des contacts courts de type C-H...N (figure 49).



**Figure 48.** Packing du PABA- $\alpha$ -P1 montrant les couches formées par les dimères.

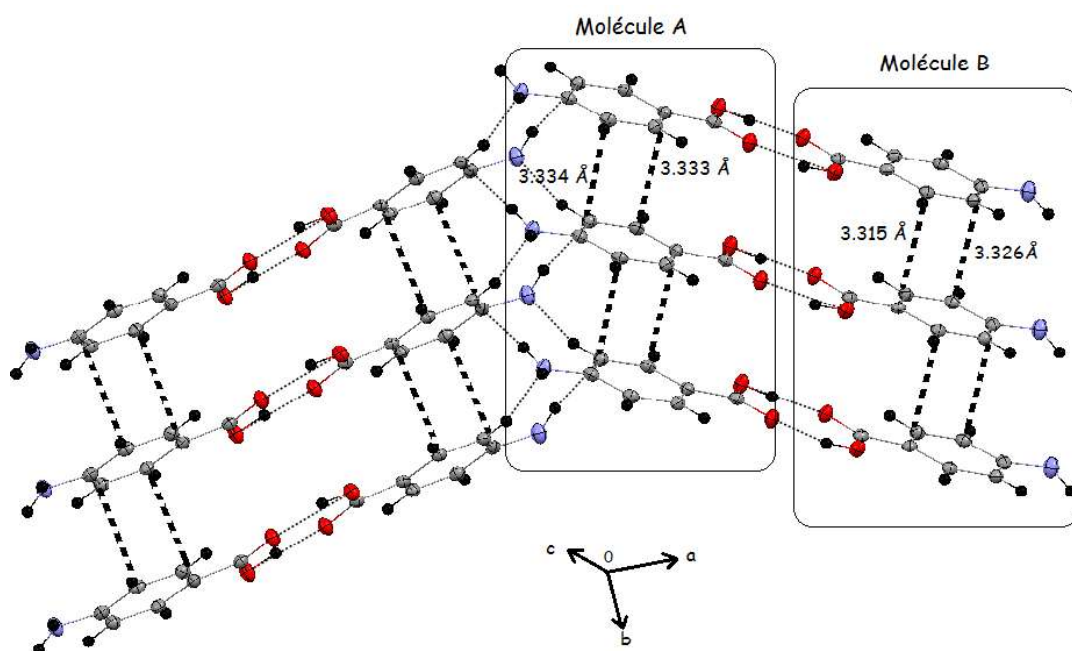


Figure 49. Interactions  $\pi$  entre les couches des dimères du PABA- $\alpha$ -P1.

### II. 3. Liaisons hydrogènes dans PABA- $\alpha$ -P1.

Tous les atomes d'hydrogènes des deux molécules PABA du composé PABA- $\alpha$ -P1 ont été localisés sur des cartes de Fourier différence et leurs positions affinés en mode isotrope (tableau O6). Les valeurs des distances D-H ou X-H (D ou X, porteur de l'atome d'hydrogène) dans cette structure sont obtenues expérimentalement, reflétant une certaine réalité de la liaison hydrogène et différent de celles habituellement rencontrées dans la bibliographie, qui sont en général obtenues par calcul géométrique.

Tableau O6. La géométrie des liaisons hydrogène ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) dans le PABA- $\alpha$ -P1.

D-H...A	Symétrie $G\_t_x t_y t_z^*$	D-H ( $\text{\AA}$ )	H...A ( $\text{\AA}$ )	D...A ( $\text{\AA}$ )	D-H...A ( $^\circ$ )

O1A-H1A...O2B	1_555	0,97(3)	1,64(4)	2,610(2)	176(5)
O1B-H1B...O2A	1_555	0,89(3)	1,76(4)	2,631(2)	166(4)
N1A-H1...O2B	3_544	0,96(5)	2,00(5)	2,958(3)	171(4)
N1B-H3...O2A	2_665	0,83(5)	2,59(3)	3,305(3)	143(3)
N1B-H3...O2A	2_675	0,83(5)	2,73(3)	3,312(3)	128(3)

**\*G<sub>t<sub>x</sub>t<sub>y</sub>t<sub>z</sub></sub>** : Symétrie de l'atome accepteur A.

**G** : Numéro de la position équivalente dans le groupe d'espace.

**t<sub>x</sub>, t<sub>y</sub> et t<sub>z</sub>** : Translations (**±1**) suivant a, b et c par rapport à **G\_555**.

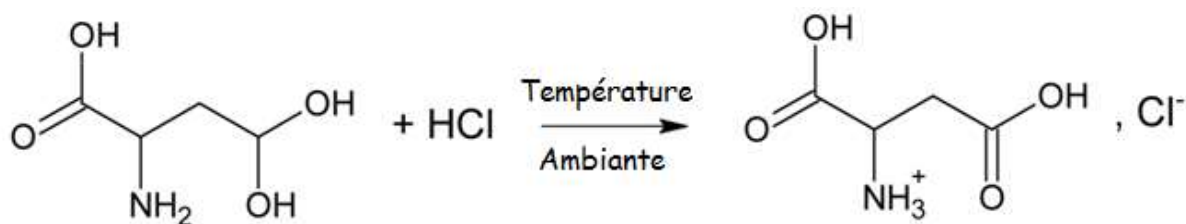
---

*Structure des deux  
polymorphes de l'acide  
L-Aspartique hydrochlorure  
(L-Asp-Cl-P1 et L-Asp-Cl-P2)  
(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ClNO<sub>4</sub>)*

---

**III. Etude structurale des deux polymorphes de l'acide L-Aspartique hydrochlorure (L-Asp-Cl-P1 et L-Asp-Cl-P2).**

L'étude de l'interaction de l'acide aminé, l'acide L-Aspartique (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>1</sub>O<sub>4</sub>) avec l'acide chlorhydrique (HCl), nous a permis de préparer un nouveau polymorphe de l'acide L-Aspartique hydrochlorure C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> (schéma 10).



**Schéma 10.** Réaction de protonation de l'acide L-Aspartique.

Nous rapportons dans cette partie la structure cristalline de ce nouveau polymorphe, dont les données de diffraction ont été mesurées à basse température sur un monocristal. En comparant les résultats avec le polymorphe connu et étudié en 2007 par Chapman & Bryce<sup>6</sup>, on remarque que ce nouveau polymorphe cristallise dans le groupe d'espace  $P2_12_12$  (orthorhombique) comme la majorité des sels des acides aminés, tandis que le polymorphe connu (L-Asp-Cl-P1) cristallise dans le groupe d'espace  $P1$  (triclinique). Les paramètres structuraux de ces deux composés sont consignés dans les tableaux 07 et 08.

### III. 1. Données cristallographiques du composé L-Asp-Cl-P2.

**Tableau 07.** Données cristallographiques et affinement de la structure du L-Asp-Cl-P2.

<b>L-Asp-Cl-P2</b>	
Formule chimique	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>4</sub>
Unité asymétrique	1 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>4</sub> )
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	169,56
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Mo) (Å)	0,71073
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Paramètres de maille	a= 9,7082 (2) Å, b= 8,9123 (2) Å, c= 8,4820 (2) Å
Volume Å <sup>3</sup>	733,88(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Structure non-centrosymétrique,	
Paramètre de Flack	-0,030 (16)
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1,535
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,48
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,936, 0,955
F(000)	352
Forme et couleur du cristal	prisme, incolore
Taille du cristal (mm)	0,20 × 0,14 × 0,12
Indice de Miller	h= -19 → 19, k= -17 → 12, l= -16 → 17
Réflexions collectées	17470
Paramètres affinés	123
Réflexions indépendantes	6012 [R (int) = 0,027 ]
(I > 2σ(I))	
Méthode d'affinement	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Pics résiduels	0,46 e Å <sup>-3</sup> and -0,57 e Å <sup>-3</sup>

### III. 2. Données cristallographiques du composé L-Asp-Cl-P1.

**Tableau 08.** Données cristallographiques et affinement de la structure du L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup>.

	<b>L-Asp-Cl-P1</b>
Formule chimique	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>1</sub> N <sub>1</sub> O <sub>4</sub>
Unité asymétrique	1 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>1</sub> N <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	169,56
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Mo) (Å)	0,71073
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, P 1
Paramètres de maille	a= 5,5888(5) Å, b= 5,6045(6) Å, c= 6,1697(7) Å α=114,570(1) °, β= 97,752(9) °, γ= 95,720(8)°
Volume Å <sup>3</sup>	171,52(3) Å <sup>3</sup>
Z	1
Structure non-centrosymétrique, paramètre de Flack	- 0,01(3)
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1,642
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,51
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,963, 0,981
F(000)	88
Forme et couleur du cristal	prisme, incolore
Taille du cristal (mm)	0,14 × 0,09 × 0,06
Indice de Miller	h= -8 → 8, k= -8 → 8, l= -9 → 9
Réflexions collectées	4428
Paramètres affinés	123
Réflexions indépendantes (I > 2σ(I))	2273 [R (int)= 0,020 ]
Méthode d'affinement	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Pics résiduels	0,30 e Å <sup>-3</sup> and -0,18 e Å <sup>-3</sup>

### III. 3. Discussion des structures des composés L-Asp-Cl-P1 et L-Asp-Cl-P2<sup>6</sup>.

Les structures moléculaires des deux polymorphes sont assez similaires. Les liaisons et les angles intramoléculaires sont comparables (tableau 09). Le caractère hybride organique-inorganique de ces composés met en évidence le transfert de charge qui a eu lieu lors de la réaction entre l'acide Chlorhydrique (HCl) et l'acide L-Aspartique (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>).

**Tableau 09.** Liaisons et angles dans les deux composés L-Asp-Cl-P1 et L-Asp-Cl-P2.

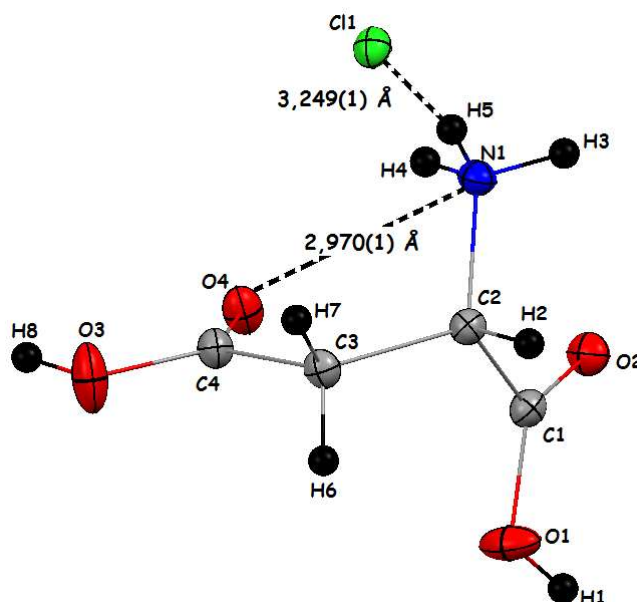
Liaisons et angles	L-Asp-Cl-P2 (le notre)	L-Asp-Cl-P1 <sup>6</sup>
C1-C2	1,5171(14) Å	1,533(2) Å
C2-C3	1,5201(14) Å	1,510(3) Å
C3-C4	1,5058(14) Å	1,513(2) Å
C2-N1	1,4879(14) Å	1,492(2) Å
C1-O1	1,3215(14) Å	1,315(2) Å
C1-O2	1,2080(13) Å	1,208(2) Å
C4-O3	1,3205(13) Å	1,323(2) Å
C4-O4	1,2165(14) Å	1,209(2) Å
C1-C2-N1	107,08(8) °	109,32(13) °
O1-C1-O2	125,47(10) °	126,37(16) °
O3-C4-O4	124,87(10) °	124,22(14) °
C1-C2-C3	114,86(8) °	111,37(13) °
C2-C3-C4	114,17(8) °	111,26(13) °

C1-C2-C3-C4

-62,10(12) °

172,94(14) °

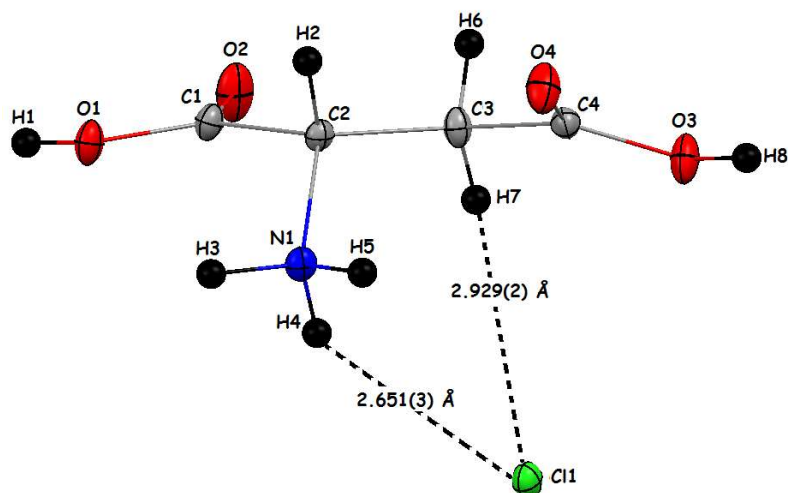
La diffraction des rayons X révèle un nouveau polymorphe (L-Asp-Cl-P2) qui diffère par les torsions autour de la liaison C2-C3, dû essentiellement à la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire de type N-H...O (N1-H4...O4 = 2,970(1) Å), et à un degré moindre à une autre interaction inter unité asymétrique cation-anion de type N-H...Cl (N1-H5...Cl1 = 3,249(1) Å) (figure 50). De ce fait la conformation des fonctions carboxyliques du L-Asp-Cl-P2, par rapport à la liaison-pont C2-C3 peut être assimilée à la forme *cis* (*E*).



**Figure 50.** Principales liaisons hydrogène fixant la conformation *cis* du nouveau polymorphe L-Asp-Cl-P2.

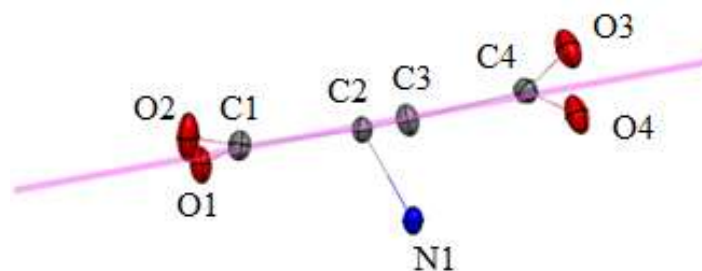
L'unité asymétrique du polymorphe L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup> contient un cation (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>)<sup>+</sup> et un anion (Cl)<sup>-</sup>. Dans ce composé l'absence de la liaison hydrogène intramoléculaire donne plus de liberté de rotation autour de la liaison-pont C2-C3, contrairement à celle observée dans le L-Asp-Cl-P2.

On note aussi la présence de deux interactions inter unité asymétrique cation-anion de type C-H...Cl (C3-H7...Cl1 = 2,929(2) Å) et de type N-H...Cl (N1-H4...Cl1 = 2,651(3) Å) (figure 51).



**Figure 51.** Interactions intra unité asymétrique du composé L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup>.

L'absence d'interactions intramoléculeaires fortes permet plus de liberté de rotation des groupements carboxyliques autour de la liaison-pont C2-C3, ce qui leur confèrent une conformation *trans* (**Z**). Il est à noter que ses groupements carboxyliques adoptent une conformation décalée par rapport au plan moyen formé par les atomes de carbone (figure 52). Cette conformation a été également observée dans la structure du composé DL-Aspartic acid hydrochloride<sup>100</sup>.

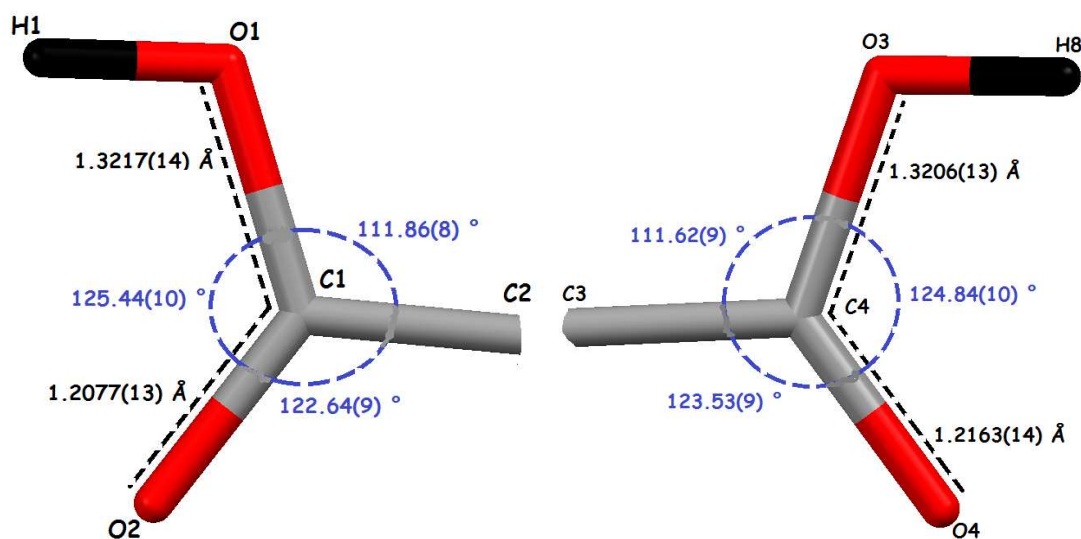


**Figure 52.** Décalage des fonctions COOH par rapport au plan moyen formé par les atomes du carbone.

### III. 3. 1. Cations ( $C_4H_8NO_4^+$ ) des deux polymorphes.

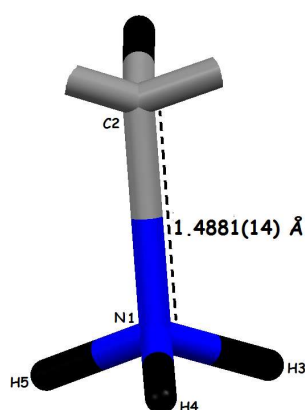
Dans le polymorphe L-Asp-Cl-P2 les groupements carboxyliques ne sont pas déportonnés et présentent une géométrie plane typique d'une hybridation  $sp^2$  légèrement distordue, vérifiée par les distances de liaisons C-O [1,3217(14) Å -

1,2077(13) Å et 1,3206(13) Å - 1,2163(14) Å] (figure 53), et aussi par la valeur des angles autour des carbone C4 et C1 (aux alentours de 120°).



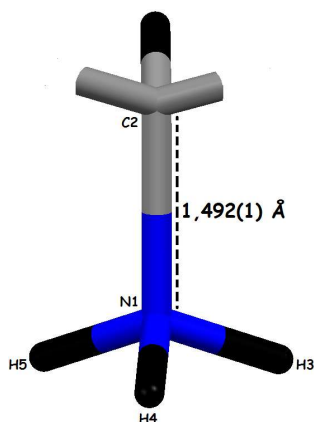
**Figure 53.** Distances C-O et angles dans les deux fonctions acides du L-Asp-Cl-P2.

Dans L-Asp-Cl-P2 la localisation des atomes d'hydrogène sur une carte de Fourier-différence, en particulier les trois atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote confirment qu'un proton a été transféré de l'acide chlorhydrique (HCl) à la molécule de l'acide L-aspartique. Le groupe  $\alpha$ -amino est protoné, il est le seul site susceptible de recevoir un proton et cela est confirmé aussi par la distance de la liaison C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (1,4881(14) Å) différente de la liaison C-NH<sub>2</sub> (1,378-1,380 Å<sup>1</sup>) (figure 54).



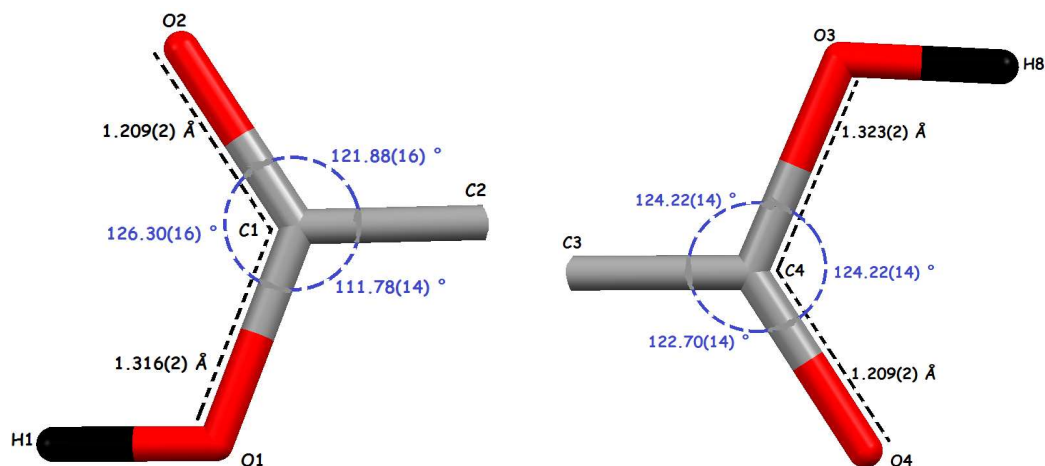
**Figure 54.** Distance de la liaison C-N montrant la protonation du groupe  $\alpha$ -amino dans le composé L-Asp-Cl-P2.

Les mêmes remarques pour le composé L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup> ; il y'a eu un transfert de protons de l'acide chlorhydrique à la molécule de l'acide L-aspartique et cela est confirmé par la longueur de la liaison C-N (1,492(1) Å) (figure 55).



**Figure 55.** Distance de la liaison C-N montrant la protonation du groupe  $\alpha$ -amino dans le composé L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup>.

L'inégalité des distances C-O dans les deux fonctions acides montre clairement qu'ils n'ont pas été déprotonés et présentent une géométrie typique d'une hybridation  $sp^2$  légèrement distordue (figure 56).

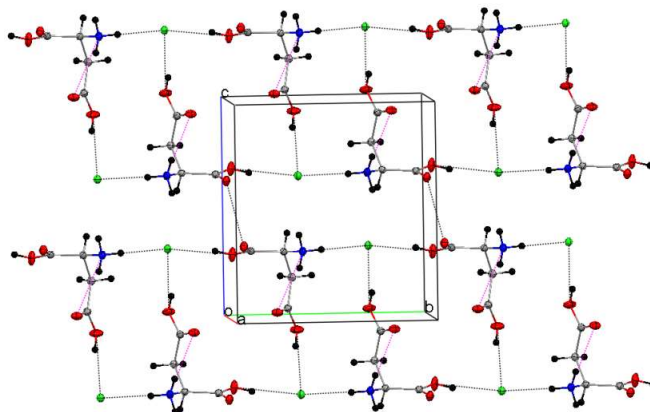


**Figure 56.** Distances et angles des deux fonctions acides hybridé  $sp^2$  du composé L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup>.

### III. 3. 2. Empilement cristallin des deux polymorphes.

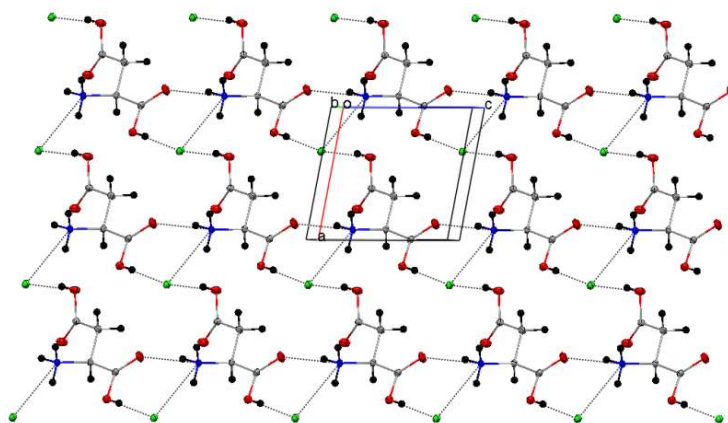
L'empilement cristallin de ces deux sels peut être décrit comme un produit d'addition donneur-accepteur, dans lequel les entités chimiques sont liées entre elle par un vaste réseau de liaison hydrogène.

La figure 57 représente la projection de la structure cristalline du composé L-Asp-Cl-P2 formée par une alternance de couches cationiques  $C_4H_8NO_4^+$  et de couches anioniques  $Cl^-$  le long de l'axe  $b$ .



**Figure 57.** Vue de la structure du composé L-Asp-Cl-P2 suivant l'axe  $a$ , montrant les différentes interactions intra (rose) et intermoléculaire (noire).

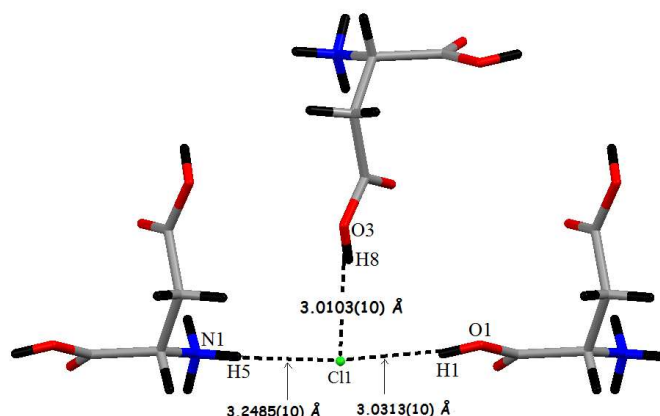
La projection suivant l'axe  $b$  du composé L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup> montre que l'édifice cristallin est formé par une succession de couches cationiques  $C_4H_8NO_4^+$  et de couches anioniques  $Cl^-$  qui se développent le long de l'axe  $c$  et qui se succèdent le long de la direction  $[110]$ .



**Figure 58.** Vue de la structure du composé L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup> suivant l'axe  $b$ .

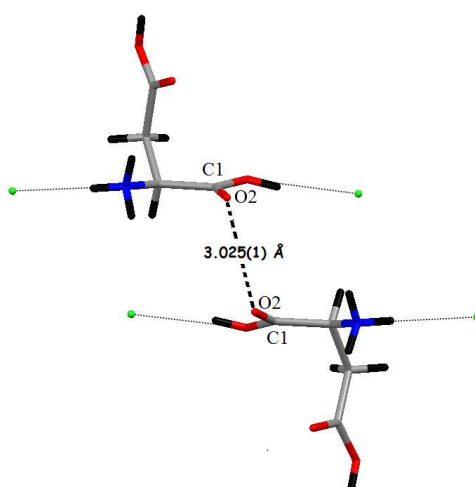
L'empilement cristallin des deux composés contient le même nombre d'interactions cations-anion (**trois**), de types N-H...Cl et O-H...Cl. Dans les deux composés le groupement ammonium (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) est également impliqué dans trois interactions intermoléculaires, deux de type N-H...O avec deux groupements carboxylique différents et la troisième interaction est de type N-H... Cl.

Chaque atome chlore du composé L-Asp-Cl-P2 est entouré par trois molécules d'acide L-aspartique via des interactions anion-cation de type O-H...Cl (O3-H8...Cl1 = 3,0103(10) Å) le long de l'axe c, de type N-H...Cl (N1-H5...Cl1 = 3,2485(10) Å) et de type O-H...Cl (O1-H1...Cl1 = 3,0313(10) Å) le long de l'axe b (figure 59), il est donc triplement accepteur de liaisons hydrogène.



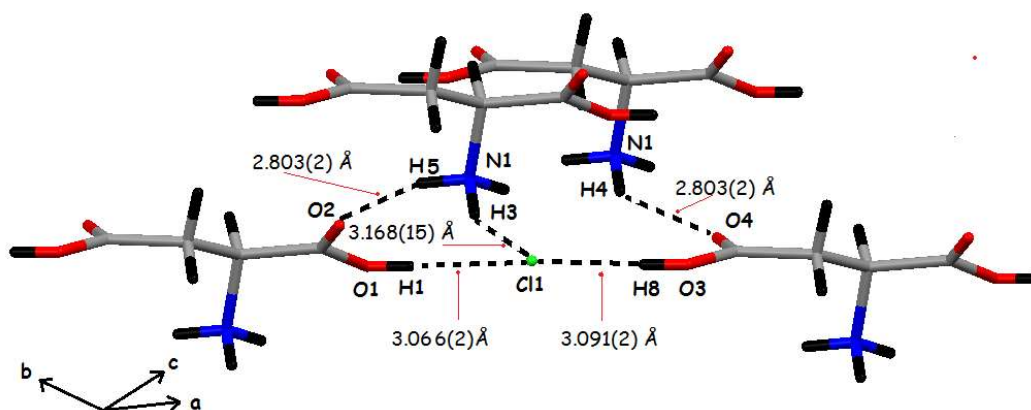
**Figure 59.** Interactions cations-anion dans le composé L-Asp-Cl-P2.

Ce composé est aussi caractérisé par une interaction supplémentaire entre les oxygènes terminaux (O2) liant les molécules de l'acide L-aspartique (O2...O2 = 3,025(1) Å) le long de l'axe c (figure 60).



**Figure 60.** Interaction cation-cation dans le composé L-Asp-Cl-P2.

L'anion  $\text{Cl}^-$  dans le composé L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup> établit trois liaisons hydrogène avec le cation  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_4^+$ , il est donc triplement accepteur de liaisons hydrogène. On constate aussi que les deux groupements carboxyliques sont impliqués dans deux types d'interactions: *cation-anion* et *cation-cation*, les deux groupements OH (O1 et O3) sont connectés à des anions  $\text{Cl}^-$  à travers les interactions (O1-H1...Cl1= 3,066(2) Å et O3-H8...Cl1= 3,091(2) Å), et les oxygènes terminaux O2 et O4 jouent le rôle d'accepteurs de liaisons hydrogène de deux groupements ammonium appartenant à deux cations différents (N1-H5...O2= 2,803(2) Å et N1-H4...O4= 2,803(2) Å). La troisième interaction cation-anion est observée entre le groupement ammonium et l'anion  $\text{Cl}^-$  (N1-H3...Cl1= 3,168(15) Å) (figure 61).

