



Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Centre Universitaire de Khenchela
Institut des Sciences et Technologie



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de
Magister en Chimie
Option Sciences des Matériaux : Structure et Synthèse

Par

BOUTOBBA Zina

Intitulé

**Synthèse et caractérisation de nouveaux composés
hybrides à base de l'aniline et de ses dérivés**

Soutenu le : 06/07/2009

devant la commission d'examen

Mr. LABASSI Mohamed

Président

Professeur à l'Université de Batna

Mr. BENALI-CHERIF Nourredine

Directeur de Thèse

Professeur au C. U. de Khenchela.

Mr. BENLECHÈB Tahar

Examineur

Maitre de Conférences au C. U. de Khenchela

Mr. DJELLOUL Abdelkader

Examineur

Maitre de Conférences au C. U. de Khenchela.

Mr. BOUMAZA Abdecharif

Examineur

Maitre de Conférences au C. U. de Khenchela

SOMMAIRE

Introduction Générale

Chapitre 1 : Etude théorique et Méthode de Patterson.

I- Rappel Bibliographique.	
I-1- Le problème de la phase dans l'analyse de structure	4
I-2- Le facteur de structure	4
I-3- L'application de l'équation de facteurs de structure	5
II- Méthodes de Patterson.	
II-1- Introduction	9
II-2- La Série de Fourier et la Série de Patterson	10
II-3- La fonction de Patterson comme transformée de Fourier des intensités du spectre	11
II-4- Construction de la fonction de Patterson à partir de la structure.	13
II-5- Difficulté du passage fonction de Patterson → Structure.	13
II-6- Positions et poids des sommets dans la fonction de Patterson	
II-7- Symétrie de la fonction de Patterson.	17
II-8- Méthode de l'atome lourd	18
II-9- Interprétations de la fonction de Patterson. Basée sur la symétrie.	22
II-10- Méthode de superposition. Fonction minimum.	24
II-11- Conclusion	28

Chapitre 2 : Etude structurale et liaisons hydrogène dans le composé Bis (hydrogèphosphate de 4-méthyle anilinium).

I- Rappel bibliographie sur les composés hybride à base de phosphate et sulfate	
I-1- Les hybrides à base de phosphite	28
I-2- Les hybrides à base de monophosphate	30
I-3- Les hybrides à base de sulfate	34

**II- Etude structurale et Liaisons hydrogène dans le composé Bis
(hydrogèphosphite de 4-méthyle anilinium).**

II-1- Partie Expérimentale	39
II-2- Etude cristallographique	39
II-3- Description de la structure	41
II-4- Liaisons hydrogène dans le Bis-p-MEANPx	47
II-5- Conclusion	60

**Chapitre 3: Etude structurale et Liaisons hydrogène dans le composé Bis
(bisulfate d'anilinium)**

I- Introduction	61
II- Partie Expérimentale	63
III- Etude cristallographique	
III-1- Conditions d'enregistrement des intensités.	64
III-2- Résolution et Affinement de la structure.	65
III-3- Description de la structure.	66
III-4- Liaisons hydrogène dans le Bis-ANBS.	73
III-5- Conclusion	84
Conclusion Générale	85
Ensemble des Références du manuscrit	86
Annexes	
Annexe 1 : les tables du composé Bis-p-MEANPx.	90
Annexe 2 : les tables du composé Bis-ANBS	95



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions InterAtomiques « LAPSI²A » que dirige Mr. le Professeur Nourredine BENALI-CHERF. L'occasion m'est offerte ici pour lui exprimer mes sincères remerciements et toute ma gratitude pour m'avoir encadrée et pour avoir dirigé ce travail avec compétence et rigueur scientifiques. C'est à lui que je dois mes connaissances en cristallographie.

Mes vifs remerciements à la Direction du Centre universitaire de Khenchela et celle de l'institut des Sciences et technologie pour leur professionnalisme et moyens mis en place pour réussir cette post-graduation de cristallographie.

Je remercie vivement Mr. DJELLOUL Abdalkeder, Maître de conférences au Centre Universitaire de Khenchela pour sa générosité et sa contribution à la réalisation de mon travail surtout au niveau des expérimentations.

Je tiens à présenter mes sincères remerciements au Pr. LABASSI Mohamed qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury, et ce malgré ses innombrables occupations. Ma profonde gratitude aux Dr. BENLECHEB Taher et Dr. BOUMAZA Abdecharif qui ont accepté de juger ce travail en qualité d'examineurs.

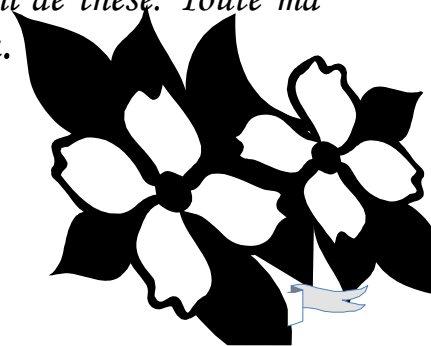
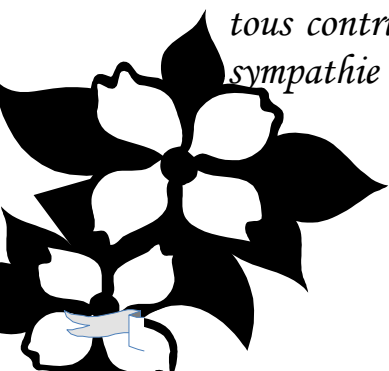
Mes remerciements spéciaux vont à mon amie et sœur Houda pour ses encouragements incessants et aussi à mon amie Amani, qui s'est généreusement offerte pour relire ma thèse et corriger la partie concernant les graphes.

Il m'est agréable d'exprimer mes remerciements à tous mes amis : Zaki, Fahima, Wahiba, Fatima, Akila, Alima et Dalila qui se sont mobilisés en me portant leur soutien pendant toutes les phases de la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier l'enseignant d'Anglais Mr. HARRAMI pour sa contribution et son aide dans la traduction de documents scientifiques.

Mes remerciements sont aussi adressés à tout le personnel de laboratoire au centre universitaire de Khenchela, particulièrement Rafika, Warda et Saida. Je tiens aussi à remercier les enseignants, particulièrement : Imen TOUHAMI, Hayet SAYFI, Amel MESSAI, Yasmina DELLAA et Nourredinne DADDA.

Je voudrais enfin remercier tous mes camarades de classe au cours des quatre années de DES, pour leur sympathie, leur générosité et leur bonne humeur. Ils ont tous contribué à leur façon au bon déroulement de ce travail de thèse. Toute ma sympathie va à : Jamila, Zoulikha, Rafika, Hanifa et Wazina.





DEDICACES

*Je remercie dieu de m'avoir donne la force
d'accomplir ce travail et aller plus loin*

Je dédie ce travail à :

*La lumière de ma vie. Maman Hadda et 2^{eme} maman
Douba*

Mes frères Mabrouk, Omar, Chàaban et Hassan

Et

Mes sœurs surtout Houria et Salha


*Mes amies, Akila, Maida, Noura, Sabah, Dalila et
surtout Wahiba*

Et

*A mes collègues de promotion : Fahima, Amani,
Fatima, Alima, Kawther, Houda et Zaki*

Toute ma famille surtout Saïd et fetah





**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

Introduction Générale

La cristallographie est la science des cristaux. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux.

Le mot « *crystal* » d'origine grecque « *krustallas* » signifie « *solidifié par le froid* ». Les grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz, provenait de la transformation par le froid de la glace.

A l'origine, la cristallographie, était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état de la matière très courant. Aussi, vers le milieu du XIX^e siècle, la cristallographie est devenue une science à part entière.

Jusqu'au début du XX^e siècle, la cristallographie était purement axiomatique. Les premières expériences de diffraction des rayons X réalisées en 1912 par *W. Friedrich* et *P. Knipping* selon les idées de *M. Von Laue*, puis les travaux de *W.* et *L. Bragg* sont venus confirmer la justesse du postulat de *Bravais*. Les mesures de diffraction ont apporté la preuve expérimentale directe de la nature ordonnée et périodique de l'arrangement cristallin.

Les structures atomiques de plusieurs composés minéraux simples, comme le NaCl par *W. L. Bragg* en 1913, ont été assez facilement établies. Le premier diagramme de diffraction X d'une protéine, une pepsine cristallisée, fut obtenu en 1934 par *John Desmond Bernal* et *Dorothy Crowfoot Hodgkin*. La saga de la découverte du principe de la structure de l'ADN en 1953 par *James Watson* et *Francis Crick* (lauréats du prix Nobel de médecine en 1962), avec l'aide des résultats de diffraction X de cristaux d'ADN de *Maurice Wilkins* (lui aussi lauréat en 1962) et de *Rosalind Franklin*, est un grand exemple spectaculaire du pouvoir de la technique X pour déchiffrer les arrangements de l'infiniment petit. Mais l'histoire met aussi en valeur l'importance de l'imagination des chercheurs dans la construction des modèles qui permettent de simuler par le calcul les résultats expérimentaux.

Espacement de 3,4 Å

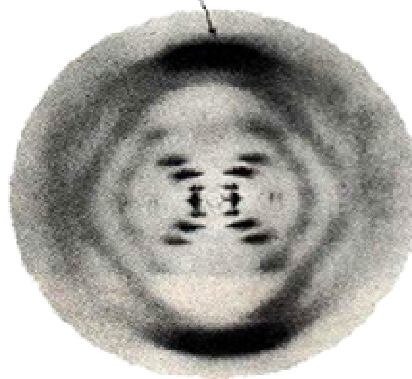


Figure1: Cliché de l'ADN par Watson et Crick

Introduction Générale

L'invention de nouvelles techniques expérimentales de diffraction allait permettre un développement rapide de la radiocristallographie. Enfin depuis 1960 on utilise de manière systématique les outils informatiques pour le traitement des données obtenues dans les expériences de diffraction par les cristaux.

Actuellement, dans un laboratoire de recherche bien équipé, le délai entre la synthèse d'un nouveau cristal inorganique et la détermination de sa structure absolue est de quelque jour. Depuis plusieurs années, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à la préparation de matériaux hybrides organique-inorganique par **C. Sanchez** et **F. Ribot** en 1994. Après la découverte de différentes structures macromoléculaires, un intérêt immense s'est, récemment, développé pour la synthèse d'une nouvelle famille de matériaux dits hybrides par **C. B. Aakeroy**, **A. M. Beatty** et **D. S. Leinen**, en 1999. Ces composés sont des systèmes à base de matrice organique et d'anion inorganique (minéral) par **C. Sanchez** et **F. Ribot** en 1994, permettant ainsi d'associer à la fois certaines propriétés du matériau inorganique et certaines propriétés de la molécule organique. L'objectif d'une telle association est de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition et la microstructure de ces composés, afin d'obtenir des matériaux de synthèse aux propriétés atypiques.

Les hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire par **G. A. Jeffrey** et **W. Saenger** en 1991. Ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains comportements des macromolécules biologiques in vivo.

Les interactions types liaisons hydrogène fortes (**N-H...O**, **O-H...O** etc) observées dans ces composés sont de même nature que celles formées entre les molécules actives (médicaments) et leurs sites de fixation dans l'organisme, elles sont aussi identiques aux interactions qui régissent les réactions entre les acides aminés et les phosphates et qui sont à la base d'une multitude de mécanismes réactionnels faisant participer l'ADN, l'ARN, l'ATP et l'ADP par **B. S. Cooperman** et **N. Y. Chiu** en 1973.

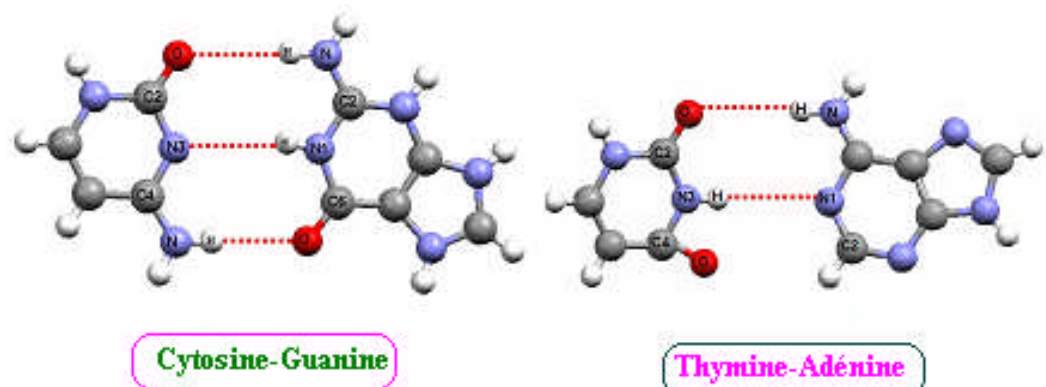


Figure2: Couples de bases azotés dans la structure de l'ADN

Introduction Générale

Dans le but d'étudier profondément les différents composés dits hybrides à base de bases azotées et d'acides aminés comme matrice organique et des différents acides minéraux (nitrique, phosphorique, phosphoreux, perchlorique, sulfurique, etc).

L'objectif de ce travail est la synthèse, la préparation et la caractérisation des nouveaux composés capables de former des liaisons hydrogène cations-cations et cations-anions. Le choix des deux acides minéraux «l'acide phosphoreux et l'acide sulfurique» a été établi sur le fait que les acides forts laissent prévoir la libération de protons et par conséquent une protonation de la base organique sur le site susceptible d'accepter un proton.

- ❖ *Le premier chapitre* est constitué d'un rappel bibliographique sur les méthodes de détermination des structures cristallines : Le problème de la phase dans l'analyse de structure, le facteur de structure et l'application de l'équation de facteurs de structure, suivie d'un aperçu sur la méthode de Patterson.
- ❖ *Le deuxième chapitre* est constitué d'un rappel bibliographique sur les composés hybrides à base de phosphate et de sulfate et l'étude structurale et liaisons hydrogène dans le nouveau composé : ***Bis (4-méthyle anilinium hydrogèphosphite)***.
- ❖ *Le troisième chapitre* contient l'étude structurale et liaisons hydrogènes dans une nouvelle structure : ***Bis (anilinium bisulfate)***.

Chapitre I
Etude théorique
Et

Chapitre 1
Etude théorique
1
Méthode de PATTERSON

I- Rappel bibliographie

Les méthodes de détermination des structures cristallines, outre qu'elles apportent des indications essentielles sur l'organisation de la matière à l'état cristallin, sont à la base de la plupart de nos connaissances sur les structures moléculaires. Pour se rappeler combien une compréhension raisonnée des propriétés des molécules, on réalisera toute l'importance des méthodes d'investigation des structures moléculaires par l'interprétation des phénomènes de diffraction, tant en physique moléculaire qu'en chimie.