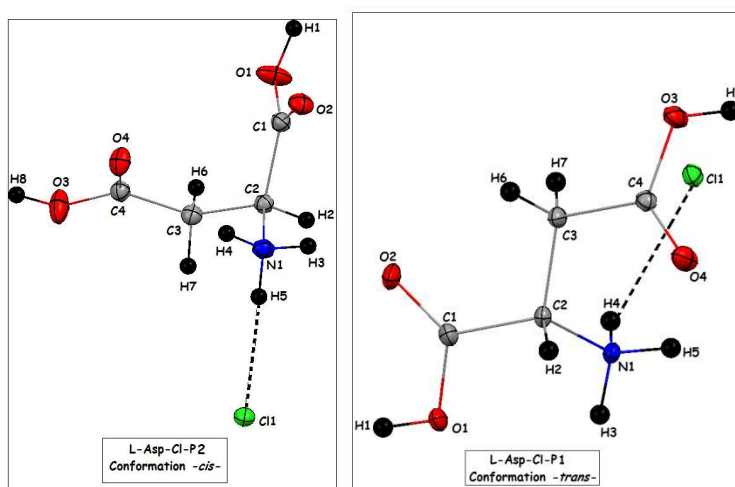


**Figure 61.** Interactions cation-cation et cations-anion dans le composé L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup>.

### III. 4. Comparaison des deux structures.

La différence entre les deux polymorphes consiste dans la conformation des fonctions carboxyliques par rapport à la liaison-pont C2-C3, très affectée par la présence de liaisons hydrogène. En effet dans notre polymorphe L-Asp-Cl-P2, la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire fige ce dernier et donne naissance à une position *cis* de ces fonctions par rapport à la liaison-pont C2-C3. L'absence de la liaison hydrogène intramoléculaire dans le polymorphe connu donne plus de liberté de rotation autour de la liaison-pont C2-C3, d'où la conformation *trans* des fonctions carboxyliques par rapport à la liaison C2-C3. En effet, dans le polymorphe connu les quatre atomes de carbone sont quasiment coplanaires comme l'indique l'angle de torsion (C1-C2-C3-C4 = 172,9(1) °) tandis

que dans notre polymorphe les quatre atomes de carbone forment un angle de torsion de  $(-62,1(1)^\circ)$  (figure 62).



**Figure 62.** Conformation *-cis-* et *-trans-* des deux polymorphes L-Asp-Cl-P1 et L-Asp-Cl-P2.

Le L-Asp-Cl-P2 et le L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup> sont deux composés de même formule chimique ( $C_4H_8ClNO_4$ ) mais avec des paramètres de maille différents, des conformations différentes, un empilement cristallin et un arrangement moléculaire différents, des longueurs de liaisons différentes et des interactions qui diffèrent dans le nombre et le type, toutes ces différences ont donné naissance au polymorphisme de ces deux composés.

Nous résumons dans le tableau 10 les similitudes et les différences des deux polymorphes L-Asp-Cl-P2 et L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup>.

**Tableau 10.** Tableau récapitulatif des différences et des similitudes des deux polymorphes L-Asp-Cl-P1 et L-Asp-Cl-P2<sup>6</sup>.

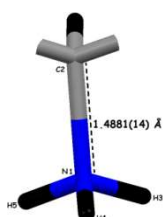
<b>L-Asp-Cl-P2</b>	<b>L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup></b>
Orthorhombique, $P2_12_12$	triclinique, $P 1$
<b>Z=4</b>	<b>Z=1</b>

Un cation ( $C_4H_8NO_4$ )<sup>+</sup> et un anion (Cl)<sup>-</sup> dans l'unité asymétrique. Un cation ( $C_4H_8NO_4$ )<sup>+</sup> et un anion (Cl)<sup>-</sup> dans l'unité asymétrique.

Présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type N-H...O.

Présence d'une interaction inter unité asymétrique de type N-H...Cl.

Conformation *-cis-*

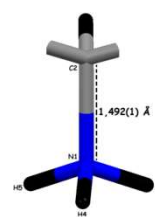


Longueur de la liaison C-N.

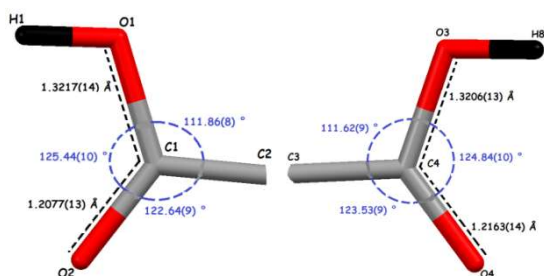
Absence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

Présence de deux interactions inter unité asymétrique de type C-H...Cl et N-H...Cl.

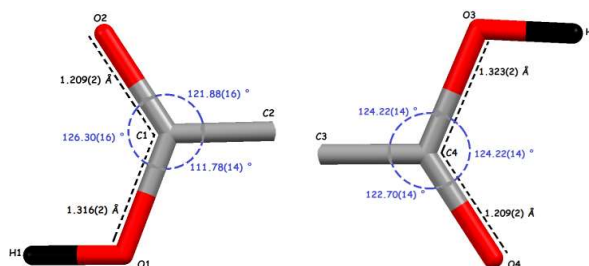
Conformation *-trans-*



Longueur de la liaison C-N.



Angles et longueur des liaisons C-O



Angles et longueur des liaisons C-O

Empilement formé par une alternance de couches cationiques et anioniques le long de l'axe b.

Types d'interactions :

**anion-cation**

2 interactions O-H...Cl

1 interaction N-H...Cl

**cation-cation**

Empilement formé par une succession de couches cationiques et de couches anioniques se succédant le long de la direction [110].

Types d'interactions :

**anion-cation**

2 interactions O-H...Cl

1 interaction N-H...Cl

**cation-cation**

### III. 5. Les liaisons hydrogènes dans le L-Asp-Cl-P2.

La structure cristalline du L-Asp-Cl-P2 contient cinq donneurs et seulement trois accepteurs engagés dans les liaisons par pont hydrogène : trois N-H, deux O-H et un C-H comme donneurs et deux atomes d'oxygènes et un atome de chlore comme accepteur. Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène dans cet assemblage sont donnés dans le tableau 11.

**Tableau 11.** Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans le L-Asp-Cl-P2.

D-H...A	Symétrie $G_{t_x t_y t_z}^*$	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1-H4...O2	4_546	0,875 (17)	2,401 (18)	2,8257 (13)	110,3 (15)
N1-H3...O4	3_556	0,888 (18)	2,078 (18)	2,9354 (12)	161,9 (16)
N1-H4...O4	1_555	0,875 (17)	2,390 (17)	2,9697 (13)	124,0 (14)
O3-H8...Cl1	1_455	0,84 (3)	2,21 (3)	3,0111 (10)	160 (2)
O1-H1...Cl1	2_665	0,83 (3)	2,21 (3)	3,0320 (10)	171 (3)
N1-H5...Cl1	2_655	0,86 (2)	2,40 (2)	3,2486 (10)	167 (2)
N1-H4...Cl1	3_456	0,875 (17)	2,766 (18)	3,5055 (10)	143,2 (14)
C2-H2...Cl1	1_555	0,963 (19)	2,650 (18)	3,4217 (10)	137,4 (15)

\* $G_{t_x t_y t_z}$  : Symétrie de l'atome accepteur A.

$G$  : Numéro de la position équivalente dans le groupe d'espace.

$t_x$ ,  $t_y$  et  $t_z$  : Translations ( $\pm 1$ ) suivant  $a$ ,  $b$  et  $c$  par rapport à  $G_{555}$ .

### III. 6. Les liaisons hydrogènes dans le L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup>.

La structure cristalline du composé L-Asp-Cl-P1 a été étudiée en 2007 par Rebecca P. Chapman & David L. Bryce<sup>6</sup>. Cette structure comporte sept donneurs et cinq accepteurs engagés dans les liaisons par pont hydrogène : trois N-H, deux O-H et deux C-H comme donneurs et quatre atomes d'oxygènes et un atome de chlore comme accepteurs. Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène dans cet assemblage sont données dans le tableau 12.

**Tableau 12.** La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans le L-Asp-Cl-P1.

D-H...A	Symétrie $G_{t_x t_y t_z}$ *	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1-H5...O2	1_554	0,92 (3)	1,92 (3)	2,8026 (18)	158 (3)
N1-H4...O4	1_545	0,89 (3)	2,14 (3)	2,8171 (19)	132 (2)
O1-H1...Cl1	1_656	0,81 (4)	2,26 (4)	3,0658 (16)	176 (2)
O3-H8...Cl1	1_565	0,84 (3)	2,26 (3)	3,0908 (16)	173 (3)
N1-H5...O4	1_555	0,92 (3)	2,58 (3)	3,098 (3)	116 (2)
N1-H3...Cl1	1_655	0,95 (3)	2,33 (3)	3,1683 (16)	147 (2)
N1-H4...Cl1	1_555	0,89 (3)	2,66 (3)	3,3563 (17)	136 (3)
C2-H2...O3	1_655	0,99 (3)	2,56 (2)	3,305 (2)	132,1 (17)

C7-H7...O1	1_455	0,95 (3)	2,57 (3)	3,357 (2)	141 (2)
------------	-------	----------	----------	-----------	---------

**\* $G_{t_x t_y t_z}$**  : Symétrie de l'atome accepteur A.

**G** : Numéro de la position équivalente dans le groupe d'espace.

**$t_x$ ,  $t_y$  et  $t_z$**  : Translations ( $\pm 1$ ) suivant a, b et c par rapport à **G\_555**.

#### IV. Conclusion.

Dans ce chapitre est présentée la structure cristalline du cinquième et nouveau polymorphe de la molécule PABA obtenu après deux ans d'investigations, et le seul à cristalliser dans un groupe d'espace non centrosymétrique ( $Pna2_1$ ). Il présente un *packing polymorphism* résultant d'un arrangement moléculaire différent, et donc des paramètres de maille différents, avec des interactions et des propriétés structurales différentes. Ce composé contient deux molécules PABA (**A** et **B**) structurellement indépendantes formant un dimère lié par deux interactions de type O-H...O. Un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérées de type N-H...O assurent la jonction de l'édifice cristallin.

L'aptitude des molécules à exister à l'état solide sous diverses formes cristallines nous a incité à explorer d'autres systèmes et nous a conduit à un nouveau et deuxième polymorphe de l'acide L-Aspartique hydrochlorure, la première forme polymorphique de ce composé a été étudiée en 2007 par Chapman & Bryce<sup>6</sup>. L'unité asymétrique des deux polymorphes contient un cation d'acide aspartique ( $C_4H_8NO_4$ )<sup>+</sup> et un anion chlorure ( $Cl^-$ ) reliés entre eux par une forte liaison hydrogène de type (N-H...Cl), montrant ainsi le caractère hybride de ces deux composés. Bien que les deux polymorphes aient des caractéristiques similaires en termes de dimensions moléculaires et d'interactions intermoléculaires, des différences importantes sont présentes. Ces dissemblances sont dues essentiellement à la conformation différente des deux molécules à cause de la multitude de possibilités de rotations autour des liaisons C1-C2 et/ou, C2-C3 et/ou C3-C4, et donc un arrangement moléculaire différent au sein du cristal.

La structure cristalline du L-Asp-Cl-P2 est formée par une alternance de couches cationiques  $C_4H_8NO_4^+$  et de couches anioniques  $Cl^-$  le long de l'axe b maintenues par des liaisons hydrogène de type O-H...Cl et N-H...Cl.

L'empilement cristallin du composé L-Asp-Cl-P1<sup>6</sup> montre que l'édifice cristallin est formé par une succession de couches cationiques  $C_4H_8NO_4^+$  et de couches anioniques  $Cl^-$  qui se développent le long de l'axe c et qui se succèdent le long de la direction [110]. Une étude comparative des deux polymorphes L-Asp-Cl-P2 et le L-Asp-Cl-P1 est aussi présentée dans ce chapitre.



---

*CHAPITRE V :*

*Structures cristallines des  
complexes hybrides semi  
organiques à base de  
l'acide sélénieux ( $H_2SeO_3$ )*

---

**« Nul doute : l'erreur est la règle :  
la vérité est l'accident de l'erreur. »**

*Georges Duhamel*

---

*Nouveau complexe :*  
*L'Acide Ortho Ammonium*  
*Benzoïque Hydrogène Sélénite*  
*((o- $\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{B}$ )<sup>+</sup>, ( $\mathcal{H}\mathcal{S}\mathcal{e}\mathcal{O}_3$ )<sup>-</sup>)*  
*( $\mathcal{C}_7\mathcal{H}_9\mathcal{N}\mathcal{O}_5\mathcal{S}\mathcal{e}$ )*

---



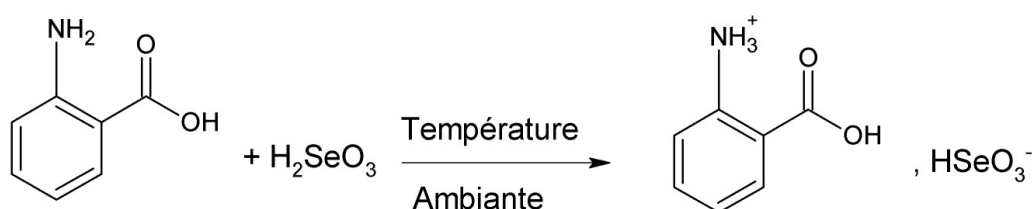
## I. Introduction.

La recherche de nouvelles molécules biologiquement actives nous a incité d'étudier la chimie particulièrement attractive du sélénium, en raison des applications très nombreuses de ses dérivés dans les domaines thérapeutique et biologique. Notre laboratoire s'est intéressé à une nouvelle famille de composés organosélénés à base de l'acide sélénieux et d'acides aminés. Un domaine en fait très peu exploré malgré l'abondance de travaux sur les dérivés sélénés.

Afin d'étudier les interactions intermoléculaires assurant la cohésion dans les édifices cristallins, une série de composés à base d'acide sélénieux et de différents acides aminés (l'acide ortho, méta et para-aminobenzoïque) ont été préparés et caractérisés par diffraction des rayons X. Nous présentons dans ce chapitre l'étude structurale de quatre nouveaux complexes hybrides à base de l'acide sélénieux ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O).

## II. Etude structurale du nouveau complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

La structure du nouveau complexe hybride organoséléné qui est l'Acide Ortho Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>) obtenu par la réaction entre l'acide ortho-aminobenzoïque et l'acide sélénieux (schéma 11). La préparation des cristaux a été décrite en détail dans le chapitre III (Méthodes expérimentales).



**Schéma 11** : Réaction de protonation de l'acide o-aminobenzoïque.



**Figure 63.** Cristal du complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> collé sur le porte échantillon du diffractomètre.

## II. 1. Données cristallographiques du complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrements du composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> sont consignées dans le tableau suivant :

**Tableau 13.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

<b>(o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup></b>	
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> Se
Unité asymétrique	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> Se
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	266,11
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Cu) (Å)	1,5418
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, P 2 <sub>1</sub>
Paramètres de maille	a= 9,3924(3) Å, b= 4,8251(2) Å, c= 9,9231(2) Å β= 101,049(3) °
Volume Å <sup>3</sup>	441,37(2)
Z	2
Structure non-centrosymétrique, paramètre de Flack	-0,03(3)
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	2,002
μ (mm <sup>-1</sup> )	5,813
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,479 , 0,751
F(000)	264
Taille du cristal (mm)	0,07 × 0,08 × 0,29
Sphère d'enregistrement	h= -10 → 11, k=- 3 → 5, l= -11 → 11
Réflexions collectées	1329
Paramètres affinés	144

Réflexions indépendantes ( $I > 2\sigma(I)$ )

1059 [ $R(\text{int}) = 0,0113$ ]

Méthode d'affinement

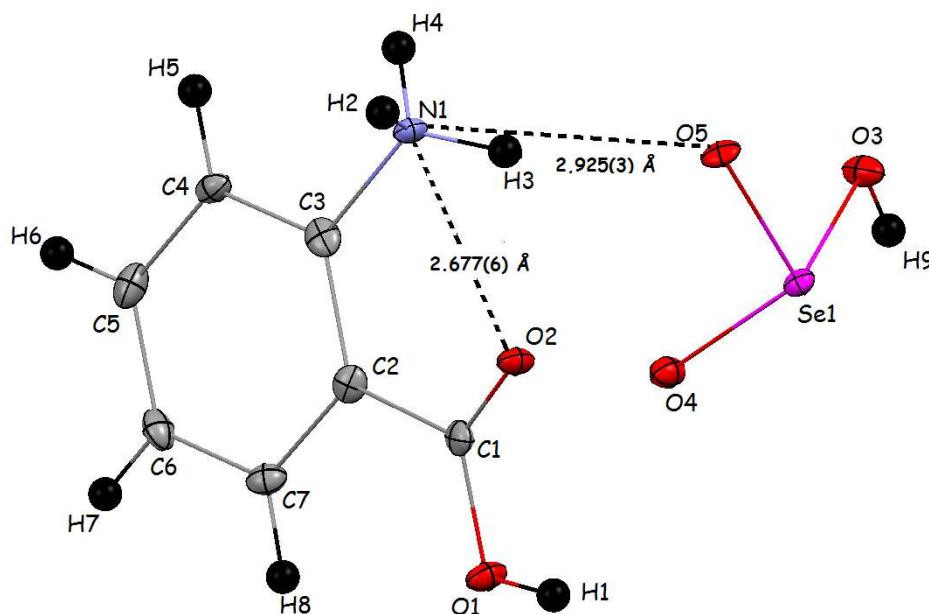
Full-matrix least squares on  $F^2$

Pics résiduels

0,413 and -0,345  $e \text{ \AA}^{-3}$

## II. 2. Description de la structure $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

L'unité asymétrique du complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est constituée d'un cation organique, à savoir l'acide ortho ammonium benzoïque  $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$  et d'un anion minéral, qui est l'hydrogène sélénite  $\text{HSeO}_3^-$  (figure 64).



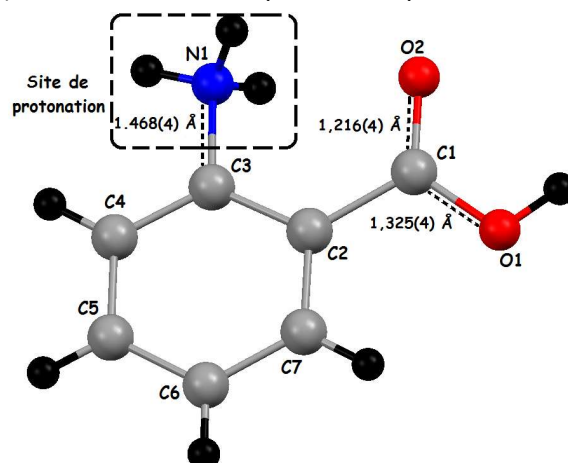
**Figure 64.** Interactions intra-cation et cation-anion dans l'unité asymétrique du complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par une forte liaison hydrogène cation-anion de type N-H...O [ $\text{N1-H3}\dots\text{O5} = 2,925(3) \text{ \AA}$ ] (figure 64), ce qui explique aussi la petite différence observée entre les liaisons courtes Se-O et la délocalisation asymétrique de la charge négative dans l'anion. On note aussi la présence d'une forte interaction intramolécule au sein du cation ( $\text{N1-H3}\dots\text{O2} = 2,677(6) \text{ \AA}$ ).

### II. 2. a. Le cation du complexe $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Le cation est constitué d'un cycle aromatique où les liaisons C-C sont comprises entre  $1,374(6) \text{ \AA}$  et  $1,404(6) \text{ \AA}$  avec une valeur moyenne  $\langle \text{C-C} \rangle$  de  $1,390(6) \text{ \AA}$ . Le groupe ammonium caractérisé par la valeur de la distance de la liaison  $\text{N1-C3}$  ( $1,468(3) \text{ \AA}$ ) est la preuve de la protonation de l'amine. Les deux

distances C1-O2 (1,217(3) Å) et C1-O1 (1,325(4) Å) révèlent aussi que le groupement carboxylique (COOH) n'est pas de déprotoné (figure 65).



**Figure 65.** Longueurs des liaisons C-N, C-O et C-OH révélant la protonation de l'amine et la non réactivité du COOH.

Les atomes du cation organique possèdent une bonne planéité; leurs déviations par rapport au plan moyen du cycle aromatique sont représentées dans le tableau 14. La plus grande valeur de l'écart par rapport au plan moyen est observée pour l'atome O2 (0,3641(1) Å).

L'équation du plan [ $m_1 X + m_2 Y + m_3 Z = D$ ] est :  
 $0,64585X - 0,67454Y - 0,35758Z = 2,29578$ .

**Tableau 14.** Déviations des atomes du cation organique du complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> par rapport au plan moyen.

Atome	d (Å)
C1	-0,1105(1)
C2	-0,0104(1)
C3	0,0169(1)
C4	-0,0077(1)
C5	-0,0082(1)
C6	0,0144(1)
C7	-0,0051(1)
N1	0,0670(1)

O1	0,0499(1)
O2	-0,3641(1)

---

Les atomes C1, O1 et O2 du groupement carboxylique sont légèrement écartés du plan moyen du cycle benzénique de -0,1105(1), 0,0499(1) et -0,3641(1) Å respectivement (tableau 14). L'angle dièdre entre le plan moyen du groupement carboxylique et celui du cycle benzénique est de 12,05°. Les atomes C1, C2, O1 et O2 sont plans et les angles autour de l'atome de carbone C1 sont proches de 120° et reflètent clairement son hybridation  $sp^2$ .

L'atome d'azote N1 s'écarte légèrement du plan moyen du cycle aromatique (0,0670(1) Å). Nous remarquons que les deux groupements exocycliques sont situés d'un même côté de cycle benzénique. Dans les tableaux 15 et 16 sont consignés les principales distances interatomiques et angles des liaisons du cation  $C_7H_8NO_2^+$ .

**Tableau 15.** Distances (Å) dans le cation  $C_7H_8NO_2^+$ .

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
C(1)	O(1)	1,325(4)
C(1)	O(2)	1,216(4)
C(1)	C(2)	1,490(4)
N(1)	C(3)	1,468(4)
C(2)	C(3)	1,404(6)
C(2)	C(7)	1,395(4)
C(3)	C(4)	1,379(6)
C(4)	C(5)	1,396(4)

C(5)	C(6)	1,374(6)
C(6)	C(7)	1,397(6)

Distance C-C moyenne aromatique:  
1,390(5)

**Tableau 16.** Angles de liaisons (°) dans le cation  $C_7H_8NO_2^+$ .

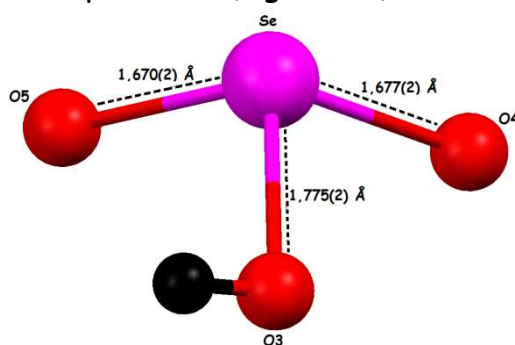
Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
O(1)	C(1)	O(2)	123,00(3)
O(1)	C(1)	C(2)	114,60(3)
O(2)	C(1)	C(2)	122,42(3)
C(1)	C(2)	C(3)	121,51(3)
C(1)	C(2)	C(7)	120,50(3)

N(1)	C(3)	C(4)	117,60(4)
N(1)	C(3)	C(2)	121,00(4)
C(3)	C(2)	C(7)	117,92(3)
C(2)	C(3)	C(4)	121,42(3)
C(3)	C(4)	C(5)	119,50(3)
C(4)	C(5)	C(6)	120,29(3)
C(5)	C(6)	C(7)	120,00(3)
C(2)	C(7)	C(6)	120,79(3)

Angle  $\langle C-C-C \rangle$  moyen aromatique : 119,98(5)

## II. 2. b. L'anion hydrogène sélénite $\text{HSeO}_3^-$ .

L'anion  $\text{HSeO}_3^-$  présente une conformation pyramidale avec trois liaisons Se-O différentes, deux liaisons Se-O courtes (1,677(2) Å and 1,670(2) Å) et une liaison Se-OH longue (1,775(2) Å), ce qui montre clairement que la molécule de l'acide sélénique est mono déprotonée (figure 66).



**Figure 66.** Distances de liaisons dans l'anion hydrogène sélénite.

Dans le tableau 17 sont présentés les principales distances interatomiques et angles de liaisons dans l'anion  $\text{HSeO}_3^-$ .

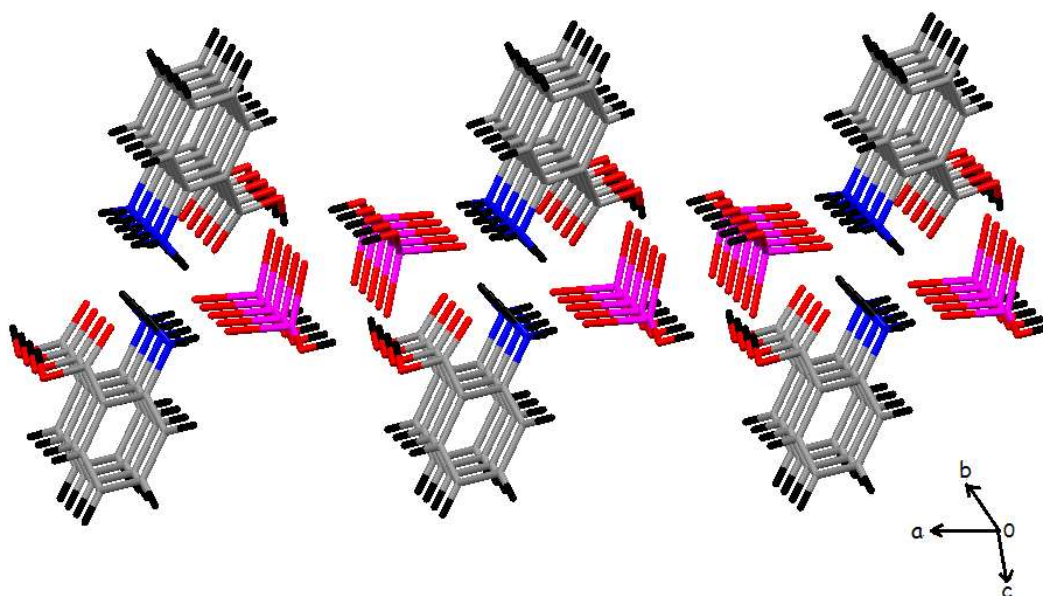
**Tableau 17.** Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le groupement  $\text{HSeO}_3^-$ .

Se1	O3	O4	O5
O3	1,775(2)	2,575(2)	2,688(2)
O4	102,18(1)	1,677(2)	2,682(1)
O5	96,76(1)	106,24(1)	1,670(2)

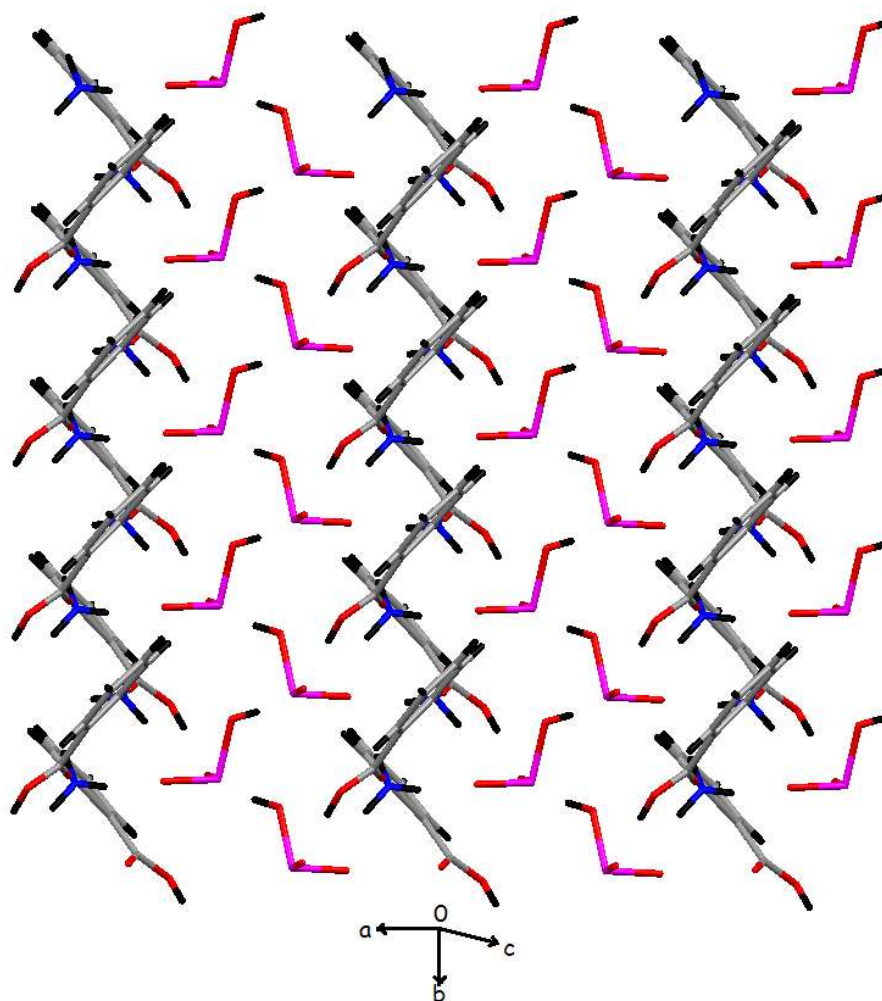
Les trois distances Se-O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.  
 Les trois angles O-Se-O sont au-dessous de la diagonale.  
 Les trois distances O-O sont au-dessus de la diagonale.

## II. 2. c. Empilement cristallin du complexe $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

L'empilement cristallin de la molécule se présente comme une succession de plans cationiques et de plans anionique en formant des couches se développant le long de l'axe **b** (figures 67 et 68).