I-1- Le problème de la phase dans l'analyse de structure :

Le but d'une analyse de structure est d'obtenir la densité des électrons de l'atome dans la maille élémentaire à partir des données de diffraction. D'après l'équation [8] la densité des électrons à un point (x, y, z) dans une maille élémentaire de volume V est :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad [1]$$

Des données expérimentales, seulement les intensités, et non la phase (hkl) du facteur de structure peuvent être obtenues. Pour calculer la densité électronique par l'équation [16] on doit dériver l'information manquante. C'est ce qu'on appelle le problème de phase cristallographique : comment identifier les positions atomiques à partir du module $|F_{hkl}|$ [1] seulement.

L'intensité de réflexion est le centre de concentration d'une partie de la procédure de détermination de la structure et les valeurs F ou F^2 sont le centre de concentration de l'autre partie de l'expérience. En soulignant l'amplitude de réflexion, il est important de noter que l'information de phase peut être plus importante que les données d'intensité pour la détermination de la structure. [2]

La détermination de la structure d'un cristal ne peut pas procéder directement des données de l'intensité observée. L'analyse de structure est entravée essentiellement par l'incapacité de déterminer; dans une expérience de diffraction des rayons X, le facteur de structure complet. Le module $()$ peut être obtenu des données d'intensité mais la phase correspondante $()$ n'est pas directement mesurable.

Les valeurs des angles de la phase doivent être obtenues, et le processus exige que le problème de phase soit résolu. (Qui est le problème central dans l'analyse de structure par les rayons X).

I-2- Le facteur de structure :

Le facteur de structure $()$ exprime la dispersion combinée de tous les atomes dans la maille élémentaire comparée avec celle d'un seul électron; son amplitude $()$ est mesurée en électrons. Les composantes requises le va et vient des ondes dispersées combinées.

[1]- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: Oxford University Press.

[2]-Lecture Notes for the Tenth Summer School "Course In Crystallography". (2001). *Structure Analysis by X-Ray Crystallography*. (4th ed.). American Crystallographic Association: University of Georgia.

Les ondes individuelles diffractées des différents atomes j sont des vecteurs dont la forme est donnée en terme général :

$$= \sum \quad [2]$$

L'onde résultante pour la maille élémentaire est donc :

$$(\quad) = \sum \quad \phi = \sum \quad + \quad + \quad [3]$$

Où ϕ_j : Facteur de diffusion atomique de température corrigé.

À partir de la *figure. 3*, on obtient :

$$(\quad) = (\quad) + (\quad) \quad [4]$$

$$\begin{aligned} (\quad) &= \sum (\quad + \quad + \quad) \\ (\quad) &= \sum (\quad + \quad + \quad) \end{aligned} \quad [5]$$

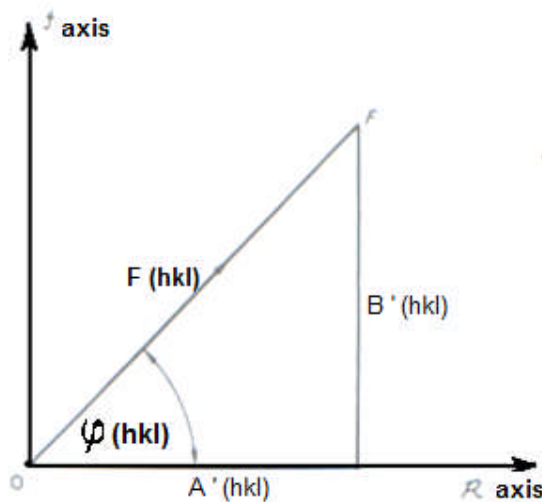


Figure 3 : Représentation le facteur de structure

I-3- L'application de l'équation de facteurs de structure :

Les applications de l'équation du facteur de structure à l'analyse préliminaire de la structure, et le développement des rapports qui concernent les techniques détaillées seront discutés plus tard.

I-3-1- Loi de Friedel.

Dans les circonstances normales, la figure ou le cliché de diffraction des rayons X d'un cristal est centrosymétrique quelque soit la classe du cristal. Un modèle de diffraction peut être conçu comme un réseau réciproque avec chaque point proprement centrosymétrique du modèle de diffraction comme.

$$(\quad) = (\quad) \quad [6]$$

Puisque le facteur de dispersion atomique est une fonction de $(\sin \theta) / \lambda$, f_j sera le même pour les réflexions (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$

$$f_j = f_j \quad [7]$$

Parce que la réflexion des deux côtés d'un plan se fait au même angle θ de Bragg, cela peut être également montré par :

$$f_j(hkl) = f_j(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = f_j(hkl) = f_j(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad [8]$$

Et

$$f_j(hkl) = f_j(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad [9]$$

Toutefois, il est à noter que le facteur de structure dépend du modèle sphérique symétrique de l'atome qui est généralement utilisé pour calculer les valeurs de f_j par la relation [3] :

Donc :

$$F(hkl) = \sum_j f_j(x_j, y_j, z_j) \quad [10]$$

Et :

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_j f_j(-x_j, -y_j, -z_j) \quad [11]$$

De [4] on a :

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(hkl) \quad [12]$$

Où $F(hkl)$ et $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ sont données par [5] respectivement.

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(hkl) \quad [13]$$

Et [7]-[9] on peut dériver

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(hkl) \quad [14]$$

Les représentations vectorielles de $F(hkl)$ et $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ sont montrées sur un diagramme d'Argand dans la **figure.4**.

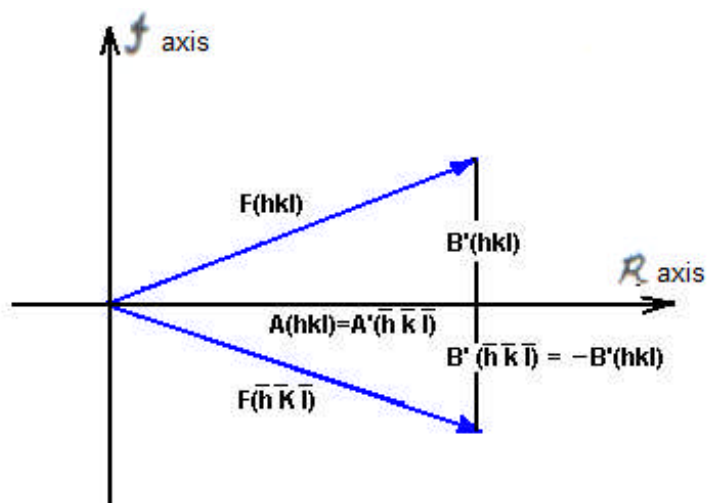


Figure.4 : Représentation de $F(hkl)$ et $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ montrant $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$

Plusieurs relations importantes suivent : $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -F(hkl)$ [15]

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = [F(hkl) + F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})]^2 \quad [16]$$

Puisque : $F(hkl) \propto |F(hkl)|^2$ [17]

$$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$$

Sauf quelques variations mineures concernant la dispersion anormale, cette égalité est observable dans les limites de l'erreur expérimentale.

I-3-2 - Le facteur de structure pour un cristal centrosymétrique :

L'une des questions posées au début de l'analyse de la structure d'un cristal est de savoir si le groupe d'espace est centrosymétrique ou non. Dans la détermination des groupes d'espace à partir des absences systématiques, il s'avère qu'une ambiguïté a souvent un rapport avec la centrosymétrie.

Considérons une structure centrosymétrique avec N atomes par maille élémentaire, l'origine des coordonnées étant à un centre de symétrie dans la maille élémentaire. Il y a $N/2$ atomes dans la maille avec des positions indépendantes du centre de symétrie, et assurent qu'aucun atome ne se trouve sur un centre de symétrie. Ainsi, pour un atome à (x_j, y_j, z_j) il y a un atome du même type lié centrosymétriquement à $(-x_j, -y_j, -z_j)$ et les composantes réelles et imaginaires du facteur de la structure (5) deviennent :

$$F'(hkl) = \sum_j [f_j \cos(2\pi h x_j + 2\pi k y_j + 2\pi l z_j) + f_j \cos(-2\pi h x_j - 2\pi k y_j - 2\pi l z_j)] \quad [18]$$

$$F''(hkl) = \sum_j [f_j \sin(2\pi h x_j + 2\pi k y_j + 2\pi l z_j) + f_j \sin(-2\pi h x_j - 2\pi k y_j - 2\pi l z_j)] \quad [19]$$

Puisque, pour un angle δ :

$$\cos(-\delta) = \cos(\delta) \quad \text{et} \quad \sin(-\delta) = -\sin(\delta)$$

$$F'(hkl) = \sum_j [f_j \cos(2\pi h x_j + 2\pi k y_j + 2\pi l z_j) + f_j \cos(2\pi h x_j + 2\pi k y_j + 2\pi l z_j)] \quad [20]$$

$$F''(hkl) = 0$$

L'addition dans (20) est prise sur $N/2$ des atomes en rapport non-centrosymétrique et $F'(hkl)$ est maintenant égale à $F(hkl)$.

Ce résultat important a une conséquence supplémentaire sur l'angle de la phase qui a seulement deux valeurs possibles.

De :

$$\phi(hkl) = \frac{F''(hkl)}{F'(hkl)}$$

Et $F'(hkl)$ est positive, alors :

$$\phi(hkl) = 0$$

Mais si $\phi(hkl)$ est négative, alors :

$$\begin{aligned} \phi(hkl) &= \phi(hkl) + \pi \\ \text{De : } \phi(hkl) &= | \phi(hkl) | \quad \phi(hkl) \\ \phi(hkl) &= | \phi(hkl) | \quad \phi(hkl) \end{aligned} \quad [21]$$

On voit que l'angle de la phase s'attache à $|F(hkl)|$ via la signe positif ou négatif, et on parle des signes des réflexions dans les cristaux centrosymétrique, alors :

$$\phi(hkl) = \phi(hkl) | \phi(hkl) | \quad [22]$$

Ces résultats sont illustrés dans **la figure.5**, en prenant l'origine à un centre de symétrie, la valeur de l'angle de phase est limitée à **zéro** ou π .

Le problème de phase est simplifié, et les cristaux centrosymétrique présentent d'habitude moins de difficultés pour l'analyse de structure que les cristaux non-centrosymétrique dans lesquels les angles de phase ont des valeurs comprises entre **0** et 2π .^[1]

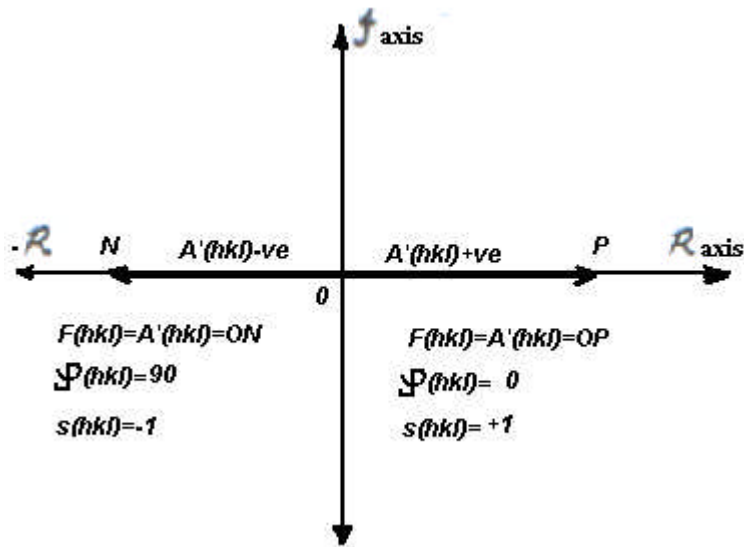


Figure.5 : Facteur de structure pour un cristal centrosymétrique pouvant avoir l'une des deux phases possibles. 0 (côté droit) ou π (côté gauche).

[1]- M. F. C. Ladd & R. A. Palmer. Structure determination by X-Ray crystallography. 1977. Plenum Press, New York. ISBN: 0-306-30844-4. p (156-160)

Méthode de Patterson

II-Méthode de Patterson

II-1- Introduction

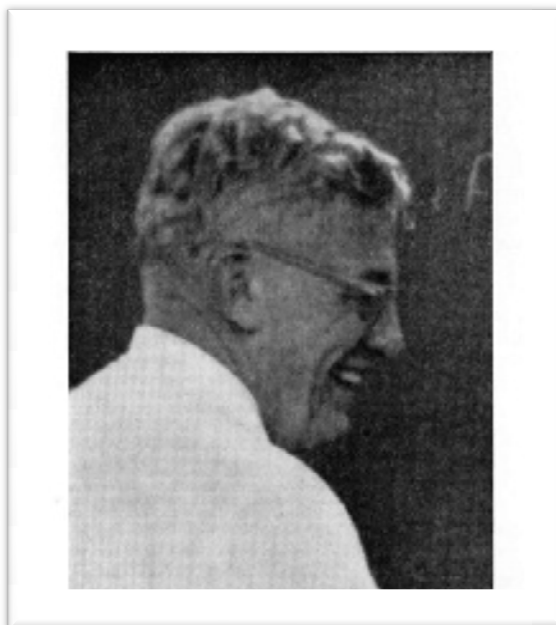


Figure 6 : Arthur Patterson Lindo

Arthur Patterson Lindo est né en 23 juillet 1902, à Nelson (*Nouvelle Zélande*). Sa famille a émigré à Montréal, au Canada, où il a passé son enfance. Il a pour - suivi ses études à *Tonbridge school* en *Angleterre* puis à l'université Mc Gill à Montréal. Il est diplômé en physique, a eu son *bachelor* en 1923 et son master en 1924. Sa thèse de master était sur la production de **RX** durs par l'interaction de radiations β du radium avec les solides.

Ses études de la diffraction de **RX** sur les cristaux ont commencé après 2 ans de séjour dans le laboratoire de **W. H. Bragg** à l'institut Royal de Londres où il a déterminé les paramètres de maille et les groupes d'espace de plusieurs acides phenylaliphatiques. Il a ensuite passé une année avec **Hermann Mark** à l'institut *Kaiser-Willhelm* de Berlin, en travaillant dans le cadre du conseil canadien des recherches sur l'application des méthodes de diffraction de **RX** pour déterminer avec précision la taille des particules de cellulose. Son travail a abouti à une importante contribution à la théorie de l'élargissement linéaire de la taille des particules. Durant ce travail, il a commencé à montrer son intérêt à la nature de la transformée de Fourier, une théorie qui est devenue par la suite la base de l'analyse structurale. A Berlin, il avait aussi des relations amicales avec **Max Von Laue**, avec qui il a entretenu de fréquentes discussions sur de nombreux sujets d'intérêt scientifique.

En 1927, il est retourné à l'université Mc Gill, pour finaliser sa thèse de PHD (en 1928) et rester une année supplémentaire en tant que conférencier. Après deux ans avec le groupe de **G. W. G. Wyckoff** à l'institut Rockefeller de New York, il a travaillé à la fondation Johnson de physique médicale à Philadelphie pour appliquer la diffraction des **RX** aux matériaux biologiques.