**Figure 67.** Succession des couches cationiques et anioniques le long de l'axe **b**.



**Figure 68.** Alternance cation-anion dans l'empilement cristallin du complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

La structure cristalline du complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est principalement construite sur la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes de type N-H...O, C-O...O et O-H...O entre les cations, entre les anions et entre les cations et les anions.

1/ Des interactions anions-cations sont observées d'une part entre les atomes d'hydrogène de trois groupement ammonium différents appartenant aux deux couches cationiques différentes (H3, H4 et H2) avec l'oxygène terminal de l'anion  $\text{HSeO}_3^-$  ( $\text{N1-H4...O5} = 2,880(6) \text{ \AA}$ ,  $\text{N1-H3...O5} = 2,925(3) \text{ \AA}$  et  $\text{N1-H2...O5} = 2,785(6) \text{ \AA}$ ). D'autre part, le groupement carboxylique établit une forte liaison hydrogène avec l'oxygène terminal de l'anion  $\text{HSeO}_3^-$  ( $\text{O2...O5} = 2,876(3) \text{ \AA}$ ).

2/ Les pyramides d'hydrogène sélénite s'enfilent en zigzag le long de l'axe b via des liaisons hydrogène de type O-H...O ( $O3-H9...O4 = 2,675(3) \text{ \AA}$ ) (figure 69).

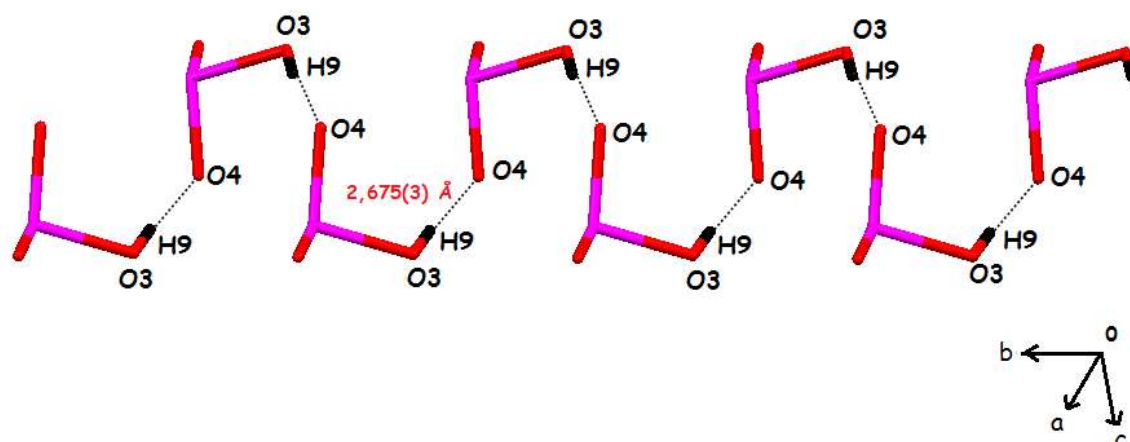


Figure 69. Les chaînes  $HSeO_3^-$  et les interactions anion-anion dans le complexe  $(o-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$ .

3/ Les cations organiques sont connectés entre eux par deux interaction entre deux atomes d'hydrogène du groupement ammonium H4 et H3 avec l'atome d'oxygène O2 du groupement carboxylique ( $N1-H4...O2 = 3,002(6) \text{ \AA}$  et  $N1-H3...O2 = 2,739(4) \text{ \AA}$ )

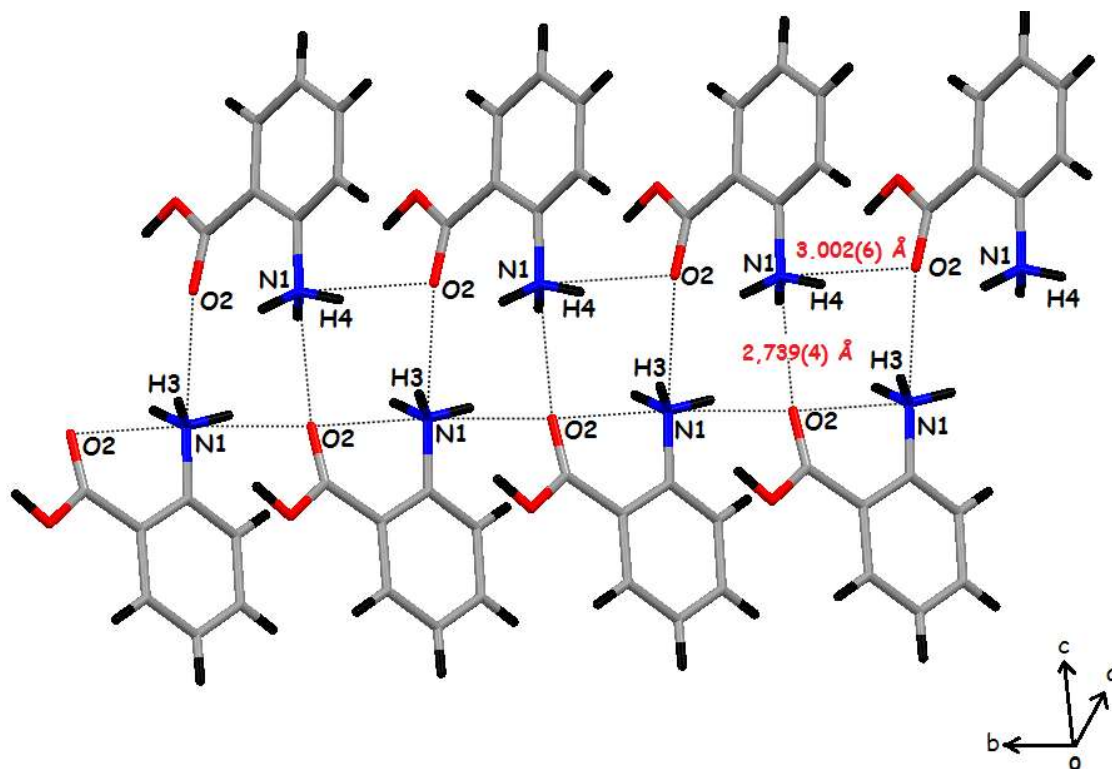


Figure 70. Les interactions cation-cation dans le complexe  $(o-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$ .

### II. 3. Liaisons hydrogène dans le complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .

La construction de l'édifice cristallin est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérées cation-anion, cation-molécules (tableau 18).

**Tableau 18.** La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans le complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .

D-H...A	Symétrie <i>G</i> _ t <sub>x</sub> t <sub>y</sub> t <sub>z</sub> *	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1-H1...Se1	1_565	0,93(4)	2,96(4)	3,864(2)	165(4)
O1-H1...O4	1_565	0,93(4)	1,68(5)	2,591(4)	167(4)
N1-H2...Se1	2_655	1,01(6)	2,89(6)	3,880(4)	170(4)
N1-H2...O3	2_655	1,01(6)	2,56(6)	3,323(4)	133(4)
N1-H2...O5	2_655	1,01(6)	1,83(6)	2,785(6)	158(5)
N1-H3...O2	1_555	0,91(4)	2,32(6)	2,677(6)	103(4)
N1-H3...O5	1_555	0,91(4)	2,03(4)	2,925(3)	168(5)
N1-H4...O2	1_545	0,91(6)	2,57(5)	3,002(6)	109(4)
N1-H4...O5	2_645	0,91(6)	1,98(6)	2,880(6)	171(5)
O3-H9...Se1	2_745	0,86(6)	2,97(5)	3,724(2)	147(5)
O3-H9...O4	2_745	0,86(6)	1,82(4)	2,675(3)	171(5)
C6-H7...Se1	1_556	0,93(4)	2,97(3)	3,677(3)	134(5)
C7-H8...O1	1_555	0,93(4)	2,44(3)	2,760(4)	100(4)

**\* $G_{t_x t_y t_z}$**  : Symétrie de l'atome accepteur A.

**G** : Numéro de la position équivalente dans le groupe d'espace.

**$t_x$ ,  $t_y$  et  $t_z$**  : Translations ( $\pm 1$ ) suivant a, b et c par rapport à **G\_555**.

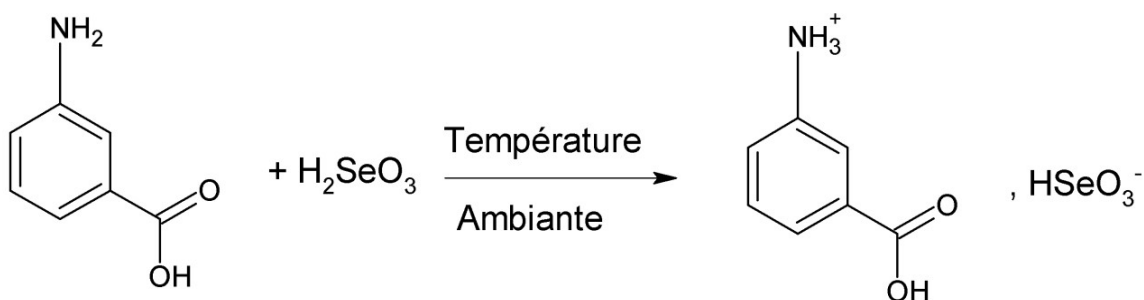
---

*Nouveau complexe :*  
*L'Acide Méta Ammonium*  
*Benzoïque Hydrogène Sélénite*  
*((m- $\text{AAB}$ )<sup>+</sup>, ( $\text{HSeO}_3$ )<sup>-</sup>)*  
*( $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se}$ )*

---

### III. Etude structurale du nouveau complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

L'étude de l'interaction entre l'acide méta-aminobenzoïque et l'acide sélénieux nous a conduit à un nouveau composé hybride qui est l'acide méta ammonium benzoïque hydrogène sélénite (schéma 12). La préparation du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  a été décrite en détail dans le chapitre III (Méthodes expérimentales).



**Schéma 12** : Réaction de protonation de l'acide m-aminobenzoïque.



**Figure 71** . Cristal du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  collé sur le porte échantillon du diffractomètre.

#### III. 1. Données cristallographiques du composé $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Les paramètres de la maille du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  ont été affinés à partir de 9167 réflexions collectées sur un diffractomètre 4 cercles haute résolution (Super Nova d'oxford diffraction). Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau 18.

**Tableau 19.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

<b>(m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup></b>	
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> Se
Unité asymétrique	1(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> Se)
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	266,11
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Mo)	0,71073 Å
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, P 21/n
Paramètres de maille	a= 10,4831(3) Å, b= 5,0312(4) Å, c= 17,3859(2) Å β= 94,063(2) °
Volume (Å <sup>3</sup> )	914,67(8)
Z	4
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1,933
μ (mm <sup>-1</sup> )	4,101
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,4943, 0,6845
F(000)	528
Taille du cristal (mm)	0,20 × 0,10 × 0,10
Sphère d'enregistrement	h= -12 → 13, k=- 6 → 5, l= -22 → 21
Réflexions collectées	9167
Paramètres affinés	127
Réflexions indépendantes	2089 [R (int) = 0,0759]
(I > 2σ(I))	
Méthode d'affinement	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Pics résiduels	0,588 and -0,994 e Å <sup>-3</sup>

### III. 2. Description de la structure du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

L'unité asymétrique du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> est constituée d'un cation organique C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup> et d'un anion minéral HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> (figure 72). La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par une forte interaction intra unité asymétrique cation-anion de type Se...O (Se1...O2 = 3,190(4) Å)

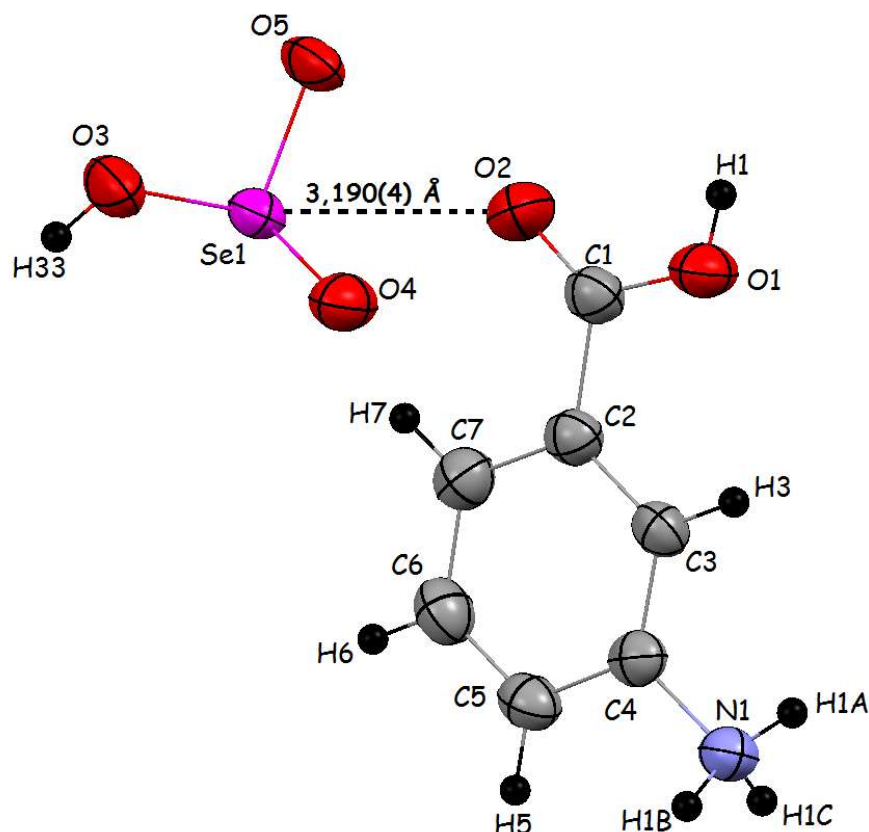
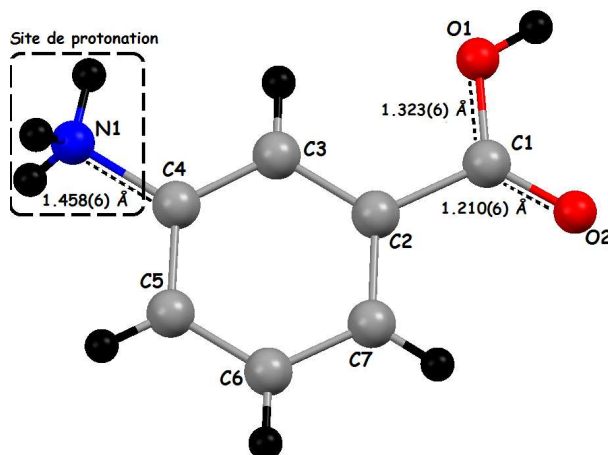


Figure 72. Interaction cation-anion dans l'unité asymétrique du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

#### III. 2. a. Le cation du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

Le cation du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> est mono protoné, la protonation a eu lieu sur le seul site susceptible de recevoir un proton, le groupement amine. La protonation est prouvée par la longueur de la liaison C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (1,458(6) Å); celle de la liaison C-NH<sub>2</sub> étant de: 1,378-1,380 Å<sup>1</sup>. L'environnement de l'atome d'azote est constitué par un tétraèdre déformé (tableau 18). Aussi l'inégalité des

distances C-O et C-OH dans le groupement acide confirme qu'il n'y a pas eu de déprotonation de la fonction carboxylique (figure 73).



**Figure 73.** Longueurs des liaisons C-N, C-O et C-OH dans le cation du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Le cycle benzénique du cation du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  possède une bonne planéité et le groupement COOH dévie légèrement du plan moyen du cycle aromatique avec un angle de  $2,03^\circ$ . Les liaisons C-C sont comprises entre  $1,364(6) \text{ \AA}$  et  $1,397(6) \text{ \AA}$  avec une valeur moyenne  $\langle \text{C-C} \rangle$  de  $1,385(6) \text{ \AA}$ , cette valeur est en très bonne accord avec celle de  $1,384(13) \text{ \AA}^3$  admise pour un cycle benzénique.

L'équation du plan  $[m_1 X + m_2 Y + m_3 Z = D]$  est :  
 $-0.47273 X + 0.64907 Y - 0.59602 Z = -2.33108$ .

**Tableau 20.** Déviation des atomes du cation organique du composé  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  par rapport au plan moyen.

Atome	d
C1	0,0212(5)
C2	-0,0017(3)
C3	-0,0052(2)
C4	0,0064(5)
C5	0,0008(6)
C6	-0,0102(1)

C7	0,0098(5)
N1	0,0074(3)
O1	-0,0217(4)
O2	0,0559 (1)

Les valeurs des angles de liaison C-C-C sont autour de 120° confirmant la bonne planéité du cycle **101**.

L'atome d'azote N1 du groupement amine forme avec ces trois atomes d'hydrogène, localisés sur une carte de Fourier-différence et affinés isotropiquement, un tétraèdre régulier avec des angles de liaisons H-N1-H égaux (109,5(4) °, 109,5(4) ° et 109,4(4) °). L'atome d'azote N1 est coplanaire avec le cycle aromatique (écart de 0,0074(3) Å).

Les atomes C1, O1 et O2 du groupement carboxylique sont légèrement écartés du plan moyen du cycle benzénique. L'angle dièdre entre le plan moyen du groupement carboxylique et celui du cycle benzénique est de 2,03° ce qui montre clairement la bonne planéité du cycle benzénique avec la fonction acide. Les angles de liaison O1-C1-O2, O1-C1-C2 et O2-C1-C2 ont pour valeurs respectives (123,73(4) °, 112,6(4) ° et 123,7(4)° ) proches de celles que prévoit l'hybridation  $sp^2$ .

Dans les tableaux 21 et 22 on rapporte l'ensemble des paramètres géométriques du cation organique  $C_7H_8NO_2^+$ .

**Tableau 21.** Les distances (Å) dans le cation du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
C(1)	O(1)	1,322(6)
C(1)	O(2)	1,210(6)
C(1)	C(2)	1,495(6)
N(1)	C(4)	1,458(6)

C(2)	C(3)	1,392(6)
C(2)	C(7)	1,397(6)
C(3)	C(4)	1,364(6)
C(4)	C(5)	1,393(6)
C(5)	C(6)	1,374(6)
C(6)	C(7)	1,392(7)

Distance C-C moyenne aromatique:  
1,385(7)

**Tableau 22.** Les angles de liaisons (°) dans le cation du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
O(1)	C(1)	O(2)	123,73(4)
O(1)	C(1)	C(2)	112,70(4)
O(2)	C(1)	C(2)	123,66(4)
C(1)	C(2)	C(3)	120,80(4)
C(1)	C(2)	C(7)	119,27(4)
N(1)	C(4)	C(3)	119,30(4)
N(1)	C(4)	C(5)	119,30(4)

C(3)	C(2)	C(7)	119,90(4)
C(2)	C(3)	C(4)	119,50(4)
C(3)	C(4)	C(5)	121,43(4)
C(4)	C(5)	C(6)	119,10(4)
C(5)	C(6)	C(7)	120,60(5)
C(2)	C(7)	C(6)	119,40(5)

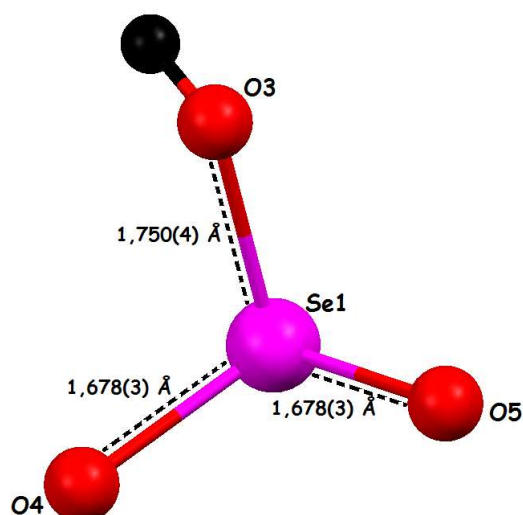
Angle <C-C-C> moyen aromatique: 119,98(4)

### III. 2. b. L'anion hydrogène sélénite $\text{HSeO}_3^-$ .

L'atome de sélénium (Se) lié à trois atomes d'oxygène par des liaisons covalentes, a une géométrie pyramidale. Les anions pyramidaux  $\text{HSeO}_3^-$  sont caractérisés par deux types de liaisons Se-O :

1. Deux liaisons courtes Se-O [ $\text{Se1-O5} = 1,658(3) \text{ \AA}$ , et  $\text{Se1-O4} = 1,678(3) \text{ \AA}$ ] correspondent aux atomes d'oxygène terminaux.
2. Une liaison longue Se-OH [ $\text{Se1-O3} = 1,750(4) \text{ \AA}$ ] correspond à l'atome d'oxygène non terminal.

Et cela confirme qu'il y a eu un transfert de proton depuis l'acide sélénieux vers l'acide aminé (l'acide m-aminobenzoïque).



**Figure 74.** Distances Se-O et Se-OH dans l'anion hydrogène sélénite.

Dans le tableau 23 on trouve les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans l'anion  $\text{HSeO}_3^-$ .

**Tableau 23.** Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement  $\text{HSeO}_3^-$

Se1	O3	O4	O5
O3	1,750(4)	2,640(3)	2,494(2)
O4	100,71(2)	1,678(3)	2,613(2)
O5	94,04(2)	103,12(2)	1,658(3)

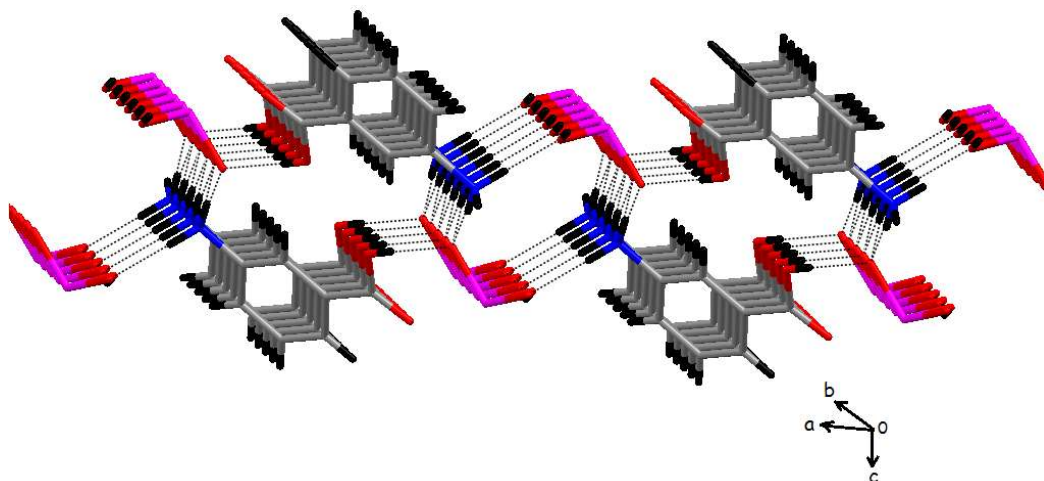
Les trois distances Se-O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les trois angles O-Se-O sont au-dessous de la diagonale.

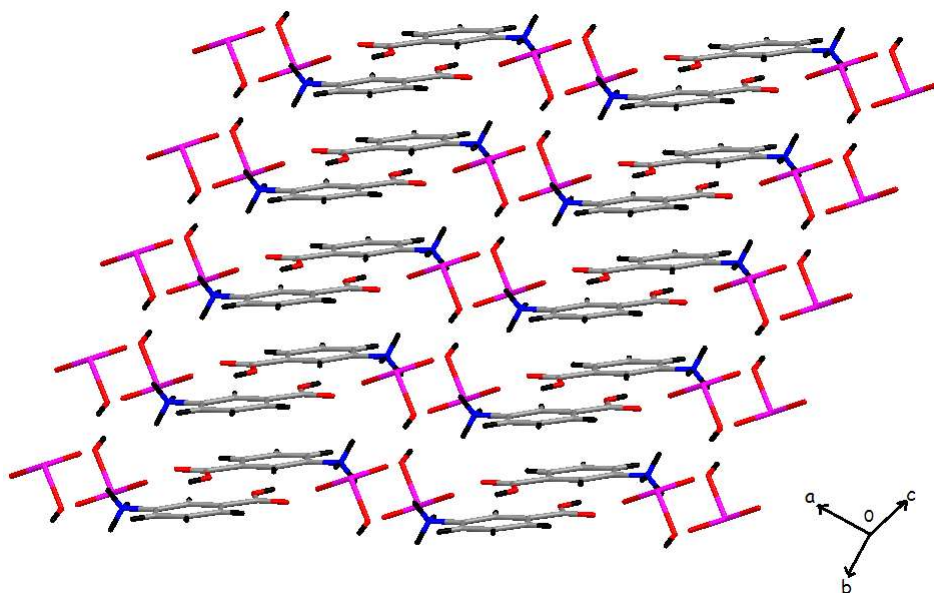
Les trois distances O-O sont au-dessus de la diagonale.

### III. 2. c. Empilement cristallin du complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

La structure est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques se développant le long de l'axe  $b$ . Des liaisons hydrogènes reliant ces entités assurent le maintien de l'édifice cristallin (figures 75 et 76).



**Figure 75.** Couches cationiques et anioniques formées dans le complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

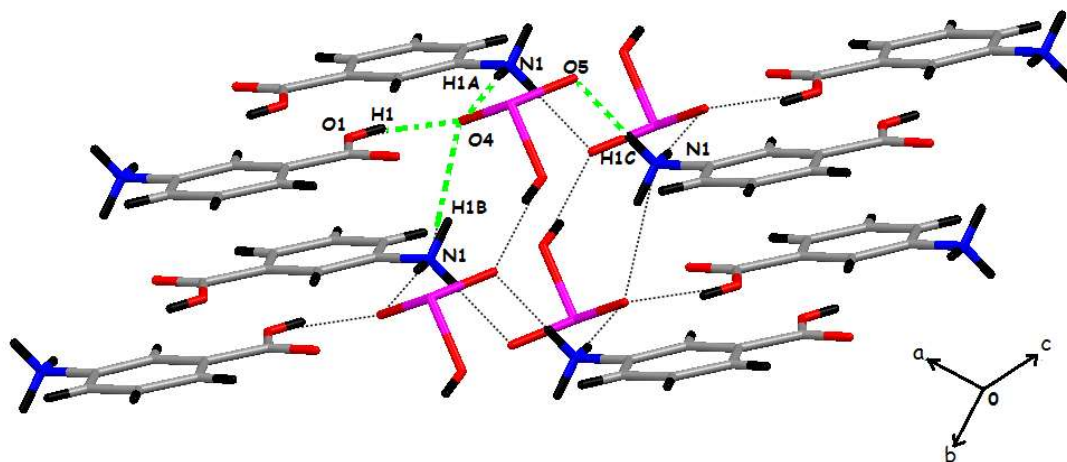


**Figure 76.** Empilement cristallin du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Les cations organiques et les anions minéraux sont liés les uns aux autres par des interactions par pont de type O-H...O et N-H...O donnant naissance à un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

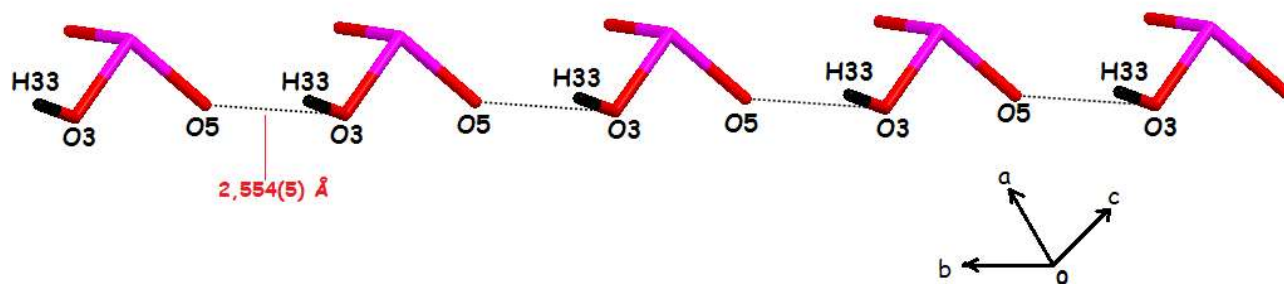
Deux types d'interactions sont observés dans cet arrangement moléculaire :

1/ Des interactions anions-cations sont observées d'une part entre les atomes d'hydrogène de trois groupements ammonium appartenant à trois cations différents de trois couches différentes avec les deux oxygènes terminaux O4 et O5 du groupement  $\text{HSeO}_3^-$  ( $\text{N1-H1A}\dots\text{O4} = 2,968(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{N1-H1B}\dots\text{O4} = 3,046(5) \text{ \AA}$  et  $\text{N1-H1C}\dots\text{O5} = 2,706(5) \text{ \AA}$ ). D'autre part, le groupement carboxylique établit une forte liaison hydrogène avec l'oxygène terminal O4 de l'anion ( $\text{O1-H1}\dots\text{O4} = 2,605(5) \text{ \AA}$ ) (figure 77).



**Figure 77.** Interactions cation-anion (en pointillés vert) dans le complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

2/ Des interactions de type O-H...O observées entre les anions qui forment des chaînes  $[(\text{HSeO}_3^-)]_n$  via l'interaction  $\text{O3-H33}\dots\text{O5}$  ( $2,554(5) \text{ \AA}$ ) le long de l'axe b (figure 78).