En 1933, Patterson est allé à l'institut de technologie de Massachusetts, où il est resté trois ans dans le laboratoire de **B. E. Warren**. Pendant ce temps, il a entretenu des conversations, avec le célèbre mathématicien Norbert Wiener, sur la théorie de Fourier, en particuliers les propriétés de la convolution et la transformée de Fourier.

Il est intéressant de noter que, même si la connection entre la théorie de Fourier et la diffraction des rayons X furent enregistrée pour la première fois en 1915, ce n'était que vers les années trente qu'une utilisation pratique en était faite. Avant l'arrivée des moyens de calcul, les calculs, même d'une projection de Fourier impliquait beaucoup de temps et des efforts considérables, ajouté à cela le problème de phases qui nécessitait tant de ces calculs. De la, il est facile à comprendre que les analystes des rayons X ne désiraient pas s'impliquer avec des calculs extensifs de Fourier. Beaucoup des premières analyses de structurales se basaient sur les projections.

En 1934, Patterson a rapporté une nouvelle série de Fourier qui pourrait être calculée directement de données d'intensités expérimentales. Cependant, comme l'information de phase n'est pas utilisée dans la série de Patterson, le résultat ne peut pas être interprété comme un ensemble de positions atomiques, mais plutôt comme une collection de vecteurs interatomiques. Patterson était mené à formuler sa série par la considération d'une théorie précédente de debye sur la dispersion des rayons X par les liquides (un problème beaucoup plus difficile).

Les méthodes de résolution, ou de contournement, du problème de phase sont reparties en trois groupes que nous donnons ici dans l'ordre historique de leur développement :

- 1- *Les méthodes dites "d'essais et erreurs"*.
- 2- *L'interprétation de la fonction de Patterson.*
- 3- *Les méthodes directes.*

Les méthodes des premier et troisième groupes recherchant à quelles limitations sont soumises les phases des facteurs de structure en considérant, soit des informations supplémentaires non contenues dans l'image de diffraction, soit les relations qui lient nécessairement les facteurs de structure les uns aux autres si l'on veut que la densité électronique soit, partout dans le cristal une fonction positive.

Quant aux méthodes du groupe 2, elles se basent sur le calcul d'une fonction, dite de Patterson, qui peut toujours être calculée à partir du spectre observé «différant en cela de la densité électronique» et qui est liée à la densité électronique.

II-2- Série de Patterson.

La synthèse de Fourier de la densité électronique est la série

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{k}) F(\mathbf{l}) \exp(i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{l}\cdot\mathbf{r}) \quad [23]$$

Avec
$$F(\mathbf{h}) = \sum_{\mathbf{r}_j} f_j \exp(i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}_j) \quad [24]$$

Elle conduit à N maximums (pics) aux positions atomiques \mathbf{r}_j , dans la maille ; l'importance des pics est liée à l'importance du facteur f_j (Figure.7.a).

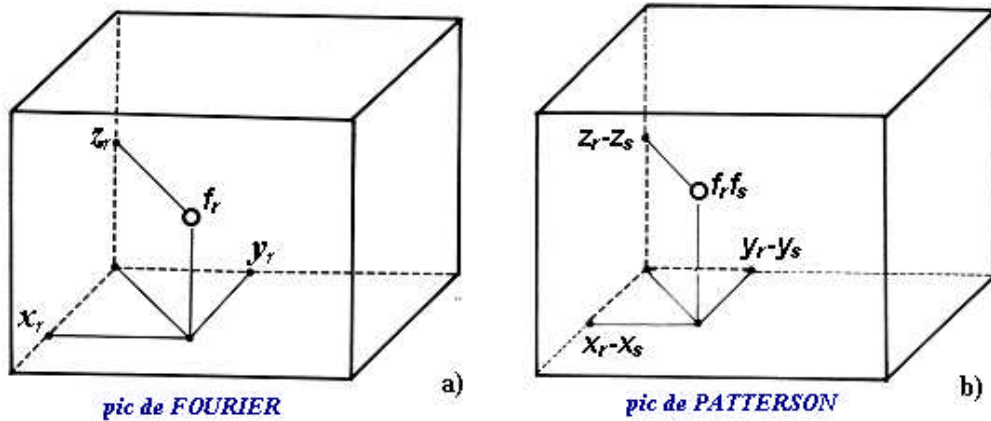


Figure.7 : Pic de Fourier et pic de Patterson

La série de Patterson est la synthèse de Fourier suivante effectuée sur la maille :

$$P(x, y, z) = \sum_r \sum_s |f_r f_s| \exp(-2\pi i(x(x_r - x_s) + y(y_r - y_s) + z(z_r - z_s))) \quad [25]$$

Avec $|f_r f_s| = f_r f_s \cos(\pi(x(x_r - x_s) + y(y_r - y_s) + z(z_r - z_s)))$ [26]

Soit

$$|f_r f_s|^2 = \sum_r \sum_s |f_r f_s|^2 \exp(-2\pi i(x(x_r - x_s) + y(y_r - y_s) + z(z_r - z_s))) \quad [27]$$

Où

$$|f_r f_s|^2 = \sum_r \sum_s |f_r f_s|^2 [\exp(-2\pi i(x(x_r - x_s) + y(y_r - y_s) + z(z_r - z_s))) + \text{c.c.}] \quad [28]$$

Il est clair par analogie avec (25), (27) va conduire à de pics de coordonnées : $|x_r - x_s|, |y_r - y_s|, |z_r - z_s|$ et d'importances liées à celles des produits $|f_r f_s|^2$ (Figure.7-b). $P(x, y, z)$ est la série de Patterson.

Son intérêt réside dans le fait qu'elle peut être calculée à partir des résultats expérimentaux ; le coefficient $|f_r f_s|^2$ n'est autre que l'intensité observée. Mais contrairement à (25), elle ne conduit pas aux positions atomiques, mais aux distances interatomiques [1] (Figure.6-b).

II-3- La fonction de Patterson comme transformée de Fourier des intensités du spectre.

Prenons pour $\rho(x)$ la représentation en somme de Fourier :

$$\rho(x) = \sum_r f_r \exp(-2\pi i x x_r) \quad [29]$$

On a alors :

$$P(x, y, z) = \sum_r \sum_s |f_r f_s|^2 \exp(-2\pi i(x(x_r - x_s) + y(y_r - y_s) + z(z_r - z_s))) \quad [30]$$

[1]- Présentation simplifiée d'après le livre de R. OUAHES, *Eléments de radiocristallographie 2ème ed. Publisud 1990 ISBN : 2-86600-224-5*

Mais, nous savons que l'intégrale est nulle sauf si $\mathbf{h}' = -\mathbf{h}$, auquel cas elle vaut 1. Il reste donc

$$(\mathbf{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}'} (\mathbf{h}') \cdot (\mathbf{h}) \quad - \quad [31]$$

Mais, comme $\mathbf{h}' = -\mathbf{h}$ 'loi de Friedel'

$$(\mathbf{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}'} (\mathbf{h}') \cdot (\mathbf{h}') \quad - \quad [32]$$

Enfin, puisque $(\mathbf{h}) \cdot (\mathbf{h}') = |(\mathbf{h})|^2 \sim (\mathbf{h})$ [33]

$$(\mathbf{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}'} |(\mathbf{h}')|^2 \quad - \quad \sim \sum_{\mathbf{h}'} (\mathbf{h}') \quad - \quad [34]$$

La fonction de Patterson est donc proportionnelle à un développement en série de Fourier dans l'espace direct, développement dont les coefficients sont les intensités des faisceaux diffractés. On notera bien la différence avec le développement similaire de la densité électronique :

$$(\mathbf{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}'} (\mathbf{h}') \quad - \quad [35]$$

Dans ce dernier développement, les coefficients $F(\mathbf{h})$ ne sont pas directement accessibles par l'expérience tandis que ceux, $I(\mathbf{h})$, du développement de la fonction de Patterson résultent de l'observation directe.

Les relations précédentes montrent que la fonction de Patterson n'est autre que la transformée de Fourier des carrés des modules des facteurs de structure, proportionnels aux intensités diffractées

$$I^2 \leftrightarrow \cdot \quad * \quad [36]$$

On arrive à cette dernière relation en appliquant le théorème sur les transformées d'un produit de composition :

$$(\mathbf{h}) = (\mathbf{h}') * (\mathbf{h}'') \quad [37]$$

D'autre part, $(\mathbf{h}) \leftrightarrow (\mathbf{h}') [38]$

$$(\mathbf{h}) \leftrightarrow (\mathbf{h}') = * (\mathbf{h}'') \quad [39]$$

Donc, $(\mathbf{h}) = (\mathbf{h}') \cdot (\mathbf{h}'') \quad [40]$

II-4- Construction de la fonction de Patterson :

La relation précédente permet de construire facilement $P(\mathbf{u})$ pour une distribution ponctuelle des atomes. Avant le développement de l'informatique, on trace sur une feuille les limites de la maille élémentaire. On décalque les positions des atomes du motif et des motifs voisins dans le réseau, en notant à coté de chaque atome son numéro atomique Z . Par une simple translation du calque, on place ensuite un premier atome à l'origine de la maille dans laquelle on veut inscrire la fonction de Patterson. On note alors les positions de tous les atomes de la structure qui tombent à l'intérieur de la maille et on attribue à ces points, un poids égale au produit $Z_i Z_j$, i désignant l'atome à l'origine et j celui qui se trouve au point considéré ; en faisant cela on marque les extrémités de tous les vecteurs interatomiques, partant de l'atome placé à l'origine et dont les longueurs sont inférieures ou égales à la période. On répète l'opération précédente autant de fois qu'il y a d'atomes dans le motif de manière à ce qu'ils soient tous placés successivement à l'origine. L'ensemble des points ainsi obtenus, est la

fonction de *Patterson* ponctuelle puisque tous les vecteurs interatomiques ont été pris en considération.

La fonction de *Patterson* n'est donc que la superposition de *n* images de la structure 'n = nombre d'atomes du motif', obtenue en plaçant chacun des atomes à l'origine et en multipliant les poids de chacun des points par celui du point à l'origine.

Il est tout aussi facile de représenter la fonction de *Patterson* d'une densité électronique, fonction continue. On l'obtient en superposant autant de fois la fonction ρ qu'il y a d'élément de longueur (de volume à 3D) dans la maille. Tous les éléments de longueur sont successivement amenés à l'origine par des translations et chaque fonction ρ dans l'élément se trouve à l'origine du diagramme de *Patterson*.^[1]

II-5- Difficulté du passage fonction de *Patterson* → Structure.

II-5-1- Calcul du nombre de pics de la fonction.

Il est simple, de trouver la fonction de *Patterson* d'une structure donnée. En revanche, le passage inverse qui consiste à rechercher la structure connaissant la fonction de *Patterson* est beaucoup plus difficile et souvent même impossible si le motif comporte un grand nombre d'atomes. Ceci est une conséquence du fait que la complexité du diagramme de *Patterson* augmente rapidement avec le nombre d'atome du motif. En effet, si *n* est ce nombre, le diagramme comporte *n*² vecteurs entre paires d'atomes.

Le nombre de pics dans la fonction de *Patterson* est cependant inférieur à *n*² car :

- 1- On peut décompter les *n* pics qui relient un atome à lui-même et qui, tous correspondent à des vecteurs de longueur, nulles contribuant à donner à l'origine de la fonction une valeur égale à $\sum^2. N = n^2 - n$
- 2- La fonction () est toujours centrosymétrique, même si la structure ne l'est pas. Puisque à tout vecteurs (-) en correspond un autre (-) de même poids. Cette centrosymétrie de la fonction de *Patterson* reflète la loi de Friedel (() ≡ ()). On considère alors la moitié des pics *N* ; donc $N = (n^2 - n) / 2$

Il ressort de tout ceci que le nombre *N* de pics indépendants en dehors de l'origine et situés à l'intérieur d'une maille élémentaire est égal à :

$$N = 1/2(n^2 - n) = n(n-1)/2 \quad [41]$$

La maille contient en fait, *n*² pics mais qui se répandent deux à deux par inversion dans un centre. Ce nombre augmente donc rapidement avec la complexité de la structure. On arrive vite, lorsque *n* croît, à des fonctions *P*, difficilement interprétables.

II-5-2- Une fonction de *Patterson* mono dimensionnelle:

La densité électronique à une coordonnée fractionnelle $x \rightarrow (x)$, de longueur *a* pour une valeur donnée de *u*, est :

$$() = \int (+) \quad [42]$$

[1]- Van Meerssche, Maurice & Janine Feneau-Dupont. Introduction à la cristallographie et à la chimie structure 3^e éd., revue et augmentée. Leuven; Louvain-la-Neuve; Paris: Editions Peeters. ISBN: 90-6831-006-2. p (618-634)

Où la limite supérieure d'intégration correspond à l'usage des coordonnées fractionnelles. En utilisant

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{h}} \frac{1}{|\mathbf{h}|} f(\mathbf{h}) \quad (1)$$

Dans une forme appropriée au multiple de l'unité monodimensionnelle, on obtient :

$$f(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\mathbf{h}} f(\mathbf{h}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{h}) \quad [42]$$

L'indice \mathbf{h}' se situe dans la même gamme que \mathbf{h} , mais il est utilisé pour effectuer la distinction entre la série de Fourier pour \mathbf{x} et $\mathbf{x} + \mathbf{u}$. En séparant les parties qui dépendent de \mathbf{x} , et sachant que l'intégrale d'une somme est une somme d'intégrale, des termes séparés, on peut écrire:

$$f(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\mathbf{h}} f(\mathbf{h}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{h}) \quad [43]$$

En considérant l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{h}) \quad [44]$$

$$= 1, \text{ puisque } \mathbf{h} = -\mathbf{h}'$$

Et l'intégrale est généralement nulle. Cependant, pour la valeur particulière de $(\mathbf{h}' = -\mathbf{h})$ elle devient indéterminée et on doit faire cette substitution avant l'intégration, ainsi

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{h}) \quad [45]$$

D'où :

$$f(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\mathbf{h}} f(\mathbf{h}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{h}) \quad [46]$$

Pour une valeur de $A(\mathbf{u}) \neq 0$, ou $\mathbf{u} =$

$$\text{L'équation } f(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\mathbf{h}} f(\mathbf{h}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{h}) \quad [47]$$

N'est pas vraiment une addition double, puisque \mathbf{h} et $-\mathbf{h}$ occupent le même champ de la fonction. De plus, $F(-\mathbf{h})$ est le conjugué de $F(\mathbf{h})$, et en utilisant :

$$|F(\mathbf{h})|^2 = F(\mathbf{h}) F^*(\mathbf{h}) = |F(\mathbf{h})|^2 \quad [48]$$

$$\text{On obtient : } |F(\mathbf{h})|^2 = \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})|^2 \quad [49]$$