**Figure 78.** Chaines formées par les interactions anion-anion dans le complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

### III. 3. Liaisons hydrogène dans le complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

La construction de la structure cristalline est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène (tableau 24)

**Tableau 24.** La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans le complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

D—H...A	Symétrie $G_{\text{ } t_x t_y t_z}$ *	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O1-H1...Se1	1_545	0,80(3)	2,91(4)	3,585(3)	143(2)
O1-H1...O4	1_545	0,80(3)	1,81(3)	2,605(5)	168(3)
N1-H1A...O4	3_665	0,89(3)	2,10(3)	2,968(5)	165(3)
N1-H1B...O4	3_675	0,89(4)	2,19(3)	3,046(5)	162(3)
N1-H1C...Se1	1_655	0,89(4)	2,98(4)	3,777(4)	151(2)
N1-H1C...O5	1_655	0,89(4)	1,82(3)	2,706(5)	179(3)
O3-H33...O5	1_565	0,79(4)	1,81(3)	2,554(5)	156(3)
C3-H3...O1	1_555	0,93(4)	2,40(3)	2,718(5)	100(3)
C3-H3...O4	3_665	0,93(4)	2,56(3)	3,318(5)	139(3)

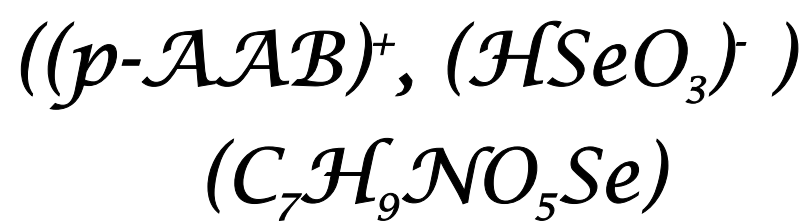
*\*G<sub>t<sub>x</sub>t<sub>y</sub>t<sub>z</sub></sub> : Symétrie de l'atome accepteur A.*

*G : Numéro de la position équivalente dans le groupe d'espace.*

*t<sub>x</sub>, t<sub>y</sub> et t<sub>z</sub> : Translations ( $\pm 1$ ) suivant a, b et c par rapport à G<sub>555</sub>.*

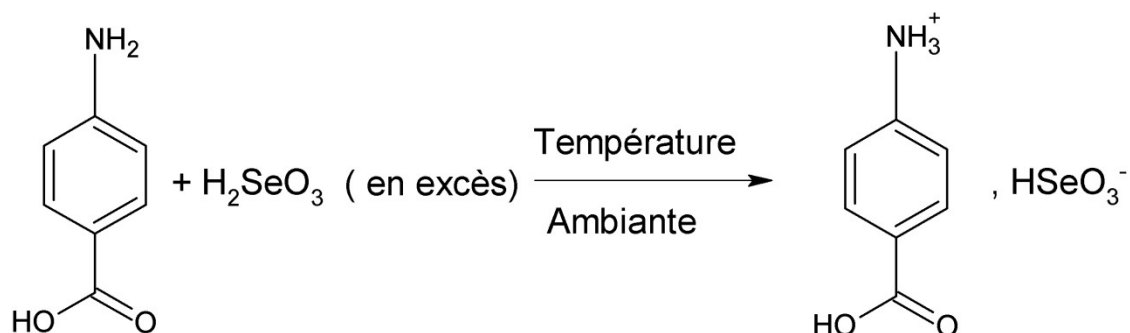
---

*Nouveau complexe :*  
*L'Acide Para Ammonium*  
*Benzoïque Hydrogène Sélénite*



#### IV. Etude structurale du nouveau complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .

Le troisième et nouveau complexe hybride que nous présentons dans cette partie est l'acide para ammonium benzoïque hydrogène sélénite obtenu par la réaction de l'acide p-aminobenzoïque et de l'acide sélénieux (schéma 13).



**Schéma 13** : Réaction de protonation de l'acide p-aminobenzoïque.



**Figure 79**. Cristal du composé (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> collé sur le porte échantillon du diffractomètre.

##### IV. 1. Données cristallographiques du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

Les paramètres de la maille ont été affinés à partir de 24489 réflexions collectées sur un diffractomètre 4 cercles haute résolution (Super Nova d'oxford diffraction), utilisant la radiation K<sub>α</sub> du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant :

**Tableau 25.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

	(p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> Se
Unité asymétrique	1(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> Se)
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	266,11
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Mo)	0,71073 Å
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, P -1
Paramètres de maille	a= 5,0905(2) Å, b= 8,5173(4) Å, c= 10,6577(5) Å α= 75,9030(10) °, β= 94,063(2) °, γ= 86,6450(10) °
Volume Å <sup>3</sup>	438,36(3)
Z	2
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	2,016
μ (mm <sup>-1</sup> )	4,279
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,442, 0,774
F(000)	264
Taille du cristal (mm)	0,20 × 0,19 × 0,06
Sphère d'enregistrement	h= -7 → 7, k=- 12 → 12, l= -15 → 15
Réflexions collectées	24489
Paramètres affinés	127
Réflexions indépendantes	2684 [R (int) = 0,0251]
(I > 2σ(I))	
Méthode d'affinement	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Pics résiduels	0,489 and -0,292 e Å <sup>-3</sup>

#### IV. 2. Description de la structure du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

L'unité asymétrique du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> comprend un anion HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> et un cation C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par l'interaction entre le cation organique et l'anion minéral (figure 80).

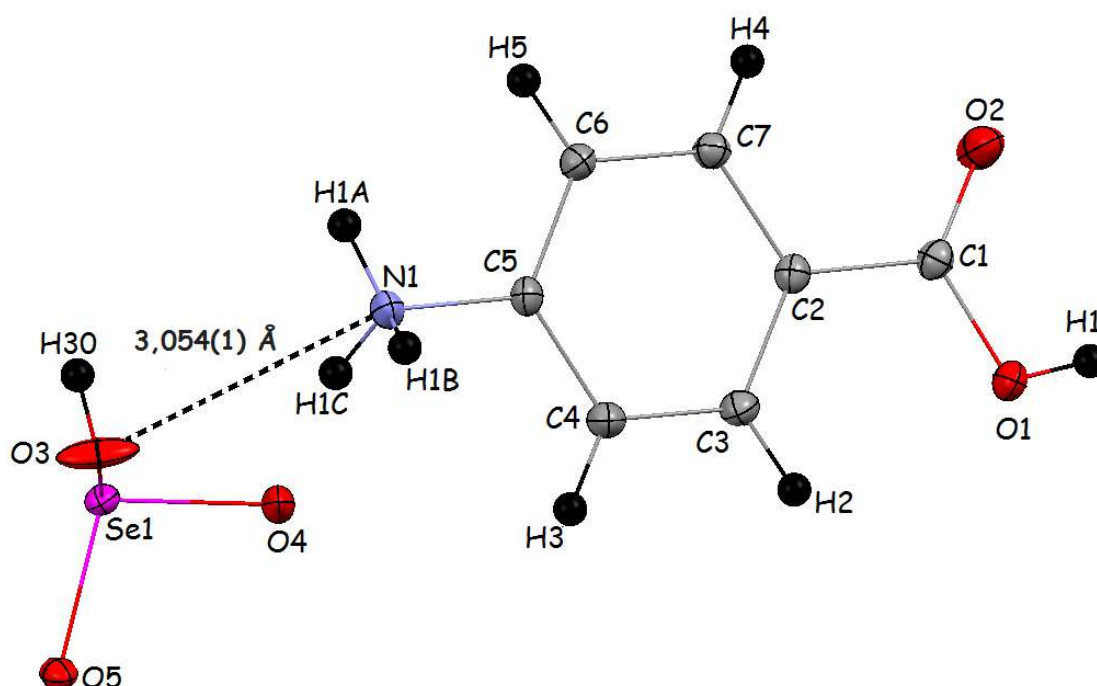


Figure 80. Unité asymétrique du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

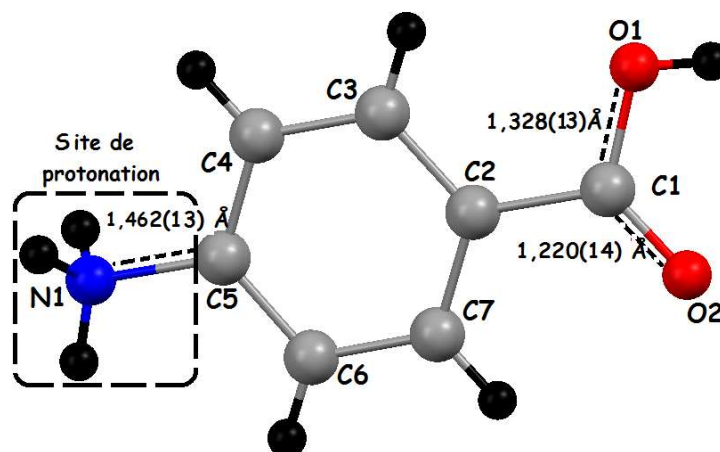
#### IV. 2. a. Le cation du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

La protonation de la matrice organique a eu lieu sur la fonction amine, seul site susceptible de recevoir un proton, cela est confirmé par la distance de liaison C-N (N1-C5 = 1,463(1) Å).

Ce mode de protonation a été observé dans d'autres structures à base d'acide 4-aminobenzoïque réalisées par notre équipe: le p-carboxyphenylammonium dihydrogenmonophosphate monohydrate<sup>27</sup>, le 4-Carboxyanilinium

hydrogensulfate<sup>29</sup> et l' Hydrogen bonding in 4-carboxyanilinium dihydrogenphosphate<sup>28</sup>.

Les liaisons C-OH et C=O ont pour longueurs respectives 1,328(1) Å et 1,221(2) Å, cette inégalité montre clairement qu'il n'y a pas eu de déprotonation de la fonction acide. Donc on peut conclure qu'il y a eu transfert de proton de l'acide sélénieux vers la fonction amine de l'acide aminé (PABA) (figure 81).



**Figure 81.** Principales liaisons C-N, C-O et C-OH dans le cation du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

Les atomes du cation organique possèdent une bonne planéité; leurs déviations par rapport au plan moyen du cycle aromatique sont représentées dans le tableau suivant :

L'équation du plan [ $m_1 X + m_2 Y + m_3 Z = D$ ] est :  
 $0,55648 X - 0,81385 Y - 0,16726 Z = -4,94074$ .

**Tableau 26.** Déviation des atomes du cation organique du composé (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> par rapport au plan moyen.

Atome	d
C1	0,0105(1)
C2	0,0038(1)
C3	-0,0055(1)
C4	0,0017(1)
C5	0,0026(1)
C6	-0,0039(1)

C7	0,0003(1)
N1	-0,0085(1)
O1	-0,1473(1)
O2	0,1564(1)

---

Les atomes C1, O1 et O2 du groupement carboxylique sont légèrement écartés du plan moyen du cycle benzénique (tableau 25). L'angle dièdre entre le plan moyen du groupement carboxylique et celui du cycle benzénique est de 7,80 °. Les angles autour de l'atome C1 (O1-C1-O2, O1-C1-C2 et O2-C1-C2) ont pour valeurs respectives (122,53(1) °, 113,86(9) ° et 123,6(1) °) ce qui reflète clairement l'hybridation sp<sup>2</sup>.

On observe des différences au niveau des angles internes du cycle benzénique, mais la valeur moyenne <C-C-C> est de 119,99(5) °, les écarts à cette valeur sont observés pour l'atome de carbone porteur du groupement ammonium (C4-C5-C6 = 121,79(1) °), ce qui peut être attribué à la protonation de la fonction amine par l'acide sélénieux. Les distances et les angles de liaison du cation du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> sont consignés dans les deux tableaux suivants :

**Tableau 27.** Distances (Å) dans le cation du composé (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
C(1)	O(1)	1,328(13)
C(1)	O(2)	1,220(14)
C(1)	C(2)	1,490(14)
N(1)	C(5)	1,462(13)
C(2)	C(3)	1,398(15)
C(2)	C(7)	1,397(14)
C(3)	C(4)	1,386(15)

C(4)	C(5)	1,391(15)
C(5)	C(6)	1,387(14)
C(6)	C(7)	1,395(14)

Distance C-C moyenne aromatique:  
1,392(14)

**Tableau 28.** Angles de liaisons (°) dans le cation du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

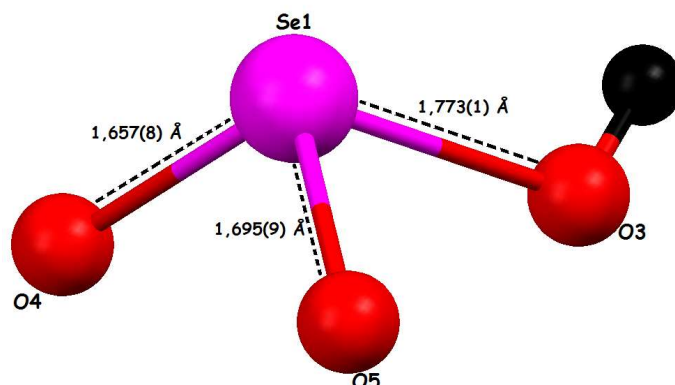
Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
O(1)	C(1)	O(2)	122,52(10)
O(1)	C(1)	C(2)	113,86(9)
O(2)	C(1)	C(2)	123,61(10)
C(1)	C(2)	C(3)	120,90(10)
C(1)	C(2)	C(7)	119,12(9)
N(1)	C(5)	C(4)	118,50(9)
N(1)	C(5)	C(6)	119,70(9)
C(3)	C(2)	C(7)	119,98(10)
C(2)	C(3)	C(4)	120,40(10)

C(3)	C(4)	C(5)	118,86(10)
C(4)	C(5)	C(6)	121,80(10)
C(5)	C(6)	C(7)	119,07(10)
C(2)	C(7)	C(6)	119,88(10)

Angle  $\langle C-C-C \rangle$  moyen aromatique : 119,99(10)

#### IV. 2. b. L'anion hydrogène sélénite $\text{HSeO}_3^-$ .

La géométrie de l'anion peut être assimilée à une pyramide à base triangulaire, la valeur de la longueur de la liaison  $\text{Se1-O3}$  est caractéristique d'un anion hydrogène sélénite (présence d'un atome d'hydrogène lié à l'atome O3).



**Figure 82.** Géométrie et distances Se-O dans l'anion hydrogène sélénite.

La valeur maximale d'angle de liaison O-Se-O dans l'anion  $\text{HSeO}_3^-$  est observée pour les atomes d'oxygènes terminaux O4 et O5 ( $\text{O4-Se1-O5} = 103,38(4)^\circ$ ), quand aux valeurs les plus faibles correspondent aux angles formés par les atomes d'oxygène terminaux et non terminaux ( $\text{HO3-Se1-O4} = 98,53(5)^\circ$  et  $\text{HO3-Se1-O5} = 94,40(4)^\circ$ )

Dans le tableau 29 sont consignées les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans l'anion  $\text{HSeO}_3^-$

**Tableau 29.** Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le groupement  $\text{HSeO}_3^-$ .

Se1	O3	O4	O5
O3	1,773(1)	2,600(5)	2,545(4)
O4	98,53(5)	1,657(8)	2,630(5)
O5	94,40(4)	103,38(4)	1,695(9)

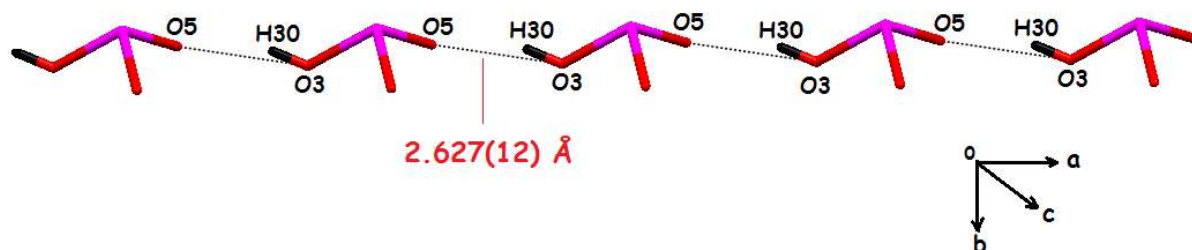
Les trois distances Se-O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.  
 Les trois angles O-Se-O sont au-dessous de la diagonale.  
 Les trois distances O-O sont au-dessus de la diagonale.

#### IV. 2. c. Empilement cristallin du complexe $(\text{p-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

L'empilement cristallin du complexe  $(\text{p-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  se présente comme une succession de plans cationiques et de plans anioniques se développant le long de la direction [011] liés entre eux par différents types d'interactions :

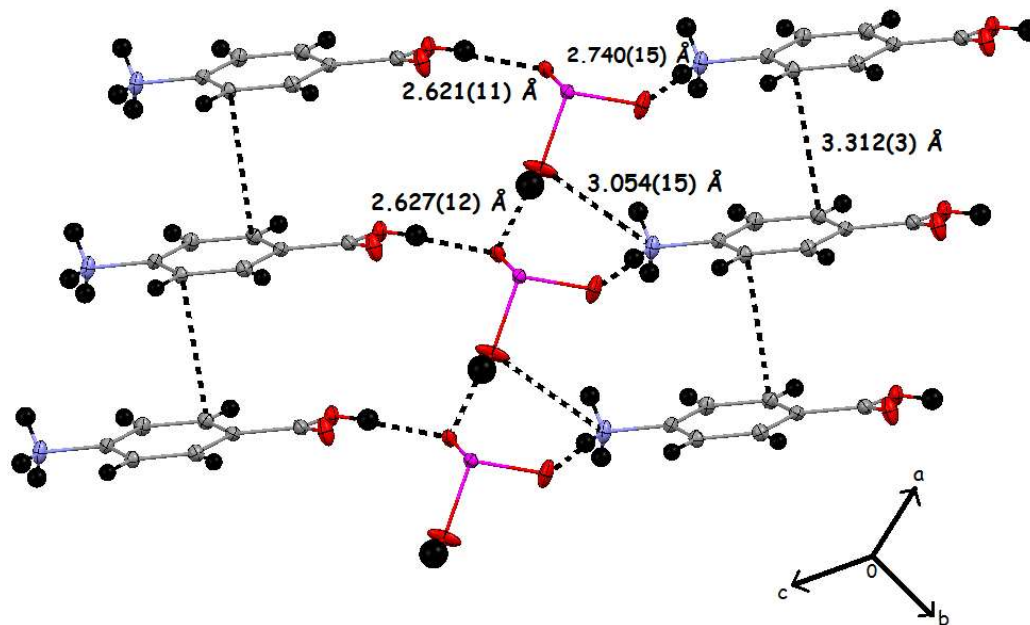
1/ Des interactions cation-cation de type  $\pi$  entre les cycles aromatiques des entités organiques (3,312(3) Å) suivant la direction [110].

2/ Des interactions de type O-H...O entre les anions qui forment des chaînes infinies de formule  $[(\text{HSeO}_3^-)]_n$  via l'interaction [O3-H30... O5 = 2,627(12) Å], ces chaînes se développent parallèlement à l'axe a (figure 83).



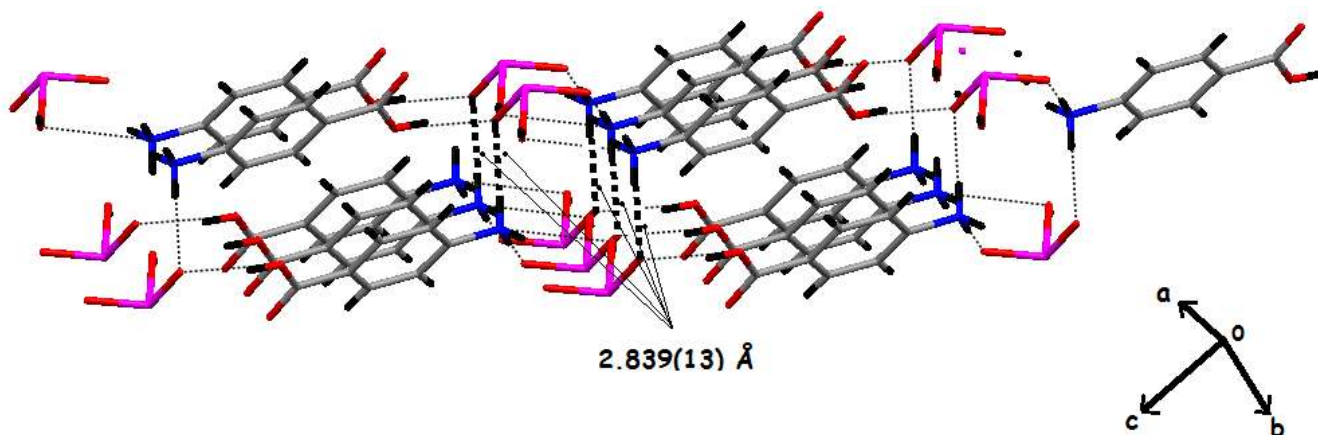
**Figure 83.** Chaînes  $[(\text{HSeO}_3^-)]_n$  présentes dans la structure du complexe  $(\text{p-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

3/ Des interactions cation-anion de type N-H...O [N1-H1C ...O3 = 3.054(15) Å] suivant la direction [011], de type N-H...O [N1---H1A...O4 = 2,740(15) Å] suivant l'axe *a* et de type O-H...Se (O1-H1... O5 = 2,621(11) Å) suivant la direction [011] (figure 84).



**Figure 84.** Empilement cristallin du composé (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> montrant les différents types d'interactions.

4/ Les couches anioniques et cationiques forment un empilement observé dans la direction [011] formé de deux chaînes reliées par l'anion HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> via une liaison hydrogène modérée de type N-H...O (N1-H1B...O5 = 2,839(13) Å) répétée tout au long de la direction [100] (figure 85).



**Figure 85.** Empilement du composé  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  montrant les liaisons hydrogènes de type N-H...O reliant les deux chaînes.

#### IV. 3. Liaisons hydrogène dans le complexe $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une carte de densité électronique tridimensionnelle. Les liaisons hydrogène caractéristiques de ce complexe sont reportées dans le tableau suivant :

**Tableau 30.** Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans le complexe  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

D-H...A	Symétrie $G_{t_x t_y t_z}^*$	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)

O1-H1...Se1	1_564	0,81	2,97	3,7042(8)	152
O1-H1...O5	1_564	0,81	1,82	2,6213(11)	171
N1-H1A...O4	1_455	0,89	1,86	2,7402(15)	174
N1-H1B...O3	2_566	0,82	2,54	3,1014(15)	127
N1-H1B...O5	2_566	0,82	2,04	2,8397(13)	166
N1-H1C...O3	1_555	0,89	2,35	3,0537(15)	136
N1-H1C...O4	1_555	0,89	2,35	3,1724(15)	154
O3-H30...O5	1_455	0,77	1,91	2,6268(12)	154
C3-H2...O1	1_555	0,93	2,43	2,7502(14)	100
C4-H3...O3	2_566	0,93	2,58	3,3243(16)	138
C7-H4...O4	2_565	0,93	2,49	3,4098(14)	169

**\*G<sub>t<sub>x</sub>t<sub>y</sub>t<sub>z</sub></sub>** : Symétrie de l'atome accepteur A.

**G** : Numéro de la position équivalente dans le groupe d'espace.

**t<sub>x</sub>, t<sub>y</sub> et t<sub>z</sub>** : Translations ( $\pm 1$ ) suivant a, b et c par rapport à **G<sub>555</sub>**.

---

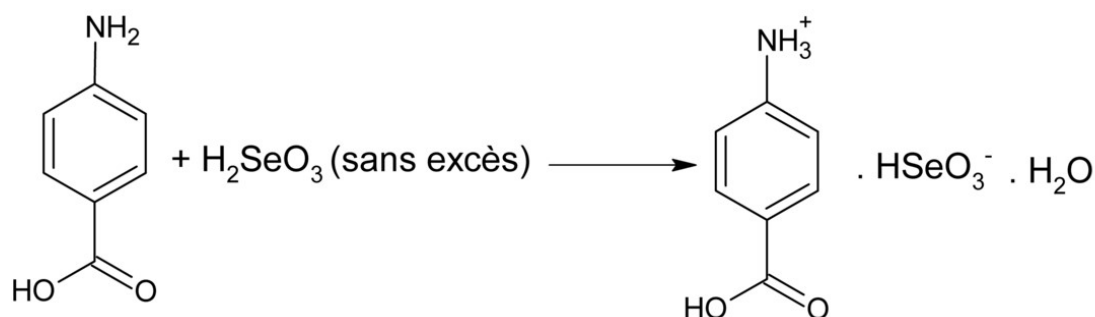
*Nouveau complexe:*  
*L'Acide Para Ammonium*  
*Benzoïque Hydrogène Sélénite*  
*Hydraté*  
*((p- $\text{AAB}$ )<sup>+</sup>, ( $\text{HSeO}_3$ )<sup>-</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$ )*  
*( $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se}$ )*

---

## V. Etude structurale du nouveau complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O.

La cristallisation des produits de la synthèse directe (sans excès) donne plusieurs types de monocristaux. Un premier cristal sous forme d'une aiguille a été choisi et enregistré à 100 K à Londres, la résolution structurale a révélé un nouveau polymorphe (PABA- $\alpha$ -P1) et l'absence du sélénium. Cette structure est décrite en détail dans le chapitre précédent (chapitre IV).

Notre but est l'obtention, en plus des polymorphes, des complexes à base de sélénium. Nous avons reproduit la même synthèse et réussi à trouver un autre cristal qui diffracte correctement, mesuré à basse température (100 K). Cet enregistrement a révélé la structure du nouveau complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O.



**Schéma 14** : Réaction de protonation de l'acide p-aminobenzoïque.



**Figure 86**. Cristal du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O sur le porte échantillon du diffractomètre.

### V. 1. Données cristallographiques du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement du nouveau complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O sont consignées dans le tableau 31.

**Tableau 31.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O.

	(p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> Se : COOH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O
Unité asymétrique	2(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> Se)
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	284,13
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Mo) (Å)	0,71073
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, P 1
Paramètres de maille	a= 4,6295(3) Å, b= 9,3076(5) Å, c= 12,7873(8) Å α= 104,860(2) °, β= 91,388(2) °, γ= 103,140(2) °
Volume Å <sup>3</sup>	516,63(5)
Z	1
Structure non-centrosymétrique, paramètre de Flack	- 0,481(15)
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1,652
μ (mm <sup>-1</sup> )	3,628
F(000)	246
Taille du cristal (mm)	0,20 × 0,19 × 0,06
Sphère d'enregistrement	h= -6 → 6, k= -13 → 13, l= -18 → 18
Réflexions collectées	23043
Paramètres affinés	278
Réflexions indépendantes (I > 2σ(I))	6263 [R (int) = 0,025]
Méthode d'affinement Pics résiduels	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup> 0,51 and -0,32 e Å <sup>-3</sup>

## V. 2. Description de la structure du complexe $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ .

La détermination structurale du complexe  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de :

1. Deux cations organiques désordonnés,
2. Deux anions minéraux  $\text{HSeO}_3^-$  non désordonnés.
3. Et deux molécules d'eau non désordonnées aussi.