Où l'indice \mathbf{h} est compris entre $-\infty$ a $+\infty$. Et, en utilisant la loi de **Friedel**

$$|F(\mathbf{h})|^2 = |F(-\mathbf{h})|^2$$

$$\text{On trouve } |F(\mathbf{h})|^2 = \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})|^2 + |F(-\mathbf{h})|^2 \quad [50]$$

Et du théorème de **Moivre** :

$$\pm = \pm \quad [51]$$

Ou h est compris entre 0 et $+\infty$. La fonction de Patterson correspondante $P(u)$ est d'habitude définie comme :

$$P(u) = -\sum |F(h)|^2 \quad [52]$$

Avec une différence insignifiante de la fonction de moyenne $A(u)$. L'évaluation pratique de $P(u)$ se poursuit par :

$$P(u) = - \sum |F(h)|^2$$

Mais son interprétation physique est mieux faite selon :

$$P(u) = \int A(x) A(x+u) \quad [53]$$

En négligeant la petite différence entre $P(u)$ et $A(u)$
 La *figure.8a*, montre une maille élémentaire d'une structure unidimensionnelle qui contient deux atomes différents A et B situés aux coordonnées fractionnelles x_A et x_B respectivement.
 L'équation :

$$P(u) = A(u) A(u)$$

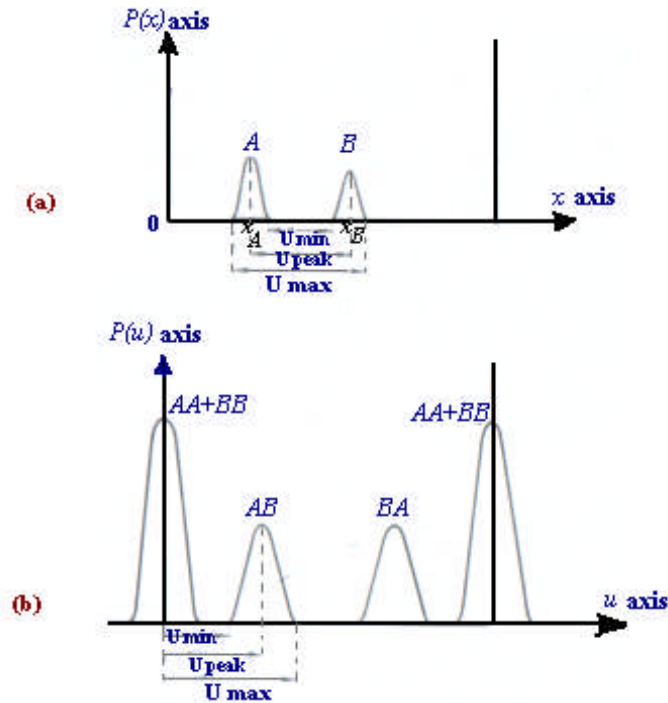


Figure.8 : Développement d'une Fonction de Patterson unidimensionnelle pour une structure à 2 atomes.

La moyenne sera nulle si un bout du vecteur u se situe toujours dans les régions nulles de la densité électronique, elle sera petite si les deux bouts du vecteur rencontrent des densités électroniques basses, et elle sera grande si les produits de la densité électronique sont grands, elle atteindra le maximum quand u correspond à la longueur qui sépare les deux positions atomiques.

$$(\) = (\) (\ + \)$$

Ce processus est fait pour toutes les valeurs fractionnelles de u entre zéro et un.

Le graphe de $P(u)$ comme fonction de u ressemble par son apparence à une fonction de densité électronique, mais on doit être prudent de ne pas l'interpréter de cette manière.

Quand on poursuit par des valeurs de u , on trouve u pics, le vecteur interatomique $A-B$ qui donnera la valeur maximale à u_{max} , le produit de la densité électronique tombe à zéro, et $P(u)$ décroît par la suite. Comme nous sommes concernés par les vecteurs interatomiques, les valeurs négatives de u sont également importantes, $-AB$ est porté sur le coté négatif de l'origine, ou à BA dans la maille élémentaire donnée.

II-5-3- Fonction de Patterson 3D :

Les formules des fonctions de Patterson à une dimension se transposent facilement à des espaces $2D$ ou $3D$. Si nous remplaçons $(\)$ et $(\ + \)$ à l'équation (39) par leurs analogues à trois dimensions $(\ , \ , \)$ et $(\ + \ , \ + \ , \ + \)$ devient :

$$(\ \ , \ \ , \) = \int \int \int (\ \ , \ \ , \) \cdot (\ + \ , \ + \ , \ + \) \quad . [54]$$

Et intégrons sur un volume d'une unité fractionnelle, nous pourrons dériver une fonction de Patterson à trois dimensions :

$$(\ \ , \ \ , \) = / \sum \sum \sum | (\ \ , \ \ , \)|^2 - (\ + \ + \) [55]$$

Où les additions, dans le cas le plus général, sont une moitié de l'espace réciproque expérimental. Cette équation peut être comparée à :

$$(\ \ , \ \ , \) = / \sum \sum^\infty \sum^\infty | (\ \ , \ \ , \)|^2 [(\ + \ + \) - (\ \ , \ \ , \)] [56]$$

C'est une série de Fourier avec $| \ |^2$ comme coefficients, par analogie entre (u, v, w) et (x, y, z) , on voit que les deux fonctions explorent les mêmes champs, la maille élémentaire. Le vecteur libre est ainsi spécifié par trois coordonnées u, v et w , $P(u, v, w)$ est le maximum où le vecteur correspondant comprend deux atomes dans le cristal.

C'est-à-dire $(\ \ , \ \ , \) \sim \sum \sum \sum (\ \ , \ \ , \) (\ + \ + \) [57]$

Puisque la fonction est nécessairement centrosymétrique par rapport à l'origine.

• **Exemple à 2 dimensions :**

A trois atomes (*figure.9.a*) de la maille correspondent six pics (ou trois pics indépendants) de *Patterson* (*figure.9.b*) en plus des pics triviaux situés à l'origine. Dans cette représentation l'importance relative des pics n'apparaît pas.

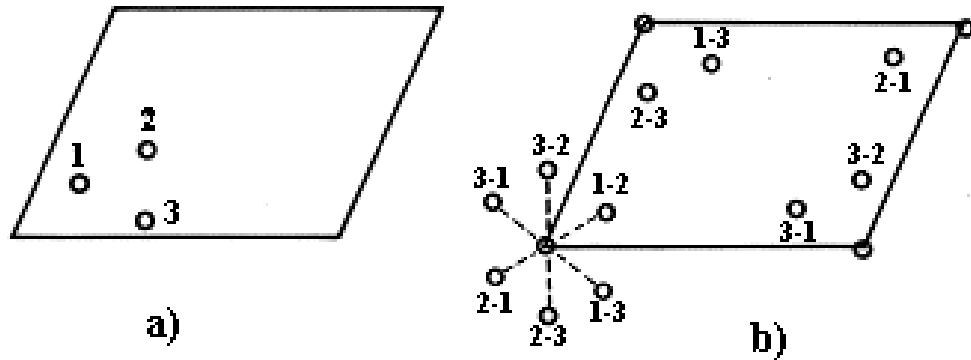


Figure.9 : Pics à 2 dimensions

II-6- Symétrie de la fonction de Patterson :

La formation d'une carte *Patterson* peut être visualisée en déplaçant chaque vecteur à tout de rôle, vers l'origine de la maille élémentaire, sans changer sa direction. La carte résultante à plusieurs traits :

- 1- Pour n atomes dans la maille élémentaire, il y aura n^2 pics possibles dans la carte des vecteurs.
- 2- Chaque pic aura une hauteur proportionnelle au produit des nombres atomiques des atomes dont il représente la distance les séparant.
- 3- N pics chevauchent à l'origine où le pic maximal apparaît toujours.
- 4- Comme toutes les phases sont nulles, ou comme chaque vecteur $A \rightarrow B$ est opposé (égale) par un vecteur $B \rightarrow A$, la carte aura toujours un centre d'inversion à l'origine.
- 5- Les axes hélicoïdaux et les plans de glissement dans la structure deviennent axes de rotation et des plans miroirs (de réflexion) dans la *Patterson*.