La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par deux liaisons hydrogènes modérés inter unité asymétrique entre les cations organiques et les anions minéraux [ $\text{N1-H1C}\dots\text{O8} = 2,725(1) \text{ \AA}$  et  $\text{N2-H2A}\dots\text{O3} = 2,752(9) \text{ \AA}$ ]

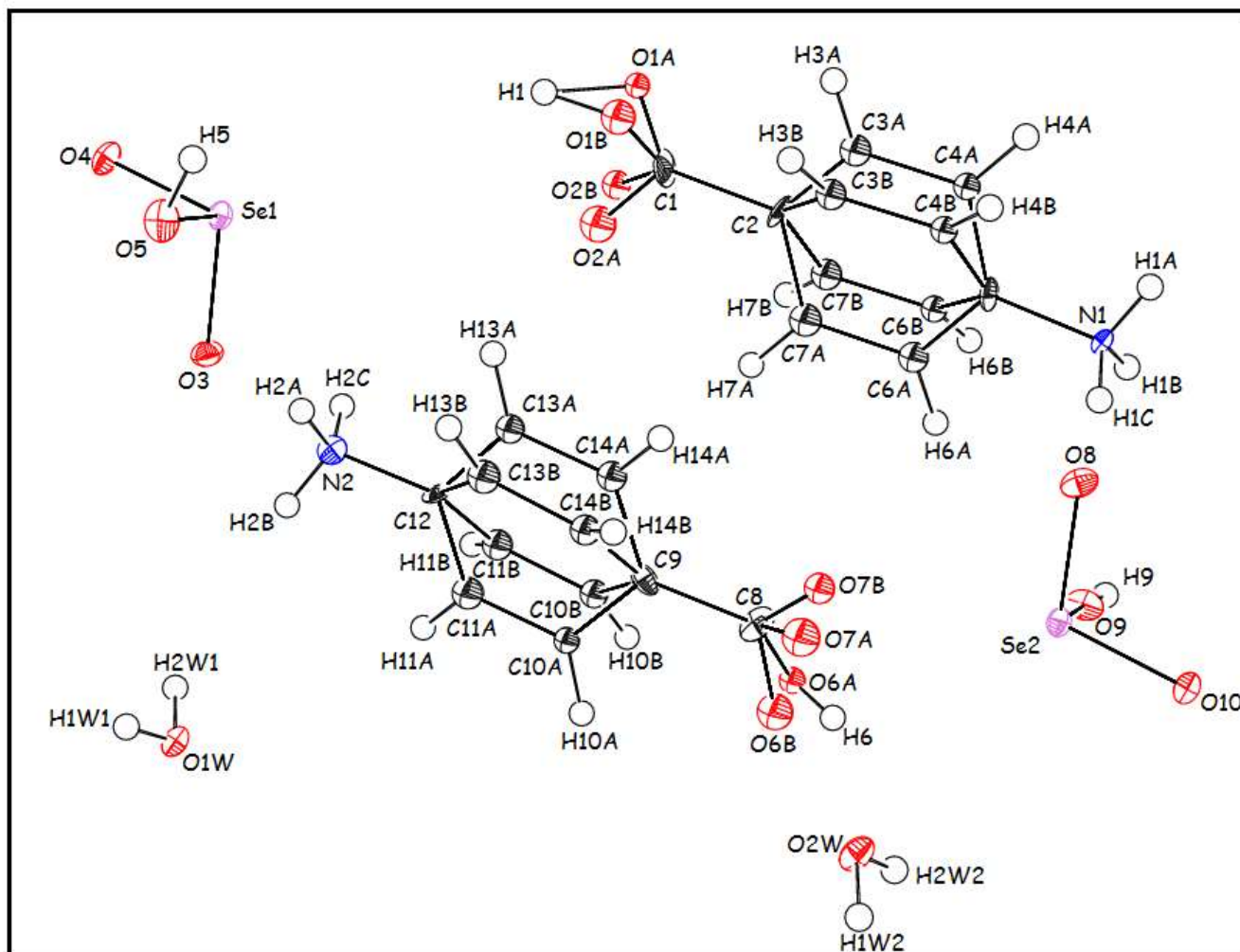


Figure 87. Une vue Ortep<sup>79</sup> de la molécule du complexe  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

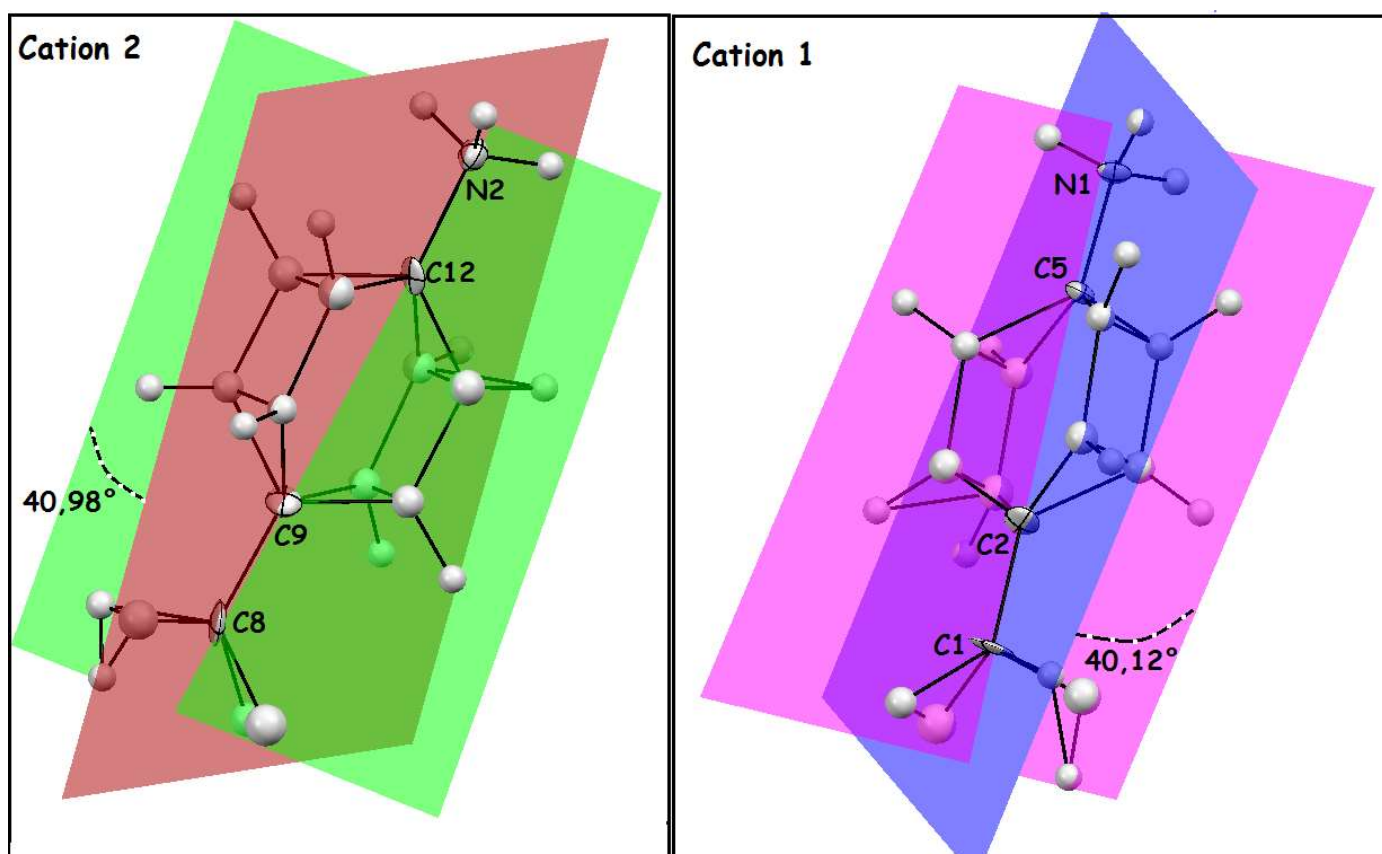
Les ellipsoïdes sont dessinés pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

## V. 2. a. Les deux cations désordonnés du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O

L'utilisation de l'acide sélénieux laisse prévoir une libération des protons, ce qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le seul site susceptible d'accepter un proton à savoir le groupement amine -NH<sub>2</sub>. Cela est confirmé par les distances de liaisons C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (N2-C12 = 1,445(1) Å et N1-C5 = 1,473(9) Å), celle de la liaison C-NH<sub>2</sub> étant de: 1.378-1.380 Å<sup>1</sup>.

Les deux cations de l'unité asymétrique sont désordonnés. Le désordre de position observé consiste en une rotation du cycle autour des axes C1-C2-C5-N1 (cation 1) et C8-C9-C12-N2 (cation 2).

Les angles de rotation mesurés sont respectivement de 40,12(2) ° et 40,98(3) ° pour les deux cations 1 et 2, tels que c'est montré sur la figure 86 et démontré par les équations des plans suivants.



**Figure 88.** Désordre et angles de rotations pour chacun des deux cations 1 et 2.

Les atomes des cycles désordonnés des cations 1 et 2 possèdent une bonne planéité; leurs déviations par rapport au plan moyen du cycle aromatique sont représentées dans les tableaux suivants ;

**Cation 1**

L'équation du plan [ $m_1 X + m_2 Y + m_3 Z = D$ ] est :

$$0,94305 X - 0,29923 Y - 0,14534 Z = - 4,00685.$$

**Tableau 32.** Déviation des atomes du premier cycle du cation organique 1 désordonné

Atome	d
C2	0,0105(1)
C3A	0,0038(1)
C4A	-0,0055(1)
C5	0,0017(1)
C6A	0,0026(1)
C7A	0,0298(1)

L'équation du plan [ $m_1 X + m_2 Y + m_3 Z = D$ ] est :

$$0,53729 X - 0,84240 Y - 0,04105 Z = - 5,45643$$

**Tableau 33.** Déviation des atomes du deuxième cycle du cation organique 1 désordonné

Atome	d
C2	-0,0465 (1)
C3B	0,0446 (1)
C4B	-0,0408 (1)
C5	0,0353 (1)
C6B	-0,0338 (1)

C7A 0,0412 (1)

---

### Cation 2

L'équation du plan [ $m_1 X + m_2 Y + m_3 Z = D$ ] est :

$$-0,54571 X + 0,83789 Y - 0,01194 Z = 0,70443.$$

**Tableau 34.** Déviation des atomes du premier cycle du cation 2 désordonné

Atome	d
C9	0,0440(1)
C10A	-0,0390(1)
C11A	0,0364(1)
C12	-0,0398(1)
C13A	0,0457(1)
C14A	-0,0472(1)

L'équation du plan [ $m_1 X + m_2 Y + m_3 Z = D$ ] est :

$$0,95421 X - 0,28094 Y - 0,10269 Z = -1,42440.$$

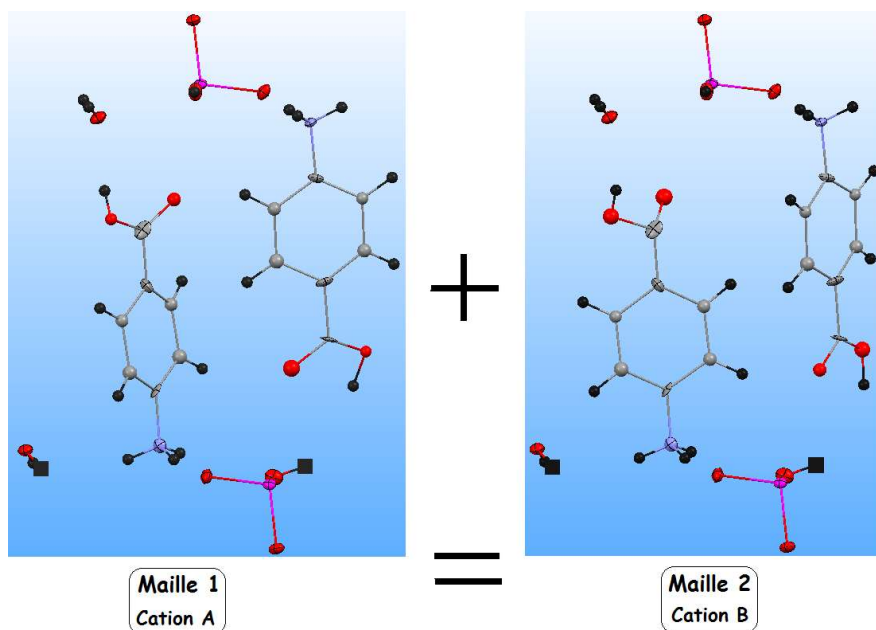
**Tableau 35.** Déviation des atomes du deuxième cycle du cation 2 désordonné

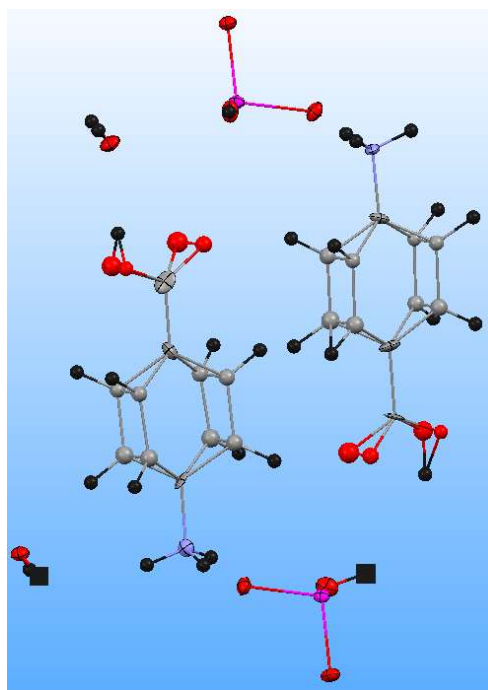
Atome	d
C9	-0,0519 (1)
C10B	0,0481 (1)
C11B	-0,0399 (1)
C12	0,0356 (1)
C13B	-0,0396 (1)
C14A	0,0478 (1)

### V. 2. a. 1. Description du désordre des deux cations.

Les taux d'occupation des atomes des cycles désordonnés sont de 0,5, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'une maille sur deux contient l'unité asymétrique avec le cation **A** alternées par les mailles avec l'unité asymétrique contenant le cation **B**.

Les rayons X voient en traversant ce cristal les anions et les molécules d'eau ordonnées, toujours aux mêmes endroits alors qu'ils voient les cations une fois en **A** et une fois en **B**, la maille trouvée et les données enregistrées présentent une moyenne des deux formes **A** et **B**.





Maille 1 + Maille 2  
 =  
 Maille réelle vue par les RX

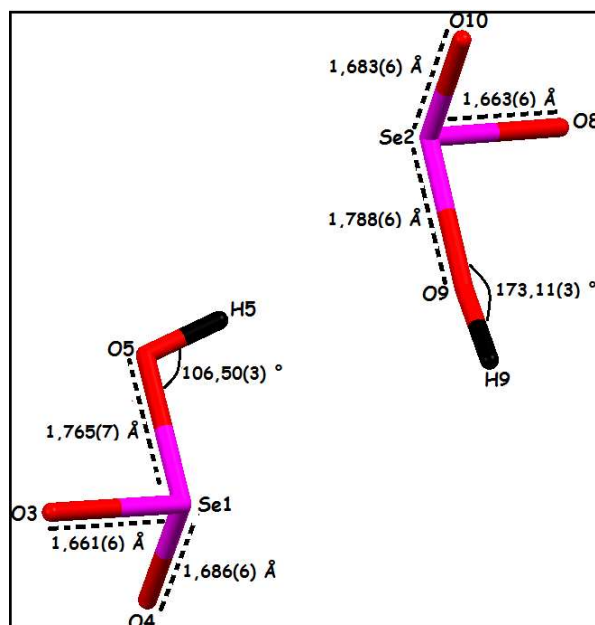
**Figure 89.** Matérialisation du taux d'occupation  $\frac{1}{2}$ .

**V. 2. b. Les deux anions hydrogènes sélénites ( $\text{HSeO}_3^-$ ) non désordonnés.**

Chacun des deux anions  $\text{HSeO}_3^-$  présentent une conformation pyramidale avec trois liaisons Se-O différentes:

1. Pour le premier anion ; deux liaisons Se-O courtes (1,686(6) Å and 1,661(6) Å) et une liaison Se-OH longue (1,765(7) Å),
2. Et pour le deuxième anion ; deux liaisons Se-O courtes (1,663(6) Å and 1,683(6) Å) et une liaison Se-OH longue (1,788(6) Å),

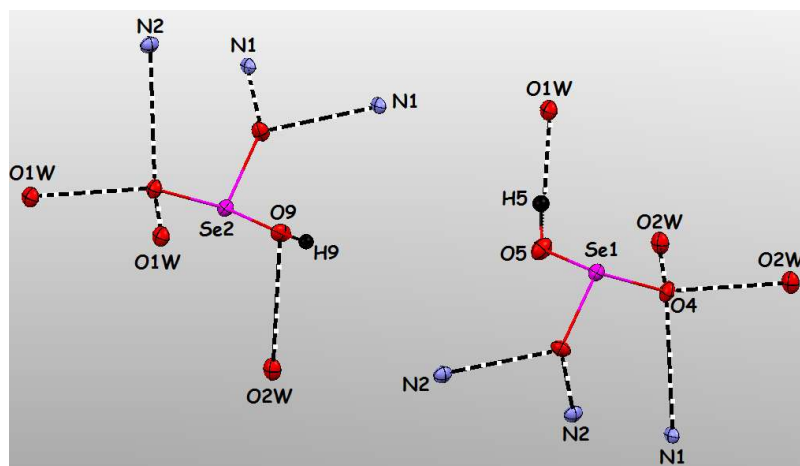
Les deux valeurs Se-OH sont caractéristiques d'un anion hydrogène sélénite donc cela montre clairement que les deux molécules de l'acide sélénieux sont mono déprotonés. La valeur de l'angle de liaison H-O-Se diffère dans les deux anions  $\text{HSeO}_3^-$  et est de 106,50(3) ° pour le premier et de 173,11(3) ° pour le second (figure 88).



**Figure 90.** Distances Se-O et Se-OH et liaison H-O-Se dans les deux anions  $\text{HSeO}_3^-$ .

La valeur maximale d'angle de liaison O-Se-O dans les deux anions  $\text{HSeO}_3^-$  est observée pour les atomes d'oxygènes terminaux O4 et O3 pour le premier anion et O8 et O10 pour le second, quand aux valeurs les plus faibles correspondent aux angles formés par les atomes d'oxygène terminaux et non terminaux (O3-Se1-HO5 et HO5-Se1-O4) pour le premier anion et (O8-Se2-HO9 et HO9-Se2-O10) pour le second.

Les deux anions hydrogène sélénites ne sont pas désordonnés et cela est dû aux liaisons hydrogènes, car chacun des deux anions est engagé dans six interactions avec son environnement (figure 89), ce qui les stabilise contrairement aux cations.



**Figure 91.** Environnement stabilisant les deux anions  $\text{HSeO}_3^-$  non désordonnés.

Les distances et angles des anions  $\text{HSeO}_3^-$  sont comparables à ceux rencontrés dans la littérature<sup>7-8-9</sup> de liaisons (°) dans le premier anion  $\text{HSeO}_3^-$ .

**Tableau 36.** Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le premier anion  $\text{HSeO}_3^-$

<b>Se1</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>
<b>O3</b>	<b>1,661(6)</b>	2,625(3)	2,548(6)
<b>O4</b>	103,32(3)	<b>1,686(6)</b>	2,615(6)
<b>O5</b>	96,02(3)	98,51(3)	<b>1,765(7)</b>

**Tableau 37.** Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le deuxième anion  $\text{HSeO}_3^-$

<b>Se2</b>	<b>O8</b>	<b>O9</b>	<b>O10</b>
<b>O8</b>	<b>1,663(6)</b>	2,625(6)	2,548(3)
<b>O9</b>	97,26(3)	<b>1,788(6)</b>	2,615(6)
<b>O10</b>	103,27(3)	99,43(3)	<b>1,683(6)</b>

Les trois distances Se-O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

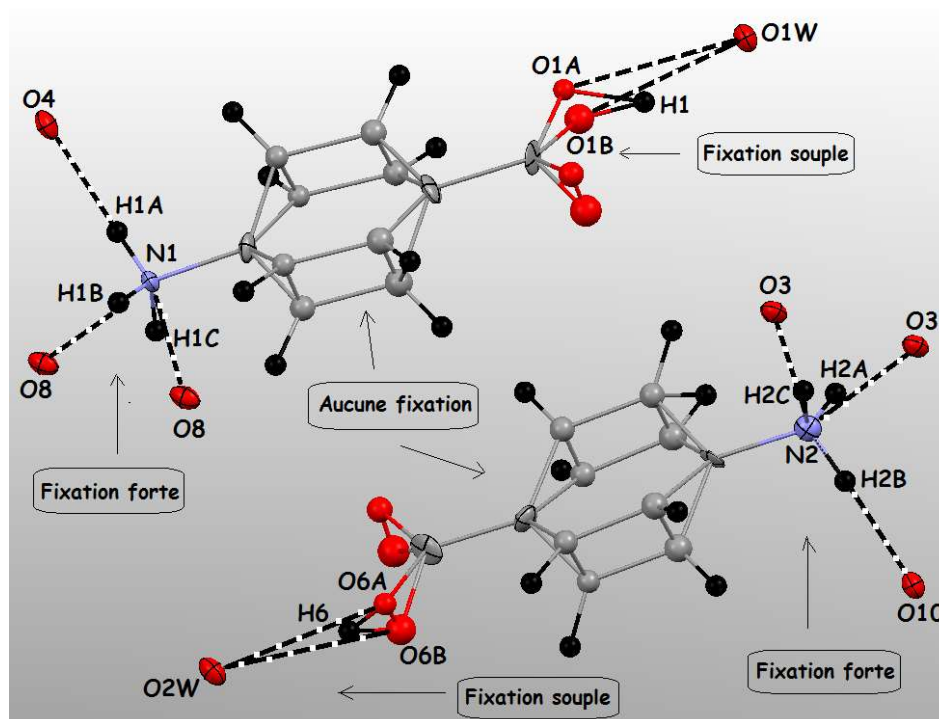
Les trois angles O-Se-O sont au-dessous de la diagonale.

Les trois distances O-O sont au-dessus de la diagonale.

### V. 2. c. Liaisons hydrogène, empilement cristallin et désordre.

En regardant de près l'empilement cristallin et les différentes interactions inter atomiques intra et inter unités asymétriques on remarque que le désordre du cycle cationique peut être très bien expliqué par les liaisons hydrogènes présentes. En effet la fonction ammonium n'est pas désordonnée car elle est

très bien fixée par des liaisons hydrogène N-H-O avec l'anion sélénite [N1-H1C...O8 = 2,725(10) Å, N1-H1B...O8 = 2,748(8) Å et N1-H1A...O4 = 2,825(10) Å] pour le premier cation et [N2-H2A...O3 = 2,752(9) Å, N2-H2B...O10 = 2,840(10) Å et N2-H2C...O3 = 2,727(10) Å] pour le second. Alors qu'en position para la fonction acide du cation n'est pas bien 'amarrée' vu que seulement deux interactions de type O-H...O avec la molécule d'eau sont présentes (O1A-H1...O1W = 2,647(11) Å et O1B-H1...O1W = 2,660(1) Å). Cette liaison hydrogène avec la molécule d'eau libre permet un certain degré de liberté d'où la rotation autour des axes C1-C2-C5-N1 (cation 1) et C8-C9-C12-N2 (cation 2) et le désordre qui s'en suit (figure 92).



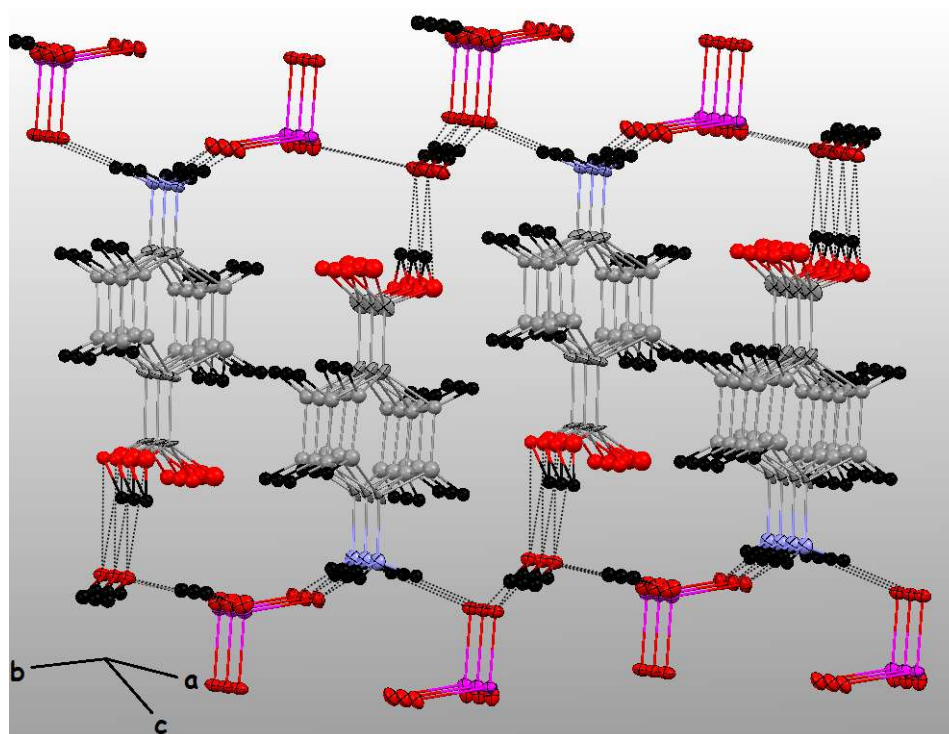
**Figure 92.** Liaisons hydrogène, rotations et désordre des cations.

L'arrangement atomique du composé  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  est décrit par un empilement tridimensionnel de plans cationiques, de plans anioniques et de molécules d'eau se développant le long de l'axe  $a$  liées entre eux par différents types d'interactions.

Les couches anioniques et les couches cationiques, générées par l'assemblage des entités hydrogènes sélénites et des entités acides para-ammonium

benzoïques qui sont inversées par un pseudo centre de symétrie (i), faussé par la rotation et le désordre des cations et s'enfilent en zigzag suivant l'axe b.

La cohésion entre ces couches anioniques et cationiques et molécules d'eau est maintenue par l'intermédiaire des liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O.



**Figure 93.** Empilement cristallin du composé désordonné  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

### V. 3. Liaisons hydrogène dans le complexe $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ .

Tous les atomes d'hydrogène présents dans le composé  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ont été localisés sur des cartes de densité électronique tridimensionnelles. La structure cristalline est bâtie sur un réseau de liaisons hydrogène reportées dans le tableau 38.

**Tableau 38.** La géométrie des liaisons hydrogène ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) dans le  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

D-H...A	Symétrie	D-H ( $\text{\AA}$ )	H...A ( $\text{\AA}$ )	D...A ( $\text{\AA}$ )	D-H...A( $^\circ$ )
---------	----------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------

	G- t <sub>x</sub> t <sub>y</sub> t <sub>z</sub> *				
O1A-H1...O1W	1_655	1,13(5)	1,76(10)	2,647(11)	132(10)
N1-H1A...Se1	1_654	0,91(5)	2,93(10)	3,731(7)	148(6)
N1-H1A...O4	1_654	0,91(5)	1,92(9)	2,825(10)	178(5)
N1-H1B...O8	1_455	0,91(10)	1,85(9)	2,748(8)	169(5)
N1-H1C...Se2	1_555	0,91(5)	2,86(10)	3,747(7)	164(6)
N1-H1C...O8	1_555	0,91(7)	1,85(6)	2,725(10)	161(10)
N1-H1C...O9	1_555	0,91(7)	2,50(6)	3,139(10)	127(6)
O1W-H1W1...Se2	1_456	0,92(10)	2,93(10)	3,810(6)	161(8)
O1W-H1W1...O10	1_456	0,92(10)	1,78(10)	2,684(9)	165(10)
N2-H2A...O3	1_655	0,91(5)	1,86(9)	2,752(9)	166(8)
N2-H2B...O10	1_456	0,91(5)	1,96(10)	2,840(10)	163(6)
N2-H2C...Se1	1_555	0,91(5)	2,97(10)	3,760(8)	147(6)
N2-H2C...O3	1_555	0,91(5)	1,82(7)	2,727(10)	171(6)
O2W-H1W2...Se1	1_654	0,92(9)	2,96(10)	3,815(6)	155(8)
O2W-H1W2...O4	1_654	0,92(9)	1,80(9)	2,714(9)	169(6)
O1W-H2W1...O10	1_556	0,91(5)	1,88(6)	2,767(9)	163(6)
O5-H5...O1W	1_565	0,91(7)	1,80(7)	2,705(10)	174(6)
O2W-H2W2...Se1	1_554	0,92(5)	2,87(6)	3,741(6)	158(5)
O2W-H2W2...O4	1_554	0,92(5)	1,84(6)	2,750(9)	169(6)
O2W-H2W2...O5	1_554	0,92(5)	2,59(7)	3,163(9)	121(4)
O6A-H6...O2W	1_445	0,86(7)	1,95(7)	2,668(11)	141(6)

O9-H9...Se2	1_455	0,91(6)	1,97(6)	2,869(6)	171(4)
O9-H9...O8	1_455	0,91(6)	2,58(6)	3,283(9)	136(5)
O3A-H3A...O6A	1_765	0,95(6)	2,52(7)	3,205(9)	129(4)
C10A-H10A...O1A	1_345	0,95(7)	2,59(7)	3,261(18)	128(4)
C10A-H10A...O6A	1_555	0,95(7)	2,35(7)	2,704(16)	101(4)

**\* $G_{t_x t_y t_z}$**  : Symétrie de l'atome accepteur *A*.

**$G$**  : Numéro de la position équivalente dans le groupe d'espace.

**$t_x$ ,  $t_y$  et  $t_z$**  : Translations ( $\pm 1$ ) suivant *a*, *b* et *c* par rapport à  **$G_{555}$** .

## VI. Conclusion.

Nous avons synthétisé et caractérisé quatre nouveaux complexes hybrides semi-organiques à base des acides aminés ortho, méta et para-aminobenzoïque ( $C_7H_7O_2N$ ) et d'acide sélénieux ( $H_2SeO_3$ ):  $(o-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$ ,  $(m-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$ ,  $(p-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$  et  $(p-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$ ,  $H_2O$ .

En résolvant les structures cristallines de ces complexes nous nous sommes familiarisés avec les méthodes de résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. Les quatre complexes cristallisent dans des groupes d'espaces différents, le  $(o-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$  dans le P 21 (monoclinique), le  $(m-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$  dans le P 21/n (Monoclinique), le  $(p-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$  dans le P-1 (triclinique) et le  $(p-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$ ,  $H_2O$  dans le P1 (triclinique). Ils présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

La structure du complexe  $(o-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$  est formée par une succession de plans cationiques et de plans anioniques en formant des couches se développant le long de l'axe b. Les groupements anioniques  $HSeO_3^-$  forment des chaînes en zigzag qui se développent le long de l'axe b. La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène de type N-H...O, C-O...O et O-H...O.

La structure du complexe  $(m-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$  est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques se développant le long de l'axe b. Les ions hydrogènes sélénites  $HSeO_3^-$  liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes forment des chaînes infinies  $[(HSeO_3^-)]_{-n}$ . Des interactions reliant les cations organiques et les anions minéraux par pont hydrogène de type O-H...O et N-H...O assurent le maintien de l'édifice cristallin.

La structure du complexe  $(p-AAB)^+$ ,  $(HSeO_3)^-$  se présente comme une succession de plans cationiques et de plans anionique se développant le long de la direction [011] liées entre eux par différents types d'interactions; des interactions cation-cation de type  $\pi$  entre les cycles aromatiques des cations, des interactions de type O-H...O entre les anions qui forment des chaînes infinies de formule  $[(HSeO_3^-)]_{-n}$  et des interactions cation-anion de type N-H...O.

L'unité asymétrique du dernier complexe le  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  est constituée de deux anions hydrogènes sélénites, deux molécules d'eau et de deux cations organiques présentant tous les deux un désordre de position qui consiste en une rotation du cycle autour des axes diagonaux reliant la fonction amine à la fonction acide. Le désordre est expliqué par les liaisons hydrogène présentes dans ce composé. Les deux anions hydrogène sélénites ne sont pas désordonnés, car chacun des deux anions est engagé dans six interactions avec son environnement, ce qui les stabilise, contrairement aux cations qui eux ne sont pas bien 'amarrés', surtout autour des cycles aromatiques et autour des fonctions acides où on remarque la présence du désordre. L'arrangement atomique du composé  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  est décrit par un empilement tridimensionnel de plans cationiques, de plans anioniques et de molécules d'eau se développant le long de l'axe  $a$  liées entre eux par différents types d'interactions.

---

*CHAPITRE VI :*  
*Corrélations structures-*  
*propriétés ONL.*

---

**« On n'est pas vieux tant qu'on cherche. »**

***Jean Rostand***

## I. Introduction.

Constitués d'une alternance de liaisons  $\sigma$  et de liaisons  $\pi$ , les matériaux organiques conjugués ont fait l'objet de nombreux efforts de recherche tant du point de vue synthèse que propriétés. Ces dernières années, la chimie des matériaux organiques conjugués s'est illustrée dans différents domaines touchant aux matériaux à propriétés spécifiques telles que les propriétés optiques, électriques et magnétiques. Nous pouvons citer par exemple la réalisation de matériaux pour l'étude de l'organisation supramoléculaire, la réalisation de matériaux ONL ou électroluminescents. Depuis l'avènement des lasers, les phénomènes ONL de nombreux matériaux organiques ou inorganiques ont pu être mis en évidence. L'optique non linéaire (ONL) a connu de grande avancée au cours de ces dernières années. Les effets non linéaires en optique sont à la base d'un grand nombre d'applications : spectroscopie [102 - 103](#), métrologie [104](#), traitement d'images [105-106-107](#).

Les processus optiques non linéaires sont des manifestations spécifiques à certains matériaux capables d'acquies sous l'effet d'un champ lumineux, une polarisation dépendant de façon non-linéaire de l'amplitude du champ électrique. Dans la plupart des cas, l'origine physique de cette propriété se situe au niveau microscopique du matériau (nature des atomes ou des molécules constituant le matériau, ainsi que sa structure cristalline). C'est selon ces différents paramètres que le milieu peut donner lieu à certain nombre d'effets non linéaires. Ainsi les interactions avec une excitation lumineuse, dans les matériaux non centro- symétriques, par l'intermédiaire de la polarisation induite peuvent engendrer divers processus du second ordre.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation optique non linéaire d'une nouvelle famille de molécules hybrides organiques-inorganiques (composés organosélénés), le (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>. Nous allons étudier en particulier les propriétés optiques non linéaires du second harmonique (SHG) et du troisième harmonique (THG), nous avons utilisé pour cet effet des mesures d'absorption optique réalisées dans le domaine de l'UV-Visible,

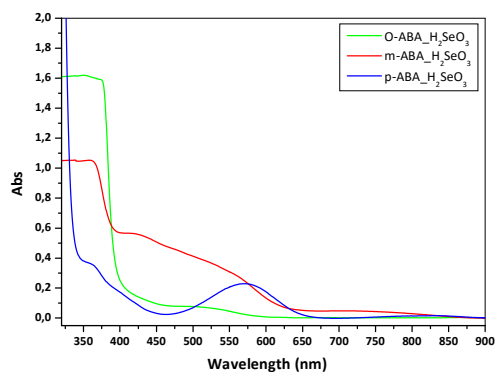
## II. Caractérisations spectroscopiques UV-visible.

Dans cette partie, nous avons fait une étude spectrale UV-visible comparative des trois composés hybrides  $(o\text{-ABA})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $(m\text{-ABA})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  et  $(p\text{-ABA})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ . On a effectué ces mesures sur les produits de départ (les acides *o*, *m* et *p*-aminobenzoïque), puis sur les cristaux broyés après greffage de l'acide sélénieux ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) et aussi sur les solutions mères de ces trois hybrides.

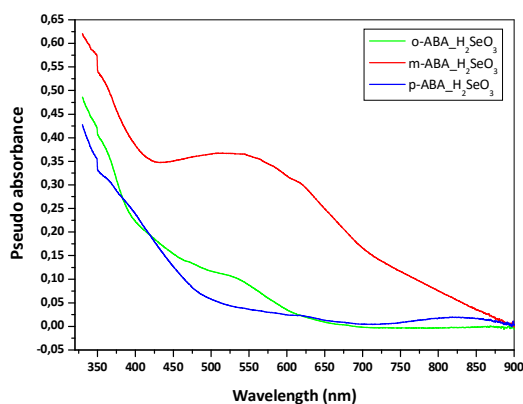
Cette étude spectrale est obligatoire avant d'effectuer les mesures optiques non-linéaires de ces trois composés, et cela pour connaître leur domaine d'absorption.

### II. 1. Comparaison des spectres UV-Vis des cristaux et de leurs solutions mères.

Sur la figure 94 sont représentés les spectres d'absorption optique des trois composés  $(o\text{-ABA})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $(m\text{-ABA})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  et  $(p\text{-ABA})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .



Solutions →



Cristaux Broyés →

Figure 94 : Spectre UV-Vis des solutions mères et des échantillons solides.

Si on compare bien les spectres en solutions et en poudres on observe que:

1/ Le composé ortho présente une large bande d'absorption dans le visible de ~400 à 625 nm. Les deux spectres (solution et solide) ont la même allure.

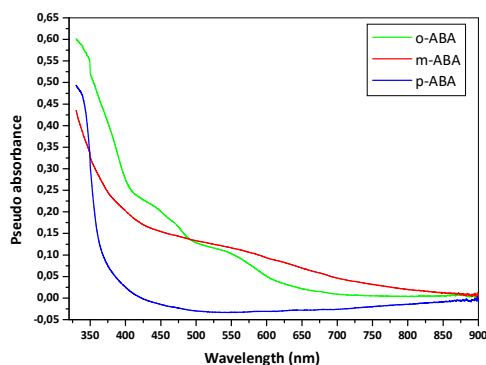
2/ L'absorption du composé méta est plus large et plus intense (que l'ortho et le para). Elle s'étale de 450nm à ~800 nm.

3/ Le composé para est caractérisé par une absorption de 350 nm à 650 nm. En revanche, on remarque que la bande d'absorption de 500nm à 650 nm est plus intense en solution qu'en solide. Ceci peut être expliqué par la différence entre la couleur de la solution et celle des cristaux broyés.

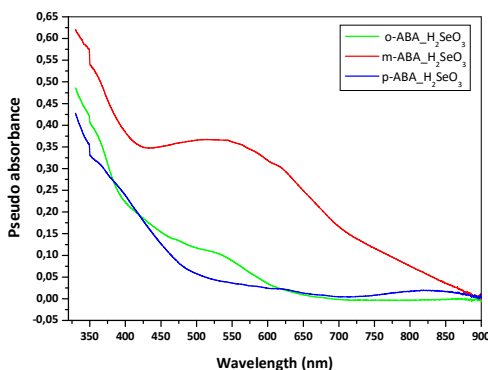
## II. 2. Comparaison des spectres UV-Vis des produits avant et après greffage.

Les spectres d'absorptions des trois composés hybrides (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> avant et après greffage de l'acide sélénieux (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>) sont reportés sur la figure 95.

Avant greffage



Après greffage



**Figure 95** : Spectre UV-Vis des cristaux avant et après greffage de l'acide  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .

Si on compare bien les spectres en poudres avant et après l'ajout de l'acide sélénieux on observe que:

**1/** Le composé ortho avant greffage présente une large bande d'absorption dans le visible de  $\sim 400$  à  $700$  nm. Tandis qu'après l'ajout de l'acide la bande d'absorption du complexe hybride  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est moins large et va de  $\sim 400$  à  $625$  nm.

**2/** l'absorption du composé méta avant et après greffage est plus large et plus intense (que l'ortho et le para). Avant le greffage elle s'étale de  $450\text{nm}$  à  $\sim 800$  nm. Les deux spectres (avant et après greffage) ont la même allure.

**3/** Le complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est caractérisé par une absorption de  $350$  nm à  $650$  nm. En revanche, on remarque que l'absorption de ce composé avant le greffage est moins intense et va de la bande d'absorption de  $350$  nm à  $500$  nm.

### **III. Mesure optique non linéaire (ONL).**

L'étude des composés semi-organiques (à matrice organique et anions minéraux) connaît un intérêt grandissant depuis quelques années. Outre leur intérêt fondamental pour la nature des liaisons intervenant entre les anions minéraux et les cations organiques, ces composés présentent également des propriétés physico-chimiques et optiques remarquables. Les composés semi-organiques jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire ; ils interviennent dans le transfert d'énergie du fait de leur richesse en liaisons hydrogènes. Les interactions inter-ioniques à travers les ponts hydrogènes présentes dans ce type de composés semi-organiques peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio-inorganiques. L'étude des propriétés structurales et fonctionnelles des macromolécules biologiques, établie par des méthodes de choix telles que le bio-mimétisme, renseigne sur le comportement que peuvent avoir ces molécules en interagissant les unes avec les autres par l'intermédiaire de liaisons ioniques, liaisons hydrogènes ou autres interactions.

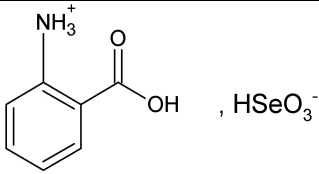
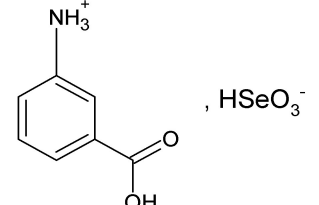
#### **III. 1. Résultat expérimentaux de la THG.**

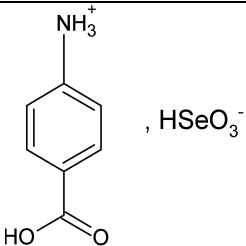
Récemment, la variété des cristaux hybrides semi-organiques a été développée pour des applications ONL. La combinaison des composés organiques, plus particulièrement les acides aminés avec les acides minéraux, donne naissance à de nouveaux cristaux hybrides présentant de fortes propriétés ONL pour les raisons suivantes :

1. Chiralité (la plupart des acides aminés sont chiraux) qui favorise la cristallisation dans des groupes non-centrosymétriques.
2. L'absence de la forte conjugaison électronique menant à une large transparence dans la région visible.
3. La forme zwitterion de la molécule qui favorise sa stabilité physico-chimique. En outre, les acides aminés peuvent être employés comme base pour synthétiser des composés semi-organiques.

Les trois nouvelles molécules étudiées ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>) cristallisent dans des groupes d'espaces différents et présentent des longueurs d'ondes d'absorptions différentes résumés dans le tableau 39.

**Tableau 39.** Formules chimiques, groupes d'espaces et bandes d'absorption des trois nouveaux hybrides.

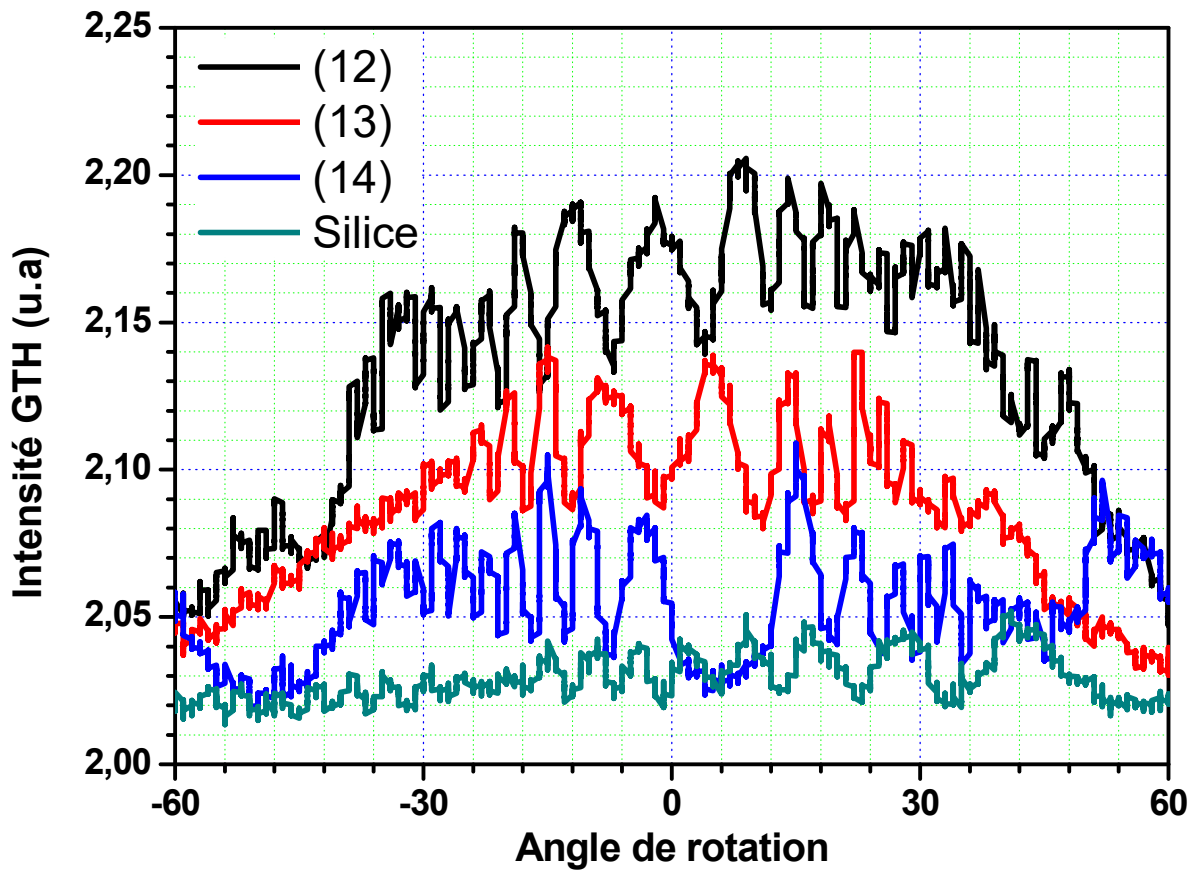
Composés	Structure chimique	Groupe d'espace	Bande d'absorption $\lambda$ (nm)
(o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>		P 21 (monoclinique)	~400 à 625 (visible)
(m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>		P 21/n (monoclinique)	450 à ~800 (visible)

<p><b>(p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup></b></p>		<p>P -1 (triclinique)</p>	<p>350 à 650 (UV et visible)</p>
---	---	---------------------------	--------------------------------------

La mesure des susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre a été effectuée pour les trois composés par la technique de Génération du Troisième Harmonique (GTH). La valeur de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre d'un échantillon est calculée par comparaison avec les résultats obtenus sur une lame de verre (silice) placée dans les mêmes conditions d'expérimentation. La susceptibilité cubique de la silice est de  $2,0 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$  à 1064 nm.

La rotation de l'échantillon est assurée par une platine de rotation dont le pas est de  $0,5^\circ$ . En fixant pour convention une incidence normale du faisceau fondamental sur l'échantillon, le balayage angulaire est compris entre  $-60$  et  $60^\circ$ . Chaque point mesuré, correspond à la moyenne de 40 impulsions successives.

La figure 96 présente l'intensité du signal GTH en fonction de l'angle d'incidence, elle présente le même comportement que la silice



**Figure 96.** Intensité du troisième harmonique pour les trois échantillons

Les valeurs de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  ont été calculées en utilisant le modèle théorique de **Kubodera et Kobayashi** du chapitre précédent. L'analyse de ces résultats montre qu'une forte intensité du troisième harmonique est enregistrée pour l'échantillon **12** ( $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ).

L'ensemble des résultats expérimentaux est détaillé dans le tableau 40.

**Tableau 40.** Résultats expérimentaux de la THG.

Matériaux	$\chi_{THG}^{<3>}$ [m <sup>2</sup> V <sup>-2</sup> ] 10 <sup>-22</sup>
-----------	---

(o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	96,3
(m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	67,7
(p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	43,2
Silice	2

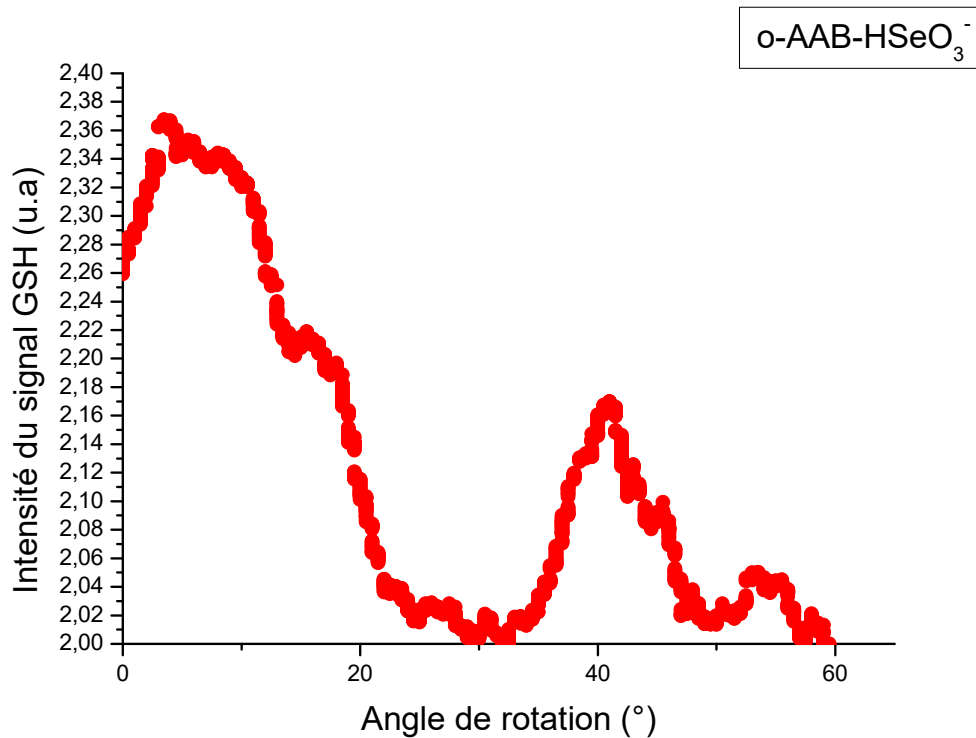
D'après le tableau 40, on peut remarquer que les valeurs de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre  $\chi_{THG}^{<3>}$  des composés étudiés sont plus fortes que celle de la silice (matériau de référence). La plus grande valeur est observée pour le composé **12** ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>),  $\chi_{THG}^{<3>} = 9,63 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$  en raison de l'augmentation de transfert de charge et au nombre important de liaison hydrogène qui augmente le moment dipolaire du composé. Par ailleurs, les valeurs obtenues pour les autres composés **A-G** sont comparables à celles observées par d'autres travaux déjà publiés sur d'autres types de matériaux organiques [108-109](#).

### III. 2. Résultat expérimentaux de la GSH.

Le composé ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>) cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique P2<sub>1</sub> du système monoclinique, ce qui conduit à une réponse ONL quadratique.

Le calibrage a été réalisé en utilisant une lame de quartz échantillon de 0,5 mm d'épaisseur. En effet, le quartz est considéré comme un matériau de référence pour la technique GSH ( $\chi_{eff}^{(2)} = 1 \text{ pm/V}$  à 1064 nm).

Les valeurs de susceptibilité effective non linéaire du deuxième ordre  $\chi_{eff}^{(2)}$  ont été calculées par le modèle de Lee du précédent chapitre. La courbe continue de la figure 97 montre l'intensité du second harmonique en fonction de l'angle d'incidence obtenue de manière expérimentale.



**Figure 97.** Intensité GSH en fonction de l'angle d'incidence pour ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>)

On observe sur la figure 97 que l'intensité du signal GSH en fonction de l'angle d'incidence présente le même comportement que celle de la référence (quartz). Le maximum d'intensité se trouve pour tous les matériaux étudiés à la position 0° soit la position de l'échantillon placé perpendiculairement au faisceau fondamental.

La valeur de  $\chi_{eff}^{(2)}$  du (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> obtenue est de 1,27 pm/V soit près de 120% de celle du quartz.

## VI- Corrélations structures-propriétés optiques ONL

Les mesures optiques discutées précédemment ont mis en évidence de différents comportements optiques des trois composés étudiés. Il est donc très intéressant d'analyser et de discuter les différents facteurs structuraux corrélés à ces propriétés physiques intéressantes. Puisque nous disposons des structures cristallines tridimensionnelles de nos trois composés et qu'il est bien établie que toute propriété de la matière est directement liée à sa composition,

sa nature, la disposition des molécules, des atomes ou d'autres particules subatomiques ; nous présentons cette partie corrélative dans le but d'établir des relations structures-propriétés pour les trois composés semi-organiques étudiés dans le chapitre précédent.

Nos trois composés ont la même formule chimique brute ( $C_7H_9NO_5Se$ ), mais leurs dispositions atomiques ainsi que leurs structures moléculaires et cristallines sont différentes. En effet, les trois composés hybrides sont constitués par des matrices organiques à base d'acides aminés (o-AAB, m-AAB et p-AAB) sur lesquelles on a greffé, par transfert de protons, des anions minéraux ( $HSeO_3^-$ , sélénite). Les différentes propriétés ONL qui en découlent de cette association anion-cation sont par conséquent liées aux propriétés structurales des deux entités, à des degrés différents. Afin de comprendre l'origine des propriétés optiques (ONL) de ces composés nous présentons dans la suite une analyse comparative fine et détaillée de tous les paramètres structuraux qui peuvent affectés les propriétés physiques de ces matériaux tel que : l'arrangement atomique, les interactions intra et intermoléculaires et la distribution de la densité électronique.

## VI. 1. Influence de la symétrie cristalline sur les propriétés ONL

Pour un matériau décrit par un système cristallin centrosymétrique le vecteur de polarisation ( $\vec{P}$ ) est inchangé par rapport à la symétrie ponctuelle (centre d'inversion). Autrement dit les polarisations non-linéaires du second ordre obtenues par l'application d'un champ électrique dans deux directions opposées sont équivalentes. En conséquence, la susceptibilité non-linéaire du matériau doit rester identique lors de cette opération de symétrie ce qui se traduit par une réponse non-linéaire du deuxième ordre nulle ( $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$  donc  $\chi^{(2)} = 0$ ) démontrant ainsi l'absence de la génération de second harmonique (SGH) au sein d'un matériau cristallin centrosymétrique. Le raisonnement est évidemment valable pour toutes les susceptibilités non-linéaires d'ordre pair.

L'influence de la symétrie cristalline sur les propriétés optiques est clairement mise en évidence à travers l'analyse structurale réalisée dans cette étude. Comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent, les composés (m-AAB)<sup>+</sup>, ( $HSeO_3^-$ )<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, ( $HSeO_3^-$ )<sup>-</sup> sont caractérisés par des structures

cristallines centrosymétriques (  $P2_1/n$  et  $P-1$  respectivement), tandis que le composé  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est décrit par une structure noncentrosymétrique du groupe d'espace monoclinique  $P2_1$ . Ces différentes symétries cristallines se traduisent par des réponses optiques non linéaires très différentes. Le composé ortho présente des propriétés ONL de deuxième ( $\chi^{<2>}$ ) et de troisième ordres ( $\chi^{<3>}$ ) alors que les composés méta et para possèdent seulement des réponses ONL du troisième ordre ( $\chi^{<3>}$ ). Les valeurs des réponses ONL de troisième ordre sont regroupées dans le Tableau 41.

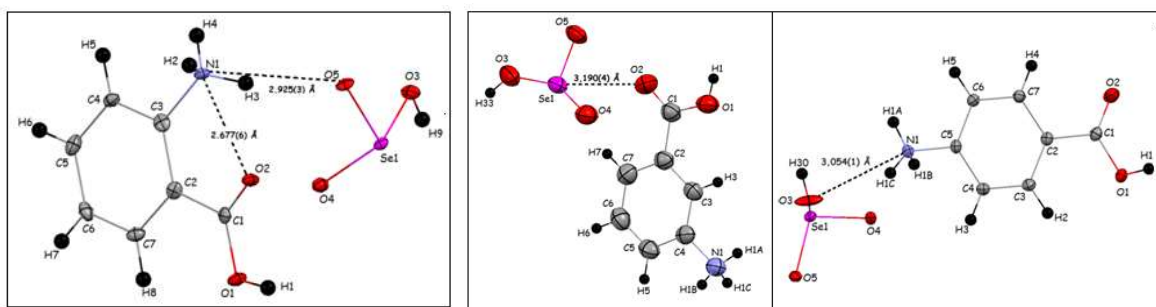
**Tableau 41.** Les valeurs expérimentales de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre ( $\chi^{<3>}$ ) des trois composés semi-organiques étudiés.

Composé	Groupe d'espace	$\chi_{THG}^{<3>}$ 10 <sup>-22</sup> [m <sup>2</sup> V <sup>-2</sup> ]
$(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$	$P2_1$ , chiral	96,3
$(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$	$P2_1/n$ , achiral	67,7
$(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$	$P-1$ , achiral	43,2

Ces valeurs montrent clairement que le composé ortho présente une réponse optique plus prononcée que les composés méta et para. Ce comportement est certainement corrélé à la symétrie cristalline mais surtout à l'organisation structurale à différents échelles (courte, moyenne et longues portées), donc à la conformation et l'agencement des différentes molécules constituant le matériau.

## VI. 2. Influence de la structure moléculaire.

La structure moléculaire locale peut également affecter la réponse optique du matériau. En effet, une première comparaison des structures moléculaire des trois composés, révèle que le composé ortho est caractérisé par une interaction intramoléculaire forte entre les deux groupements exo-cyclique ( $\text{COOH}$  et  $\text{NH}_3$ ) (figure 98).



1.

(b)

(c)

**Figure 98.** Structures moléculaires de : **(a)** le composé ortho montrant une liaison hydrogène intra cation très forte (2,677(6) Å). **(b)** le composé méta et **(c)** le composé para. La présence des atomes de carbones intercalaires empêche la formation des interactions intramoléculaires dans les composés méta et para.

Cette liaison hydrogène supplémentaire contribue au renforcement du réseau tridimensionnel des interactions intermoléculaire et permet donc un transfert de charge plus efficace. De plus, cette interaction a une conséquence directe sur la polarisation du cycle aromatique qui se traduit par une légère localisation de la densité électronique au niveau du cycle benzénique. Cette pseudo-localisation est également indiquée par l'alternance de longueurs de liaisons (C=C) du cycle aromatique (Tableau 42). A noter également que le cycle aromatique du composé méta est également caractérisé par une légère localisation de la densité de charge comme l'indiquent les longueurs de liaisons C=C regroupées dans le Tableau 42. En revanche le composé para ne présente aucune polarisation significative des liaisons aromatiques C=C. La polarisation locale de liaisons C=C, observée dans les composés ortho et méta, contribue dans l'amplification de la réponse optique de ces composés et permet donc d'expliquer, en partie, les valeurs élevées de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre ( $\chi^{<3>}$ ).

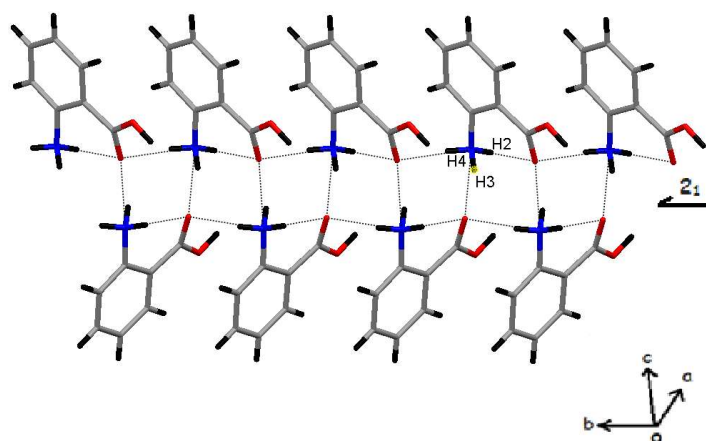
**Tableau 42.** Comparaison des longueurs de liaisons aromatique (C=C) des composés ortho, méta et para.

Liaison aromatique C=C	Longueur de liaisons (en Å) par composé		
	ortho	méta	para
C2=C3	1,404(6)	1,392(6)	1,398(2)
C2=C7	1,395(4)	1,397(6)	1,398(1)
C3=C4	1,379(6)	1,364(6)	1,387(2)
C4=C5	1,396(4)	1,393(6)	1,391(2)
C5=C6	1,374(6)	1,374(6)	1,387(1)
C6=C7	1,397(6)	1,392(7)	1,396(1)

### VI. 3. Influence des interactions intermoléculaires.

Il est bien connu que les interactions intermoléculaires jouent un rôle primordial dans le transfert de charge entre des différentes espèces formant l'édifice cristallin. Elles sont donc directement impliquées dans les différents processus physico-chimique de la matière cristalline.

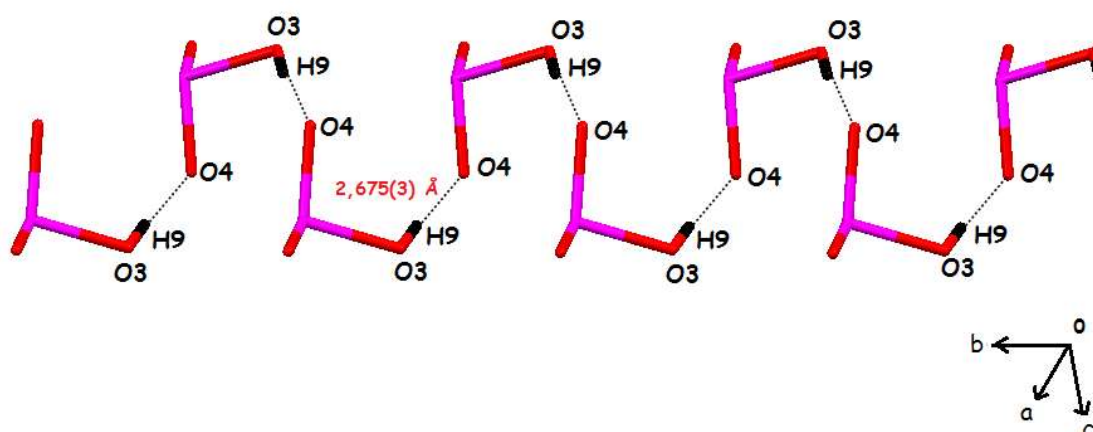
Certes les empilements cristallins des trois composés sont caractérisés par des réseaux assez étendus de liaisons hydrogène. Cependant, d'importantes différences sont à noter. Premièrement, une investigation minutieuse de l'ensemble de liaisons hydrogène des trois composés montre que seul le composé ortho présente des liaisons hydrogène cation-cation (Figure 99). Une première interaction (N1-H2...O2 : 2,677(6) Å) est observée le long de la direction **b**, c'est-à-dire dans la direction de l'axe polaire **2<sub>1</sub>**.



**Figure 99.** Les interactions cations-cations présentent seulement dans le composé ortho.

Nous rappelons que le composé ortho cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique  $P2_1$  du système monoclinique. Une seconde interaction cation-cation (N1-H4...O2: 3,002(6) Å) vient renforcer le packing cristallin et favorise ainsi le transfert de charge dans le composé ortho. Pour les composés méta et para on n'observe aucun contact entre les cations organiques et cela explique en partie la propriété ONL importante du composé ortho.

Une autre différence significative est observée au niveau des interactions anion-anion (Tableau 43). Pour le composé ortho le réseau de liaisons hydrogène anion-anion (O3-H9...O4) se forme le long de la direction polaire (axe  $2_1/b$ ) et vient ainsi renforcer le réseau cation-cation dans la direction  $b$  (Figure 100). La symétrie  $2_1$  et l'absence d'un centre de symétrie duplique infiniment cette interaction suivant l'axe polaire  $2_1$ . Les valeurs liées à cette interaction reflètent la valeur de la susceptibilité non linéaire mesurée (Tableau 43).



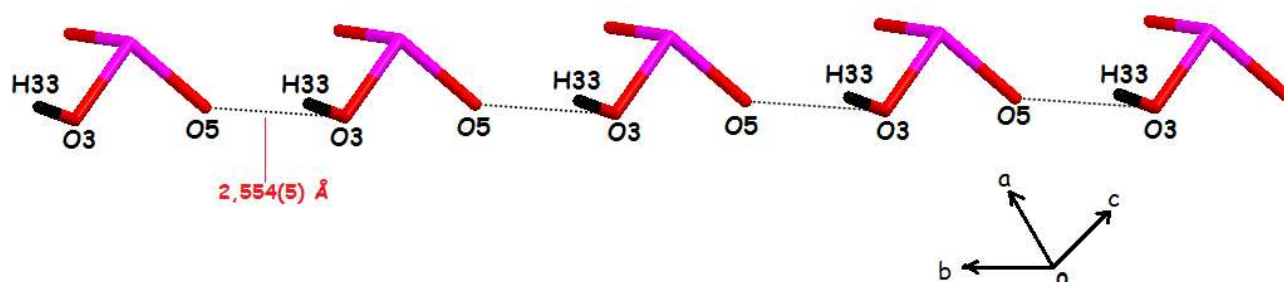
**Figure 100.** Les interactions anion-anion se forment le long de l'axe cristallographique **b** dans le composé ortho [(o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>].

**Tableau 43.** Corrélation entre les interactions anion-anion et la réponse ONL des composés ortho, méta et para.

Matériaux	Interaction (O-H...O)	Distance O...O (Å)	Angle (O-H... (°)	$\chi_{THG}^{<3>}$ [m <sup>2</sup> V <sup>-2</sup> ] 10 <sup>22</sup>
(o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	O3-H9...O4	2,675(3)	171(5) °	96,3
(m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	O3-H33...O5	2,554(5)	156(3) °	67,7
(p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	O3-H30... O5	2,627(12)	154 °	43,2

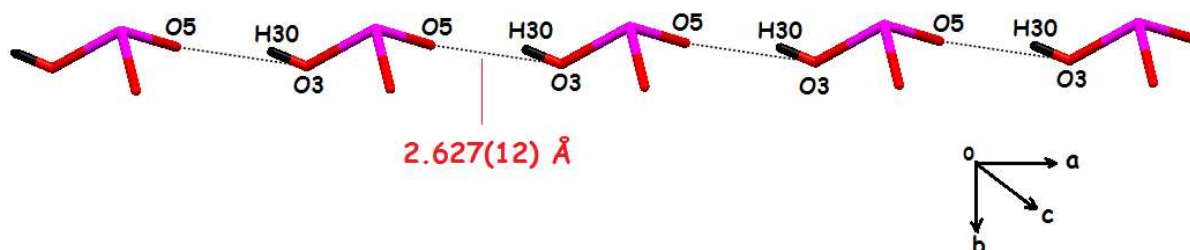
Les interactions anions-anions se propagent également suivant la direction **b** dans le composé méta (Figure 101). Nous notons que ces interactions sont les plus

courtes ( $O3-H33\dots O5 = 2,554(5) \text{ \AA}$ ), en revanche l'angle  $O3-H33-O5 = 156(3)^\circ$  influence directement leurs forces et donc leurs efficacités. Un autre facteur qui a un impact direct sur les propriétés optiques de ce composé, est la conséquence directe de l'arrangement moléculaire : la *symétrie cristalline*. La présence d'un centre d'inversion (groupe d'espace  $P2_1/n$ ) crée un enchevêtrement des liaisons hydrogènes et conduit donc à des compensations mutuelles de tous les dipôles atomiques. Cet effet se traduit par l'inhibition de la polarisation dans les directions caractérisées par des dipôles opposés.



**Figure 101.** Les interactions anion-anion dans le composé méta  $[(m-AAB)^+, (HSeO_3)^-]$ .

Pour le composé para le réseau de liaisons hydrogène anionique ( $O3-H30\dots O5$ ) apparaît à première vue très forte ( $2,627(12) \text{ \AA}$ ), mais présente l'angle  $O-H\dots O$  le plus faible (Tableau 43). La présence d'un centre de symétrie (groupe d'espace  $P-1$ ) crée aussi un réseau complexe tridimensionnel de liaisons hydrogènes et fait aussi disparaître une direction privilégiée telle que celle observée dans le composé ortho (Figure 102).



**Figure 102.** Les interactions anion-anion se propagent le long de l'axe **a** dans composé para  $[(p-AAB)^+, (HSeO_3)^-]$ .

Les interactions anion-anion via les liaisons hydrogènes de types O-H...O ont une influence significative sur la propriété ONL des trois composés. La plus grande valeur  $\chi_{THG}^{<3>}$  est observée pour le composé ortho ayant l'interaction la plus efficace caractérisée par l'angle (O-H-O) proche de 180° favorisant certainement la propagation de l'onde suivant la direction polaire  $2_1$  (axe **b** du système monoclinique). Pour les composés méta et para, l'angle de liaison étant plus obtus que celui du composé ortho (Tableau 43) et l'absence d'une direction de propagation explique les valeurs inférieures de  $\chi_{THG}^{<3>}$  pour ces deux composés.

## V. Conclusion.

Nous avons étudié les propriétés ONL des trois complexes semi organiques dont la matrice organique comporte un noyau aromatique substitué en position ortho, méta et para. Cette étude nous a permis de mettre en évidence d'importantes différences dans la réponse optique des trois composés. Nous avons également analysé les différents facteurs structuraux corrélés à ces propriétés physiques afin de mieux comprendre le comportement optique de ces composés.

L'activité optique non linéaire de troisième ordre est présente dans les trois composés. La décortication de tous les paramètres structuraux et les modes d'empilement nous ont permis de bâtir de solides hypothèses de corrélation entre la matière dans son intime structure atomique et la propriété mesurée.

Nous pouvons conclure que cette activité ONL est générée essentiellement par l'association de cations organiques aromatiques et d'anion minéraux. La différence dans les valeurs de la réponse optique peut être attribuée aux paramètres structuraux suivant: la symétrie cristalline, la structure et l'organisation moléculaire et à la contribution des interactions intra et intermoléculaires.



---

*Conclusion générale et  
Perspectives*

---

**« Jamais le soleil ne voit l'ombre. »**

***Léonard De Vinci***

## *CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES*

Le travail présenté dans ce manuscrit peut être scindé en trois grandes parties qui sont la synthèse chimique, la caractérisation par diffraction des RX et les propriétés ONL

Dans la partie 'synthèse' nous avons pu préparer deux types de composés qui sont des polymorphes et des complexes semi organiques à savoir :

### Trois (03) composés polymorphiques

1. L'acide para-aminobenzoïque (polymorphe) : PABA- $\alpha$ -P1.
2. L'acide L-Aspartique hydrochloride (polymorphe 1) : L-Asp-Cl-P1.
3. L'acide L-Aspartique hydrochloride (polymorphe 2) : L-Asp-Cl-P2.

### Et quatre (04) complexes hybrides

4. l'Acide Ortho Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>
5. l'Acide Meta Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite : (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>
6. l'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite : (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>
7. l'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite Hydraté : (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O.

L'originalité de ces composés réside dans le fait que très peu de travaux connus sont dédiés au polymorphisme et aux composés à base de Sélénium.

Le choix des molécules pour l'obtention des polymorphes a été un travail de longue haleine et loin de toute facilité, particulièrement lorsqu'on vise le résultat (c'est-à-dire le polymorphisme). Sachant pertinemment que tout ce qui a été décrit à ce jour dans la littérature scientifique, n'est pas précis et attribué aux réactions imprévues et au hasard.

La rareté des composés semi organiques hybrides à base de l'acide sélénieux est révélatrice de la difficulté de leur obtention. Seulement trois composés séléniés à base d'acides aminés sont connus et répertoriés dans la banque de données CSD (Crystallographic Structural Database de Cambridge, qui contient à

ce jour plus de 700.000 composés), ce qui nous a incité à suivre cet axe, tout en étant certains que la tâche ne sera pas aisée, et on a constaté durant nos investigations que leur rareté est justifiée par le fait qu'ils sont difficiles à obtenir.

Après des années de travail nous avons pu obtenir quatre nouveaux composés à base de l'ion sélénite et de la série des acides ortho, méta et para aminobenzoïque, avec comme résultat primordial un apport d'au moins 50% de nos travaux à tout ce qui a été fait auparavant. Ces résultats nous positionnent confortablement à l'échelle universelle, dans le domaine des composés hybrides à base de Sélénium.

Les méthodes expérimentales constituent l'ossature de ce travail, et en particulier les techniques de synthèse et de diffraction des RX sur monocristaux, la collecte des données à haute résolution; leur traitement, les déterminations structurales ont été menées avec rigueur selon les standards de l'Union Internationale de Cristallographie (IUCR) et les publications font foi. Nous avons déterminé la structure 3D de sept (07) composés originaux.

Le premier polymorphe découvert est en effet le cinquième de l'acide para-amino-benzoïque obtenu après deux ans d'investigations, et le seul à cristalliser dans un groupe d'espace non centrosymétrique (orthorhombique,  $Pna2_1$ ). Il présente un *packing polymorphism* résultant d'un arrangement moléculaire et de paramètres différents.

Les deux autres polymorphes décrits dans ce chapitre sont ceux de l'acide L-Aspartique hydrochlorure, différents de celui décrit par Chapman et Brice en 2007. Le polymorphisme observé dans le cas de cet acide et les arrangements moléculaires différents au sein du cristal sont générés, tel que prévu, par la multitude de possibilités de rotations autour des liaisons C1-C2 et/ou, C2-C3 et/ou C3-C4

Nous avons aussi caractérisés et décrits quatre complexes semi-organiques originaux à base de l'acide sélénieux'. Le choix de cette matrice inorganique s'inscrit dans l'axe de La recherche de nouvelles molécules biologiquement actives, qui nous a incités à étudier la chimie particulièrement attractive du sélénium, en raison des applications très nombreuses de ses dérivés dans les domaines thérapeutique et biologique. Les quatre composés présentés dans ce

chapitre constituent plus de 50% de tout ce qui a été décrit à ce jour, ce qui relève d'une manière très significative ce travail de recherche.

Les quatre complexes cristallisent dans des groupes d'espaces différents, le (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> dans le P2<sub>1</sub> (monoclinique), le (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> dans le P2<sub>1</sub>/n (Monoclinique), le (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> dans le P-1 (triclinique) et le (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O dans le P1 (triclinique). Les empilements cristallins, les cohésions moléculaires, les angles et liaisons interatomiques et les interactions sont bien décrits.

Les Corrélations structures-propriétés ONL' concernent nos composés à base de l'acide para-amino-benzoïque. La détermination structurale a mis en relief des empilements moléculaires où on a observé des alternance de liaisons  $\sigma$  et de liaisons  $\pi$ . Sachant que ces dernières années, la chimie des matériaux organiques conjugués, s'est illustrée dans différents domaines touchant aux matériaux à propriétés spécifiques telles que les propriétés optiques, électriques et magnétiques, nous nous sommes intéressés à l'optique non linéaire et les mesures ont révélé des non-linéarités du troisième ordre avec des degrés différents pour nos complexes conjugués semi organiques.

La partie optique a été une très bonne occasion de mettre en relief la partie cristallographique, En effet l'analyse fine de tous les paramètres structuraux et les modes d'empilement nous ont permis de bâtir de solides hypothèses de corrélation entre la matière dans son intime structure élémentaire et la propriété mesurée.

Les valeurs mesurées de l'activité ONL trouvent un sens dans les différents paramètres qui sont : La centrosymétrie, la direction polaire, la délocalisation du noyau aromatique, les liaisons hydrogène cation-cation, anion-anion et cation-anion.

## **Perspectives.**

Cette thèse est une première en matière de synthèse chimique, elle ouvre la voie pour :

2. Les polymorphes
3. Les composés organo-séléniés

Deux thèses de doctorat sont en cours dans ce domaine et présentent déjà des résultats satisfaisants.

Quant à la partie optique non linéaire elle nous permettra dans l'avenir d'étudier d'autres systèmes conjugués et quantifier les valeurs expérimentales obtenues et surtout les corrélés avec la structure 3D, pour comprendre le comportement des matériaux et maîtriser l'aspect fondamental des manipulations ONL.

---

# *Annexes*

---

---

*Annexe 1*  
*Publications*

---

# *Liste des travaux scientifiques*

## **Publications**

1/ «The structural properties of a noncentrosymmetric polymorph of 4-aminobenzoic acid»

**Benali-Cherif, R.**, Takouachet, R., Bendeif, E-E. and Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst. C70*, 323-325.

2/ «A comparative study of two polymorphs of L-aspartic acid hydrochloride»

**Benali-Cherif, R.**, Takouachet, R., Bendeif, E-E. and Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst. C70*,

3/ «Cytosinium hydrogen selenite»

Takouachet, R., **Benali-Cherif, R.** and Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst. E70*, o186-o187.

4/ « Hydrogen bonding in 1-carboxypropanaminium nitrate »

Messai, A., **Benali-Cherif, R.**, Jeanneau, E. and Benali-Cherif, N. *Acta Cryst.* (2012). *E68*, o1307-o1308

5/ « trans-Diaquabis(DL-valinato-2N,O)nickel(II) »

Messai, A., **Benali-Cherif, R.**, Jeanneau, E. and Benali-Cherif, N. *Acta Cryst.* (2011). *E67*, m1204

## **Communications internationales**

1/ Cinquième Ecole Marocaine de Cristallographie (EMC5) (Saidia/ Oujda/ Maroc/ 24 - 26 octobre 2013).

2/ Troisième Ecole Tunisienne de Cristallographie (TCM3) (Monastir / Tunisie / 07-09 Avril 2013).

3/ 25<sup>ème</sup> Congrès Européen de Cristallographie.(ECM25) (Istanbul/Turquie/ 15-21 août 2009)

« Structural study of amino acid salts consisting of mineral anions»

**Benali-Cherif, R., Direm, A. and Benali-Cherif, N. Acta Cryst. (2009). A65, s184.**

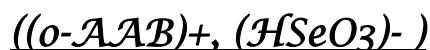
---

*Annexe 2*  
*(Données cristallographiques)*

---

## Annexe 2.1

### L'Acide Ortho Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite



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

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
O1	0.87856	0.56772	0.24114	0.0112
O2	0.66308	0.48768	0.10686	0.0098
N1	0.51657	0.02743	0.14468	0.0084
C1	0.75396	0.43264	0.20807	0.0097
C2	0.73109	0.21447	0.30810	0.0091
C3	0.61395	0.02922	0.27946	0.0103
C4	0.58565	-0.15652	0.37657	0.0099
C5	0.67839	-0.16867	0.50449	0.0131
C6	0.79692	0.00331	0.53351	0.0122
C7	0.82246	0.19741	0.43643	0.0110
Se1	0.17689	0.50197	0.09200	0.0070
O3	0.16973	0.15432	0.14875	0.0125
O4	0.10394	0.47599	-0.07554	0.0108
O5	0.35633	0.51580	0.10228	0.0090
H1	0.87746	0.69775	0.17237	0.0248
H2	0.43755	0.17243	0.13159	0.0291

H3	0.56327	0.04697	0.07254	0.0304
H4	0.47392	-0.14260	0.13734	0.0196
H5	0.50539	-0.27286	0.35702	0.0800
H6	0.65985	-0.29370	0.57033	0.0800
H7	0.86012	-0.00953	0.61775	0.0800
H8	0.90135	0.31673	0.45761	0.0800
H9	0.07900	0.11310	0.12880	0.0060

**Tableau 02.** Facteurs d'agitation thermique anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0091	0.0100	0.0138	0.0039	0.0006	-0.0023
O2	0.0092	0.0080	0.0115	0.0008	0.0006	-0.0024
N1	0.0076	0.0073	0.0102	0.0004	0.0016	-0.0022
C1	0.0092	0.0105	0.0102	-0.0030	0.0042	0.0015
C2	0.0108	0.0052	0.0120	0.0010	0.0037	0.0033
C3	0.0068	0.0127	0.0109	-0.0003	0.0004	0.0057
C4	0.0091	0.0069	0.0148	-0.0021	0.0049	-0.0009
C5	0.0119	0.0148	0.0138	0.0051	0.0057	0.0032
C6	0.0117	0.0168	0.0073	0.0004	-0.0002	0.0036
C7	0.0079	0.0098	0.0147	0.0001	0.0010	0.0006
Se1	0.0056	0.0061	0.0094	-0.0005	0.0017	-0.0006
O3	0.0078	0.0117	0.0175	0.0058	0.0014	-0.0007
O4	0.0101	0.0113	0.0104	-0.0019	0.0005	0.0018
O5	0.0035	0.0086	0.0147	-0.0008	0.0010	-0.0012

**Tableau 03.** Distances interatomiques [ $\text{\AA}$ ]

Se1	-O3	1.7748	C1	-C2	1.4904
Se1	-O4	1.6771	C2	-C7	1.3950

Se1	-05	1. 6702	C2	-C3	1. 4037
01	-C1	1. 3247	C3	-C4	1. 3786
02	-C1	1. 2162	C4	-C5	1. 3963
01	-H1	0. 9300	C5	-C6	1. 3741
03	-H9	0. 8600	C6	-C7	1. 3969
N1	-C3	1. 4685	C4	-H5	0. 9300
N1	-H2	1. 0100	C5	-H6	0. 9300
N1	-H3	0. 9100	C6	-H7	0. 9300
N1	-H4	0. 9100	C7	-H8	0. 9300

**Tableau 04. Angles De Liaisons [°]**

04	-Se1	-05	106.22	C1	-C2	-C3	121.49
03	-Se1	-05	96.75	N1	-C3	-C2	121.02
03	-Se1	-04	102.17	N1	-C3	-C4	117.57
C1	-01	-H1	105.00	C2	-C3	-C4	121.40
Se1	-03	-H9	104.00	C3	-C4	-C5	119.50
H2	-N1	-H3	106.00	C4	-C5	-C6	120.29
H2	-N1	-H4	108.00	C5	-C6	-C7	119.98
H3	-N1	-H4	107.00	C2	-C7	-C6	120.81
C3	-N1	-H4	105.00	C3	-C4	-H5	120.00
C3	-N1	-H3	114.00	C5	-C4	-H5	120.00
C3	-N1	-H2	115.00	C4	-C5	-H6	120.00
02	-C1	-C2	122.43	C6	-C5	-H6	120.00
01	-C1	-02	122.96	C7	-C6	-H7	120.00
01	-C1	-C2	114.57	C5	-C6	-H7	120.00
C3	-C2	-C7	117.93	C2	-C7	-H8	120.00
C1	-C2	-C7	120.51	C6	-C7	-H8	120.00

## Annexe 2.2

### L'Acide Méta Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite

#### ((m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>)

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

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
O1	0.4297 (3)	0.1351 (7)	0.06815 (18)	0.0475 (11)
O2	0.3312 (4)	0.3045 (7)	0.1669 (2)	0.0613 (16)
N1	0.8256 (4)	0.6585 (7)	0.0393 (2)	0.0416 (12)
C1	0.4194 (5)	0.3043 (8)	0.1256 (3)	0.0407 (17)
C2	0.5298 (4)	0.4924 (9)	0.1348 (2)	0.0380 (12)
C3	0.6267 (4)	0.4867 (8)	0.0841 (2)	0.0365 (12)
C4	0.7247 (4)	0.6650 (9)	0.0928 (3)	0.0371 (12)
C5	0.7313 (4)	0.8510 (10)	0.1523 (3)	0.0414 (14)
C6	0.6365 (5)	0.8553 (10)	0.2030 (3)	0.0463 (16)
C7	0.5339 (5)	0.6796 (9)	0.1943 (3)	0.0426 (16)
Se1	0.15285 (4)	0.81129 (8)	0.13393 (2)	0.0383 (2)
O3	0.0340 (3)	1.0527 (7)	0.1171 (2)	0.0594 (14)
O4	0.2280 (3)	0.8322 (7)	0.05208 (19)	0.0496 (11)
O5	0.0532 (3)	0.5587 (6)	0.1172 (2)	0.0518 (11)
H1	0.37469	0.02387	0.06285	0.0713
H1A	0.80899	0.53053	0.00464	0.0499
H1B	0.82884	0.81444	0.01531	0.0499
H1C	0.90035	0.62658	0.06508	0.0499

H3	0.62457	0.36215	0.04447	0.0439
H5	0.79890	0.97076	0.15765	0.0501
H6	0.64095	0.97652	0.24348	0.0556
H7	0.46858	0.68687	0.22775	0.0513
H33	0.04833	1.20121	0.12973	0.0888

**Tableau 02. Facteurs d'agitation thermique anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0422 (19)	0.0477 (19)	0.0530 (19)	-0.0039 (16)	0.0056 (14)	-0.0131 (16)
O2	0.050 (2)	0.057 (3)	0.080 (3)	-0.0115 (19)	0.0257 (19)	-0.0127 (18)
N1	0.036 (2)	0.035 (2)	0.054 (2)	0.0011 (16)	0.0050 (16)	-0.0039 (16)
C1	0.041 (3)	0.033 (3)	0.048 (3)	0.004 (2)	0.0028 (19)	-0.0021 (19)
C2	0.036 (2)	0.034 (2)	0.044 (2)	0.0054 (19)	0.0020 (17)	-0.0005 (18)
C3	0.040 (2)	0.029 (2)	0.040 (2)	0.0012 (17)	0.0004 (17)	-0.0011 (18)
C4	0.033 (2)	0.034 (2)	0.044 (2)	0.0080 (18)	0.0002 (18)	0.0022 (18)
C5	0.038 (2)	0.036 (2)	0.049 (3)	0.0013 (19)	-0.0056 (19)	-0.0039 (19)
C6	0.051 (3)	0.040 (2)	0.047 (3)	-0.007 (2)	-0.003 (2)	0.000 (2)
C7	0.041 (3)	0.044 (3)	0.043 (2)	0.004 (2)	0.0040 (19)	0.002 (2)
Se1	0.0362 (3)	0.0300 (3)	0.0486 (3)	-0.0012 (2)	0.0028 (2)	-0.0067 (2)
O3	0.047 (2)	0.0319 (19)	0.099 (3)	-0.0055 (19)	0.0024 (18)	-0.0006 (15)
O4	0.047 (2)	0.051 (2)	0.0515 (19)	-0.0086 (15)	0.0088 (15)	-0.0131 (16)
O5	0.0430 (19)	0.0244 (17)	0.087 (2)	0.0042 (16)	-0.0017 (16)	-0.0045 (14)

**Tableau 03. Distances interatomiques [ $\text{\AA}$ ]**

Se1	-O3	1.750 (3)	C1	-C2	1.495 (6)
Se1	-O4	1.678 (3)	C2	-C7	1.397 (6)
Se1	-O5	1.658 (3)	C2	-C3	1.392 (6)
O1	-C1	1.323 (6)	C3	-C4	1.364 (6)
O2	-C1	1.210 (7)	C4	-C5	1.393 (7)
O1	-H1	0.8000	C5	-C6	1.375 (7)
O3	-H33	0.7900	C6	-C7	1.392 (7)
N1	-C4	1.458 (6)	C3	-H3	0.9300
N1	-H1A	0.8900	C5	-H5	0.9300
N1	-H1B	0.8900	C6	-H6	0.9300
N1	-H1C	0.8900	C7	-H7	0.9300

**Tableau 04. Angles De Liaisons [ $^{\circ}$ ]**

O4	-Se1	-O5	103.13 (17) 120.9 (4)	C1	-C2	-C3
O3	-Se1	-O5	94.04 (16) 119.6 (4)	C2	-C3	-C4
O3	-Se1	-O4	100.73 (16) 119.3 (4)	N1	-C4	-C3
C1	-O1	-H1	116.00 119.3 (4)	N1	-C4	-C5
Se1	-O3	-H33	119.00 121.4 (4)	C3	-C4	-C5
H1A	-N1	-H1B	109.00 119.1 (4)	C4	-C5	-C6
H1A	-N1	-H1C	109.00 120.6 (5)	C5	-C6	-C7

H1B	-N1	-H1C	109.00	C2	-C7	-C6
			119.4 (5)			
C4	-N1	-H1C	110.00	C2	-C3	-H3
			120.00			
C4	-N1	-H1B	109.00	C4	-C3	-H3
			120.00			
C4	-N1	-H1A	109.00	C4	-C5	-H5
			120.00			
O2	-C1	-C2	123.7 (4)	C6	-C5	-H5
			120.00			
O1	-C1	-O2	123.7 (4)	C7	-C6	-H6
			120.00			
O1	-C1	-C2	112.6 (4)	C5	-C6	-H6
			120.00			
C3	-C2	-C7	119.8 (4)	C2	-C7	-H7
			120.00			
C1	-C2	-C7	119.3 (4)	C6	-C7	-H7
			120.00			

## Annexe 2.3

### L'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite

#### ((p-*AAB*)<sup>+</sup>, (*HSeO*<sub>3</sub>)<sup>-</sup>)

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

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
O1	0.38912 (17)	1.01406 (10)	-0.22083 (8)	0.0158 (2)
O2	0.1284 (2)	0.89113 (12)	-0.31209 (8)	0.0228 (3)
N1	-0.2153 (2)	0.53881 (12)	0.30766 (9)	0.0163 (3)
C1	0.2023 (2)	0.90822 (13)	-0.21438 (11)	0.0134 (2)
C2	0.0947 (2)	0.81260 (12)	-0.07796 (10)	0.0117 (2)
C3	0.2095 (2)	0.82360 (13)	0.02786 (11)	0.0141 (3)
C4	0.1094 (2)	0.73284 (13)	0.15417 (11)	0.0144 (3)
C5	-0.1087 (2)	0.63241 (12)	0.17379 (10)	0.0118 (2)
C6	-0.2280 (2)	0.62087 (13)	0.07066 (10)	0.0126 (2)
C7	-0.1249 (2)	0.71146 (13)	-0.05642 (10)	0.0129 (3)
Se1	0.26764 (2)	0.20170 (1)	0.44397 (1)	0.0107 (1)
O3	-0.03237 (18)	0.27940 (14)	0.52612 (11)	0.0283 (3)
O4	0.3471 (2)	0.36006 (11)	0.31777 (9)	0.0224 (3)
O5	0.45323 (15)	0.22780 (10)	0.55213 (7)	0.0129 (2)
H1	0.41461	1.07203	-0.29421	0.0237
H1A	-0.34934	0.47648	0.30854	0.0195
H1B	-0.25836	0.60752	0.35024	0.0195
H1C	-0.07965	0.48291	0.33897	0.0195
H2	0.35389	0.89220	0.01346	0.0169
H3	0.18672	0.73902	0.22456	0.0173

H4	-0.20221	0.70456	-0.12664	0.0154
H5	-0.37464	0.55370	0.08598	0.0151
H30	-0.16412	0.24509	0.51942	0.0424

**Tableau 02.** Facteurs d'agitation thermique anisotropes ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0157 (4)	0.0162 (4)	0.0137 (3)	0.0005 (3)	-0.0026 (3)	-0.0053 (3)	
O2	0.0270 (5)	0.0289 (5)	0.0124 (4)	-0.0042 (3)	-0.0010 (3)	-0.0137 (4)	
N1	0.0216 (5)	0.0151 (4)	0.0117 (4)	0.0011 (3)	-0.0059 (3)	-0.0059 (3)	
C1	0.0123 (4)	0.0135 (4)	0.0132 (4)	-0.0029 (3)	-0.0003 (3)	-0.0008 (3)	
C2	0.0112 (4)	0.0113 (4)	0.0118 (4)	-0.0023 (3)	-0.0009 (3)	0.0005 (3)	
C3	0.0122 (4)	0.0141 (4)	0.0158 (5)	-0.0023 (4)	-0.0034 (4)	-0.0020 (3)	
C4	0.0145 (5)	0.0150 (4)	0.0143 (4)	-0.0018 (4)	-0.0052 (4)	-0.0027 (4)	
C5	0.0130 (4)	0.0100 (4)	0.0115 (4)	-0.0009 (3)	-0.0025 (3)	0.0002 (3)	
C6	0.0122 (4)	0.0126 (4)	0.0129 (4)	-0.0025 (3)	-0.0025 (3)	-0.0018 (3)	
C7	0.0128 (5)	0.0141 (4)	0.0121 (4)	-0.0034 (3)	-0.0028 (3)	-0.0013 (3)	
Se1	0.0095 (1)	0.0106 (1)	0.0121 (1)	-0.0020 (1)	-0.0024 (1)	-0.0019 (1)	
O3	0.0076 (4)	0.0455 (6)	0.0435 (6)	-0.0333 (5)	-0.0050 (4)	0.0011 (4)	
O4	0.0300 (5)	0.0171 (4)	0.0198 (4)	0.0069 (3)	-0.0149 (3)	-0.0113 (3)	
O5	0.0094 (3)	0.0174 (3)	0.0115 (3)	-0.0012 (3)	-0.0029 (3)	-0.0027 (3)	

**Tableau 03. Distances interatomiques [ $\text{\AA}$ ]**

Se1	-O3	1.7733 (11)	C1	-C2	1.4904 (15)
Se1	-O4	1.6570 (9)	C2	-C7	1.3979 (15)
Se1	-O5	1.6950 (8)	C2	-C3	1.3979 (15)
O1	-C1	1.3284 (14)	C3	-C4	1.3868 (16)
O2	-C1	1.2208 (14)	C4	-C5	1.3912 (15)
O1	-H1	0.8100	C5	-C6	1.3870 (15)
O3	-H30	0.7700	C6	-C7	1.3956 (15)
N1	-C5	1.4629 (14)	C3	-H2	0.9300
N1	-H1A	0.8900	C4	-H3	0.9300
N1	-H1B	0.8200	C6	-H5	0.9300
N1	-H1C	0.8900	C7	-H4	0.9300

**Tableau 04. Angles De Liaisons [ $^{\circ}$ ]**

O4	-Se1	-O5	103.38 (4)	C1	-C2	-C3
			120.91 (9)			
O3	-Se1	-O5	94.40 (4)	C2	-C3	-C4
			120.41 (10)			
O3	-Se1	-O4	98.53 (5)	C3	-C4	-C5
			118.86 (10)			
C1	-O1	-H1	107.00	N1	-C5	-C4
			118.49 (9)			
Se1	-O3	-H30	116.00	N1	-C5	-C6
			119.71 (9)			
H1A	-N1	-H1B	114.00	C4	-C5	-C6
			121.79 (10)			
H1A	-N1	-H1C	113.00	C5	-C6	-C7
			119.07 (10)			

H1B	-N1	-H1C	106.00 119.88(9)	C2	-C7	-C6
C5	-N1	-H1C	108.00 120.00	C2	-C3	-H2
C5	-N1	-H1B	104.00 120.00	C4	-C3	-H2
C5	-N1	-H1A	111.00 121.00	C3	-C4	-H3
O2	-C1	-C2	123.60(10) 121.00	C5	-C4	-H3
O1	-C1	-O2	122.53(10) 120.00	C7	-C6	-H5
O1	-C1	-C2	113.86(9) 120.00	C5	-C6	-H5
C3	-C2	-C7	119.98(9) 120.00	C2	-C7	-H4
C1	-C2	-C7	119.12(9) 120.00	C6	-C7	-H4

## Annexe 2.4

### L'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite Hydrate

#### (p-*AAB-HSeO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O*)

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

Atom	x	y	z	U (eq) [Ang <sup>2</sup> ]
*C14A	0.27447	0.33125	0.54224	0.0129
*C10B	-0.07963	0.14985	0.57069	0.0107
*O6B	-0.28403	0.05583	0.35792	0.0195
*O7B	0.07894	0.19396	0.31710	0.0206
*C14B	0.17117	0.39687	0.54906	0.0131
*C11B	-0.02444	0.20909	0.68270	0.0161
*C13B	0.22953	0.45669	0.66100	0.0126
Se1	-0.09434 (5)	0.76051 (3)	0.92437 (2)	0.0096 (2)
O3	-0.20117	0.57256	0.90726	0.0132
O4	-0.07013	0.83226	1.06026	0.0132
O5	0.28613	0.76743	0.90885	0.0171
Se2	1.09692	0.24021	0.07646	0.0096
O8	1.20661	0.42829	0.09281	0.0131
O9	0.71141	0.23109	0.09258	0.0140
O10	1.07729	0.16749	-0.05917	0.0116
O1W	0.49812	0.03017	0.85235	0.0130
O2W	0.50440	0.97237	0.14813	0.0141
H1	1.44280	0.92240	0.71540	10.0500
*H7A	0.80119	0.53329	0.49602	0.0800
H1A	0.83641	0.66515	0.12514	0.0800
H1B	0.58824	0.54369	0.14326	0.0800
H1C	0.89065	0.51579	0.13062	0.0800

*H3A	1.24406	0.94174	0.45699	0.0800
*H4A	1.03973	0.86747	0.27438	0.0800
*H6A	0.61373	0.45638	0.31023	0.0800
*H7AB	0.61722	0.62329	0.50836	0.0800
*H3B	1.43133	0.83959	0.44754	0.0800
*H4B	1.25930	0.77984	0.26101	0.0800
*H6B	0.44731	0.56190	0.32286	0.0800
H2A	0.40320	0.47654	0.85765	0.0800
*H14A	0.42286	0.34317	0.49302	0.0800
H2B	0.21060	0.33200	0.87060	0.0800
H2C	0.08131	0.46437	0.87102	0.0800
H6	-0.32989	0.04750	0.29920	0.0483
*H10A	-0.39283	0.12959	0.55100	0.0800
*H11A	-0.29106	0.25354	0.73687	0.0800
*H13A	0.52564	0.47340	0.67866	0.0800
*H10B	-0.16356	0.04357	0.53992	0.0800
*H11B	-0.10660	0.14925	0.72970	0.0800
*H13B	0.31919	0.56226	0.69222	0.0800
*H14B	0.25414	0.45673	0.50218	0.0800
H5	0.36429	0.85205	0.88614	10.0500
H9	0.51612	0.23070	0.09375	0.0246
H1W1	0.37631	0.08782	0.89154	10.0500
H2W1	0.69937	0.06291	0.86856	10.0500
H1W2	0.62938	0.91413	0.11432	10.0500
H2W2	0.32342	0.92248	0.11014	10.0500

**Tableau 02. Facteurs d'agitation thermique anisotropes ( $A^2 \times 10^3$ )**

<b>Atom</b>	<b>U(1,1) or U</b>	<b>U(2,2)</b>	<b>U(3,3)</b>	<b>U(2,3)</b>	<b>U(1,3)</b>	<b>U(1,2)</b>
N1	0.0131	0.0088	0.0053	-0.0006	-0.0018	0.0015

C1	0.0316	0.0232	0.0005	0.0041	0.0019	0.0108
C2	0.0145	0.0143	0.0089	-0.0032	0.0006	0.0034
C5	0.0131	0.0168	0.0054	0.0048	0.0028	0.0058
N2	0.0093	0.0124	0.0143	0.0037	0.0018	0.0009
C8	0.0026	0.0174	0.0249	0.0008	-0.0030	-0.0011
C9	0.0167	0.0153	0.0107	0.0085	0.0010	0.0040
C12	0.0076	0.0060	0.0132	-0.0035	-0.0041	-0.0018
Se1	0.0078 (4)	0.0116 (4)	0.0088 (4)	0.0023 (3)	0.0001 (3)	0.0017 (3)
O3	0.0128	0.0092	0.0156	0.0018	-0.0004	0.0002
O4	0.0137	0.0161	0.0072	0.0001	0.0010	0.0020
O5	0.0121	0.0233	0.0158	0.0047	0.0022	0.0046
Se2	0.0083	0.0114	0.0085	0.0024	0.0002	0.0013
O8	0.0087	0.0114	0.0160	-0.0001	0.0007	0.0008
O9	0.0059	0.0141	0.0225	0.0067	0.0023	0.0016
O10	0.0110	0.0130	0.0092	0.0009	-0.0005	0.0021
O1W	0.0138	0.0130	0.0097	0.0007	-0.0013	0.0010
O2W	0.0111	0.0156	0.0127	-0.0013	0.0005	0.0029

### Tableau O3. Distances interatomiques [ $\text{\AA}$ ]

Se1	-O4	1.6850	N2	-C12	1.4456
Se1	-O5	1.7658	N2	-H2C	0.9100
Se1	-O3	1.6607	N2	-H2A	0.9100
Se2	-O8	1.6640	N2	-H2B	0.9100
Se2	-O9	1.7869	C1	-C2	1.5106
Se2	-O10	1.6842	C2	-C7B	1.3409
O1A	-C1	1.2605	C2	-C7A	1.4272
O1B	-C1	1.3156	C2	-C3B	1.4417
O2A	-C1	1.2598	C2	-C3A	1.3610
O2B	-C1	1.1979	C3A	-C4A	1.3995

O1A	-H1	1.1300	C3B	-C4B	1.4019
O1B	-H1	0.9400	C4A	-C5	1.3646
O6A	-C8	1.4013	C4B	-C5	1.3620
O6B	-C8	1.3192	C5	-C6B	1.4081
O7A	-C8	1.2415	C5	-C6A	1.3902
O7B	-C8	1.1976	C6A	-C7A	1.4014
O6A	-H6	0.8600	C6B	-C7B	1.3973
O6B	-H6	0.7500	C3A	-H3A	0.9500
O5	-H5	0.9100	C3B	-H3B	0.9500
O9	-H9	0.9000	C4A	-H4A	0.9500
O1W	-H1W1	0.9300	C4B	-H4B	0.9500
O1W	-H2W1	0.9100	C6A	-H6A	0.9500
N1	-C5	1.4725	C6B	-H6B	0.9500
N1	-H1C	0.9100	C7A	-H7A	0.9500
N1	-H1A	0.9100	C7B	-H7AB	0.9500
N1	-H1B	0.9100	C8	-C9	1.4831
O2W	-H2W2	0.9200	C9	-C14A	1.3766
O2W	-H1W2	0.9200	C9	-C10B	1.3862
C9	-C10A	1.3997	C13B	-C14B	1.3914
C9	-C14B	1.4168	C10A	-H10A	0.9500
C10A	-C11A	1.3770	C10B	-H10B	0.9500
C10B	-C11B	1.3907	C11A	-H11A	0.9500
C11A	-C12	1.4325	C11B	-H11B	0.9500
C11B	-C12	1.3943	C13A	-H13A	0.9500
C12	-C13B	1.3875	C13B	-H13B	0.9500
C12	-C13A	1.3626	C14A	-H14A	0.9500
C13A	-C14A	1.3933	C14B	-H14B	0.9500

**Tableau 04. Angles De Liaisons [°]**

O3	-Se1	-O5	96.09	O1B	-C1	-C2	113.17
O4	-Se1	-O5	98.54	O1A	-C1	-C2	113.57
O3	-Se1	-O4	103.34	O1A	-C1	-O2A	124.55
O9	-Se2	-O10	99.38	O2A	-C1	-C2	119.96
O8	-Se2	-O10	103.26	C1	-C2	-C3A	120.7
O8	-Se2	-O9	97.21	C3A	-C2	-C7A	119.66
C1	-O1A	-H1	107.00	C1	-C2	-C7A	119.39
C1	-O1B	-H1	115.00	C1	-C2	-C3B	118.90
C8	-O6A	-H6	91.00	C3B	-C2	-C7B	120.52
C8	-O6B	-H6	102.00	C1	-C2	-C7B	120.09
Se1	-O5	-H5	108.00	C2	-C3A	-C4A	121.10
Se2	-O9	-H9	173.00	C2	-C3B	-C4B	117.08
H1W1	-O1W	-H2W1	119.00	C3A	-C4A	-C5	117.80
C5	-N1	-H1B	109.00	C3B	-C4B	-C5	119.98
C5	-N1	-H1C	109.00	C4B	-C5	-C6B	121.61
H1B	-N1	-H1C	109.00	C4A	-C5	-C6A	122.28
H1A	-N1	-H1B	109.00	N1	-C5	-C4B	117.68
H1A	-N1	-H1C	109.00	N1	-C5	-C6B	120.62
C5	-N1	-H1A	109.00	N1	-C5	-C6A	117.59
H1W2	-O2W	-H2W2	103.00	N1	-C5	-C4A	119.82
H2B	-N2	-H2C	109.00	C5	-C6A	-C7A	118.34
H2A	-N2	-H2C	109.00	C5	-C6B	-C7B	117.40
C12	-N2	-H2A	109.00	C2	-C7A	-C6A	118.57
H2A	-N2	-H2B	109.00	C2	-C7B	-C6B	121.22
C12	-N2	-H2B	109.00	C4A	-C3A	-H3A	119.00
C12	-N2	-H2C	109.00	C2	-C3A	-H3A	119.00
O1B	-C1	-O2B	123.01	C2	-C3B	-H3B	121.00

O2B	-C1	-C2	123.49	C4B	-C3B	-H3B	121.00
C3A	-C4A	-H4A	121.00	C10B	-C11B	-C12	119.49
C5	-C4A	-H4A	121.00	N2	-C12	-C13A	123.52
C3B	-C4B	-H4B	120.00	C11A	-C12	-C13A	119.78
C5	-C4B	-H4B	120.00	N2	-C12	-C13B	119.82
C7A	-C6A	-H6A	121.00	N2	-C12	-C11A	116.30
C5	-C6A	-H6A	121.00	N2	-C12	-C11B	118.22
C5	-C6B	-H6B	121.00	C11B	-C12	-C13B	121.35
C7B	-C6B	-H6B	121.00	C12	-C13A	-C14A	120.17
C6A	-C7A	-H7A	121.00	C12	-C13B	-C14B	117.77
C2	-C7A	-H7A	121.00	C9	-C14A	-C13A	119.51
C2	-C7B	-H7AB	119.00	C9	-C14B	-C13B	120.56
C6B	-C7B	-H7AB	119.00	C11A	-C10A	-H10A	120.00
O6B	-C8	-C9	112.46	C9	-C10A	-H10A	120.00
O6A	-C8	-O7A	124.07	C11B	-C10B	-H10B	120.00
O6A	-C8	-C9	111.14	C9	-C10B	-H10B	120.00
O7A	-C8	-C9	122.10	C10A	-C11A	-H11A	121.00
O7B	-C8	-C9	125.32	C12	-C11A	-H11A	121.00
O6B	-C8	-O7B	108.05	C10B	-C11B	-H11B	120.00
C8	-C9	-C10B	120.66	C12	-C11B	-H11B	120.00
C8	-C9	-C10A	120.64	C12	-C13A	-H13A	120.00
C10B	-C9	-C14B	119.10	C14A	-C13A	-H13A	120.00
C8	-C9	-C14B	119.77	C14B	-C13B	-H13B	121.00
C10A	-C9	-C14A	119.79	C12	-C13B	-H13B	121.00
C8	-C9	-C14A	119.26	C13A	-C14A	-H14A	120.00
C9	-C10A	-C11A	120.13	C9	-C14A	-H14A	120.00
C9	-C10B	-C11B	119.33	C9	-C14B	-H14B	120.00
C10A	-C11A	-C12	118.29	C13B	-C14B	-H14B	120.00

---

*Références bibliographiques*

---



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1].Lai, T. F. & Marsh, R. E. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 885-893.
- [2].Athimoolam, S. & Natarajan, S. (2007). *Acta Cryst.* **C63**, o514-o517.
- [3].Alleaume, M., Salas-Ciminago, G. & Decap, J. (1966). *Comp. Rend. Ser. C* **262**, 416-417.
- [4].Gracin, S. & Rasmuson, Åke C. (2004). *Crystal growth & design.* **4(5)**, 1013-1023.
- [5].Gracin, S. & Fischer, A. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o1242-o1244.
- [6].Rebecca P. Chapman & David L. Bryce. (2007). *PCCP.* **9**, 6219-6230.
- [7]. Gomes, E. De Matos., Nogueira,E., Fernandes, I., Belsley, M., Paixão, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M., Martín-Gil, J., Martín-Gil, F. & Mano, J. F. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 828-832.
- [8].Nemec, I., Cisarova, I. & Micka, Z. (1998). *J.Solid State Chem.* **140**, 71-82.
- [9].Paixão, J. A., Silva, M. R., Beja, A. M. & Eusebio, E. (2006). *Polyhedron.* **25**, 2021-2025.
- [10]. Wong, M et al. (2001). *J.A.C.S.* **123**, 1509.
- [11].Sanchez, C. & Ribot, F. (1994). *New J. Chem.* **18**, 1007-1047.
- [12].Wen, J & Wilkes, G. L. (1996). *Chem. Mater.* **8**, 1667-1681.
- [13].Penfold, B. R & White, J. C. B. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 130-135.
- [14].McCrone, W. C. (1965). *In Physics and Chemistry of the Organic Solid State.* **2**, 725.
- [15].Bernstein, J. (2002). *Polymorphism in Molecular Crystals.* Oxford: Clarendon Press.
- [16].Brittain, H. G. (2009). *Polymorphism in Pharmaceutical Solids.* New York, London: Informa Healthcare.
- [17].Hilfiker, R. (2006). *Polymorphism in the Pharmaceutical Industry.* Weinheim: Wiley-VCH

- 
- [18]. Storey, R. A. & Yme'n, I. (2012). *Solid State Characterization of Pharmaceuticals*. Chichester: Wiley.
- [19]. Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380-388.
- [20]. Oyumi, Y., Brill, T.B. & Rheingold, A. I. *J.Phys.Cem.* (1986). **90**, 2526-2533.
- [21]. Konarev, A.V., Amisimova, I.N., Gavrilova, V.A., Vachrusheva, T.E., Konechnaya, G. Y., Lewis, M., Shewry, P.R. (2002). *Phytochemistry*. **59**, 3279-292.
- [22]. Teychené, S. (2004). *Maîtrise du Polymorphisme dans les Procédés de Cristallisation de Produits d'Intérêts Pharmaceutiques*. Thèse de doctorat.
- [23]. Ono, T., Kramer, J. M., Horst, J. H., Jansens, P. J. (2004). *Cryst. Growth. Des.* **4**, 1161-1167.
- [24]. Ni, X-W., Valentine, A., Liao, A., Sermage, S. B. C, Thomson, G. B., Roberts, K. (2004). *Cryst. Growth. Des.* **4**, 1129-1135.
- [25]. Doki, N., Yokota, M., Sasaki, S., Kubota, N. (2004). *Cryst. Growth. Des.* **4**, 1359-1363.
- [26]. Bendeif, E., Jelsch, C. (2007). *Acta Cryst.* **C63**, o361-o364.
- [27]. Benali-Cherif, N., Abouimrane, A., Sbai, K., Merazig, H., Cherouana, A. & Bendjedou, L. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o160-o161
- [28]. Benali-Cherif, N., Direm, A., Allouche, F. & Soudani, K. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, o2272-o2274
- [29]. Benali-Cherif, N., Direm, A., Allouche, F., Boukli-H-Benmenni, L. & Soudani, K. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, o2054-o2056
- [30]. Direm, A. (2007). Thèse de doctorat. *Composés Hybrides: les Liaisons Hydrogène dans les Dérivés de l'Acide p-Aminobenzoïque*.
- [31]. Robinson, F. A. (1966). *The Vitamin Co-factors of Enzyme Systems*. 541-662. London: Pergamon.
- [32]. McErlean, A. J. & Kennedy, V. S. (1968). *Comparison of some anesthetic properties of benzocaine and MS222*. *Transactions of the American Fisheries Society*. **97**, 496-498.
- [33]. Merck & Company. (1989). *The Merck Index*. 11e edition. New Jersey. 1606.
- [34]. Killean, R. C. G., Tollin, P., Watson, D. G., Young, D. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 482- 483.
- [35]. Hu, M. L., Chen, Y. K., Chen, L. C., Sano, M. (1995). Para-aminobenzoic acid scavenges reactive oxygen species and protects DNA against UV and free radical damage. *J. Nutr. Biochem.* **6**, 504-508.

- 
- [36]. Bender, D. A. (2005). Dictionary of Food and Nutrition second ed. *Oxford University Press*.
- [37]. Kumar, K. G. & Indrasenan, P. (1989). Titrimetric determination of para-aminobenzoic acid using N-bromophthalimide and N-bromosaccharin. *Pharmaceu. Biomed. Anal.* **7**, 627-631.
- [38]. Flindt-Hansen, H., Thune, P., and Eeg-Larsen, T. (1990). The effect of short-term application of PABA on photocarcinogenesis. *Acta Derm. Venereol.* **70**, 72-75.
- [39]. Combs, G. F., Jr. (1991). The vitamins : Fundamental aspects in nutrition and health. *Academic Press, New York, NY USA* . 426.
- [40]. Flindt-Hansen, H., Thune, P. & Larsen, T.E. (1990). The inhibiting effect of PABA on photocarcinogenesis. *Acta Dermatol.* **282**, 38-41.
- [41]. Osgood, P. J., Moss, S. H. & Davies, D. J. (1982). *Invest Dermatol.* **79**, 354-357.
- [42]. Liang, J. K. (2003). Small Molecule Crystallization. *ACS Summer School Chicago IL*.
- [43]. Killean, R. C. G., Tollin, P., Watson, D. G., Young, D. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 482- 483.
- [44]. Biochimie, Etudes médicales et biologiques, Jacques Kruh, Hermann paris, p81.
- [45]. Physiologie Humaine, les fondements de la médecine, Gillian Pocock et Christopher D. Richards.
- [46]. Le système immunitaire, Peter Parham p319-320.
- [47]. Dawson, B. and McL Mathieson, A. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 475-477.
- [48]. Dawson, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 882.
- [49]. Gunther, W. H. H. (1999). Organic selenium . Their chemistry and biology, Wiley, New-York. 107-167
- [50]. Wohler, F. Siemens, C. (1847). *Ann.Chem.* **61**, 360.
- [51]. Cohours, A., Hofmann, A. W. Justus diebig's *Ann.Chem.* 1857, B102, 285. (b) Werner, E.A, *J.Am.Soc.*, 1890, 57, 283. .
- [52]. Jones, D. N., Mundy, D., Whitehouse, R. D. (1970). *Chem Commun.* 86-87.
- [53]. a) Flohé, L., Gunzler, W. A., Schock, H .H. (1973). *FEBS Lett.* **32**, 132-134.  
b) Rotruck, J.T., Pope, A. L., Ganther, H. E., Swanson, A. B., Hafeman, D. G., Hoekstra, W. G. (1973). *Science.* **179**, 588-590.
- [54]. Junji, T., Kazuhiko, M., Chikako, M. (2000). Seleno-organic compounds for the inhibition of histamine release. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.* **6**.

- 
- [55] Tailhan-Lomont, Erdelmeier, C., Moutet, I., Chaudiere, M., Yadan, J. (1998) Aromatic diselenides and selenosulfides for use as antioxidant agents. *Eur. Pat. Appl.* 42.
- [56].Wolf-Walther du Mont & Sies, H. (2001). *Chem Rev.* **101**, 2125-2179.
- [57].Kondo S. (1935). *Japanese Journal of Medical Sciences [Part] 4: Pharmacology*, (1935), **9**, 29-58.
- [58].Parnham M. J., Erich, G.. (1991). *Progress in Drug Research.* **36**, 9-47.
- [59].Tanaka, J. Daiichi, P. (1995). Physiological and pharmacological roles of selenocompounds, *Kikan Kagaku Sosetsu.* **27**, 120-31.
- [60].Zongjian, Z., Weiqin., J. (2008). Selenium in prevention of cancer: evidence and mechanism. *Biomedical Research on Trace Elements.* **19(4)**, 282-289.
- [61].Duffiel-Lillico, A. J., Dalkin, B. L., Rei, M. E., Turnbull, B. W., Slate, E. H., Jacobs, E. T., Marshall, J. R., Clark, L. C and for the Nutritional Prevention of Cancer Study Group. (2003). *BJUI.* **91(7)**. 608-612
- [62].Apports nutritionnels conseillés pour la population Française, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 3<sup>e</sup> édition, Ed. Tec & Doc.
- [63].Tinggi. (2003). Essentiality and toxicity of selenium and its status in australia: a review. *Toxicology Letters.* **137**, 103-110.
- [64].Johansson, L., Gafvelin, G. & Arner, E. S. J. (2005). Selenocysteine in proteins properties and biotechnological use. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* In Press, Corrected Proof.
- [65].Greenwood, N. N., Earnshaw, A. (1997). *Chimie des éléments deuxièmes ED.* Butterworth-Heinemann, Boston.
- [66].Wang, J-J, Tessier, C. & Holm, R, H. (2006). *Inorg. Chem*, **45 (7)**. 2979-2988
- [67].Ritchie, L. K & Harrison, W. T. A. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1296-o1298.
- [68].Krumbe, W., Haussuhl, S. (1987). *Z.Kristallogr.* **178**, 132.
- [69].Paixao, J.A., Beja, A. M., Silva, M. R., Alte da Veiga, L., Martin-Gil, J., Martin-Gil, F., De Matos Gomes, E. (1997). *Z.Kristallogr.* **212**, 51.
- [70].Cameron, T. S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2094-2097
- [71].Paixão, J. A., Matos Beja, A., M. Ramos Silva, E. de Matos Gomes, J. Martín-Gil & Martín-Gil, F. J. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 1113-1115.
- [72].Ondráček, J., Walzelová, M., Micka, Z. & Novotný, J. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 391-392
- [73].Nemec, I., Chudoba, V., Havlicek, D., Cisarova, I., Micka, Z. (2001). *J.Solid State Chem.* **161**, 312-318

- 
- [74]. Lukevics, E., Arsenyan, P., Shestakova, I., Domracheva, I., Kanepe, I., Belyakov, S., Popelis, J., Pudova, O. (2002). *Appl. Organomet. Chem.* **16**, 228-234
- [75]. 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.
- [76]. CrysAlis CCD and CrysAlis RED (Versions 1.171.35.21). Oxford Diffraction. 2010. Abingdon, Oxfordshire, England, Oxford Diffraction Ltd
- [77]. CrysAlis CCD and CrysAlis RED (Versions 1.171.35.21). Oxford Diffraction. 2010. Abingdon, Oxfordshire, England, Oxford Diffraction Ltd
- [78]. Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Cryst.* **38**, 381-388.
- [79]. Farrugia, L. J. J. (1999). *Appl. Crystallogr.* **32**, 837-838.
- [80]. Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112.
- [81]. Kajzar, F., Messier, Review of Scientific Instruments **58** (11), pp. 2081-2085(187)
- [82]. Kautek, W., Kruger, J., Lenzner, M., Srtania, S., Spielmann, C., Krausz, F. (1996). *Applied Physics Letters.* **69** (21), 3146-3148.
- [83]. Reintjes, J. F. (1984). *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*, Academic, Orlando
- [84]. K. Kubodera, and H. Kobayashi, *Determination of third-order nonlinear optical susceptibilities for organic materials by third-harmonic generation*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **182**, 1, 103-113 (1990)
- [85]. X. H. Wang, D. P. West, N. B. McKeown, and T. A. King, *Determining the cubic susceptibility  $c^{(3)}$  of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation*, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 7, 1895-1903 (1998).
- [86]. C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, and U. Meier, *Non-phase-matched optical thirdharmonic generation in noncentrosymmetric media: Cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities*, *Phys. Rev. B*, **61**, 16, 10688-10701 (2000).
- [87]. U. Gubler, and C. Bosshard, *Optical third-harmonic generation of fused silica in gas atmosphere: Absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility  $c^{(3)}$* , *Phys. Rev. B*, **61**, 16, 10702-10710 (2000).
- [88]. Maker, P. D., Terhune, R. W., Nisenoff, M & Savage, C. M. (1962). *Phys. Rev. Lett.* **8**, 21

- 
- [89].Jerphagnon, J., Kurtz, S. K. (1970). *J. of Appl. Phys.* **41** (4), 1667-1681,
- [90].Jerphagnon, J., Kurtz, S. K. (1970). *Phys. Rev.* B1(4), 1739-1744,
- [91].Herman, W. N. & Hayden, L. M. (1995). *J. Opt. Soc. Am. B* 12(9), 416-427.
- [92].Kajzar, F. dans "Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials", ed. M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, Marcel Dekker 1998 ISBN 0-8247-9968-2
- [93].Lee, G. J., Cha, S. W., Jeon, S. J. & Jin, J-I. (2001). *J. Kor. Phys. Soc.*, 39, 5, 912-915
- [94].Kajzar, F., Okada-Shudo, Y., Meritt, C. & Kafafi, Z. (2001). *Second- and third-order non-linear optical properties of multilayered structures and composites of C60 with electron donors*, *Synth. Met.*, **117**, 189-193
- [95].Myers, R. A., Mukherjee, N. & Brueck, S. R. J. (1991). *Large second-order nonlinearity in poled fused silica*, *Opt. Lett.*, **16**, 22, 1732-1734
- [96].Byrn, S. R. (1982). *Solid State Chemistry of Drugs*; Academic Press: New York.
- [97].Brittain, H. G. (1999). In *Polymorphism in Pharmaceutical Solids*. New York: Marcel Dekker.
- [98].Kitamura, M. (2004). *Cryst. Growth Des.* **4**, 1153-1159.
- [99].Benali-Cherif, R., Takouachet, R., Bendeif, E-E., Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst. C70*, 323-325.
- [100].Dawson, B. (1977). *Acta Cryst.* B33, 882.
- [101] Smith, G., Wermuth, U.D., Healy, P.C. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 62 (6), pp. o2313-o2315(2006)
- [102].Gilson, T. R., Henora, P. J. (1970). *Laser Raman Spectroscopy*. John Wiley and sons Ltd
- [103].Alfano, R. R. (1984). *Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Academic Presse Inc.
- [104].Petykiewicz, J. (1989). *Podstawy fizyczne optyki scalonej*, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- [105].Gniadek, K. (1992) *Optyczne przetwarzanie informacji*, Wydawnictwo Naukowe PWN
- [106].Dakin, J. and Clushow, B. (1988). *Optical fiber sensors. Principles and components*; Artech Hause Inc.
- [107].Xuan, Ng.Phu, Ferrier, J. L., Gazengel, J., Rivoire, G., Brekhovskikh, G. L.,

---

Kudriavtseva, A .D., Sokolovskaia, A. I., Tcherniega, N. V. (1988). *Optics Communications* 68 (4), 244-250.

[108]. K. Bouchouit, Z. Sofiani, B. Derkowska, S. Abed, N. Benali-cherif, M. Bakasse and B. Sahraoui. *Investigation of crystal structure and nonlinear optical properties of 2-methoxyanilinium nitrate*. *Optics Communications* 278, 180, 2007.

K. Bouchouit, E. Bendeif, H. El Ouazzani, S. Dahaoui, C. Lecomte, N. Benali-Cherif and B. Sahraoui « *Correlation between structural studies and third order NLO properties of selected new quinolinium semi-organic compound*» *Chemical Physics*, 375, 1-7 (2010).

[109]. K. Bouchouit, Z. Essaidi, S. Abed, A. Migalska-Zalas, B. Derkowska, N. Benali-cherif, M. Mihaly, A. Meghea and B. Sahraoui. *Experimental and Theoretical Studies of NLO Properties of Organic-inorganic Materials base on p-nitroaniline*. *Chemical Physics Letters* (2008)