Les points 4 et 5 affectent les groupes d'espace possibles pour une fonction de *Patterson*. Puisque $\phi = 0$ pour toutes les données, un groupe d'espace *Patterson* doit être centrosymétrique. La symétrie de translation disparaît aussi, puisque un axe 2_1 implique que :

$$(\phi) = \pi + (\phi). \quad [58]$$

Nous avons vu qu'elle est toujours, par sa définition centrosymétrique, mais d'autres éléments de symétrie peuvent y apparaître, dépendants de la structure.

Les éléments de symétrie avec translations, axes hélicoïdaux et plans de glissement, se transforment dans la fonction de *Patterson* en axes ordinaires et miroirs passant par l'origine, puisque chacun des points du motif est amené à tour de rôle à l'origine dans la construction du diagramme. Les fonctions de *Patterson* n'appartiennent donc qu'aux groupes d'espace combinant un réseau "nécessairement centrosymétrique" à un groupe ponctuel au sens restreint. C'est-à-dire ne comportant que des éléments dépourvus de translation, et centrosymétrique.

Le résultat de ces deux conditions est que les seuls groupes d'espace qui peuvent représenté des fonctions Patterson ne sont que 24 groupes d'espace représentés dans la *tableau.1*

Tableau.1 : Groupes d'espace pour le Patterson

Système		Groupes Ponctuels	Système		Groupes Ponctuels	Système		Groupes Ponctuels
Triclinique	<i>P</i>		Tetragonal	<i>I</i>	<i>I4/m</i>	Hexagonal	<i>P</i>	<i>P6/m</i>
Monoclinique	<i>P</i>	<i>P2/m</i>	Tetragonal	<i>P</i>	<i>P4/mmm</i>	Hexagonal	<i>P</i>	<i>P6/mmm</i>
Monoclinique	<i>C</i>	<i>C2/m</i>	Tetragonal	<i>I</i>	<i>I4/mmm</i>	Cubique	<i>P</i>	<i>Pm</i>
orthorhombique	<i>P</i>	<i>Pmmm</i>	Trigonal	<i>P</i>	<i>P</i>	Cubique	<i>F</i>	<i>Fm</i>
orthorhombique	<i>C</i>	<i>Cmmm</i>	Trigonal	<i>R</i>	<i>R</i>	Cubique	<i>I</i>	<i>Im</i>
orthorhombique	<i>F</i>	<i>Fmmm</i>	Trigonal	<i>P</i>	<i>P 1m</i>	Cubique	<i>P</i>	<i>Pm m</i>
orthorhombique	<i>I</i>	<i>Immm</i>	Trigonal	<i>P</i>	<i>P m1</i>	Cubique	<i>F</i>	<i>Fm m</i>
Tetragonal	<i>P</i>	<i>P4/m</i>	Trigonal	<i>R</i>	<i>R m</i>	Cubique	<i>I</i>	<i>Im m</i>

II-7- Positions et poids des sommets dans la fonction de Patterson :

Les positions des pics de *P* (*uvw*) peuvent être tracées en trois dimensions en plaçant chaque atome de la maille élémentaire d'une structure, à tour de rôle, à l'origine de l'espace de Patterson. Des exemples de ce processus sont illustrés graphiquement dans la figure.10, pour simplifier le pic d'origine n'est pas montré à la figure.10d.

Dans la figure.10.a tous les atomes et leurs équivalents de translation produisent des pics de vecteur se situant sur les points du réseau qui ressemble dans sa forme et son volume à un réseau de cristal.

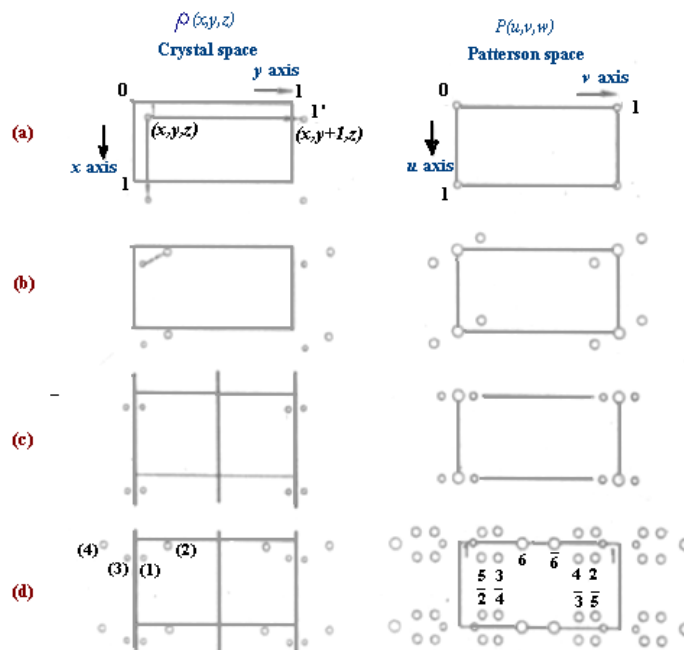


Figure 10 : Les effets des atomes en rapport de symétrie, et des atomes Indépendants de la symétrie sur la fonction de Patterson.

Par exemple, l'atome I à (x, y, z) et son équivalent de translation I' , à $(x, I+y z)$ produit un vecteur se terminant à $(0, I, 0)$ sur la carte de Patterson. Les pics de cette nature s'accumulent aux coins de la maille élémentaire de Patterson, tout comme ceux du pic de l'origine, $P(0, 0, 0)$ de :

$$(\quad) = -\sum \sum \sum | (\quad)|^2 \quad (\quad + \quad + \quad)$$

On peut dériver la hauteur du sommet de l'origine:

$$(\quad , \quad , \quad) = -\sum \sum \sum | (\quad)|^2 \quad [59]$$

En général, la relation [57] est équivalente à une superposition à l'origine de tous les produits N . (N est le nombre d'atome dans la maille élémentaire) comme (\quad , \quad , \quad), est proportionnel au nombre atomique Z_j de atome, on a

$$(\quad , \quad , \quad) \propto \sum \quad ^2 \quad [60]$$

Les poids des pics sont approximativement proportionnels aux diamètres des cercles :

- (a) $P1 (N=1)$.
- (b) $P1 (N=2)$; 2 atomes par la maille élémentaire produisent (2^2-2) des pics non-origine.
- (c) $Pm (N=2)$; 2 pics non-origine, mais avec coordonnées $\pm (0, 2y, 0)$.
- (d) $Pm (N=4)$; 12 pics non-origine par maille élémentaire, pour raison de clarté le pic de l'origine, n'est pas dessiné. Le groupe d'espace de Patterson est à (a) et (b); $P2/m$ à (c) et (d).

Une seule interaction de vecteurs entre deux atomes j et k (Figure.9.b) aura un pic de Patterson d'une hauteur proportionnelle à . D'où la hauteur $H(j, k)$ de ce pic est donnée par :

$$(\quad , \quad) \approx (\quad , \quad , \quad) / \sum \quad [61]$$

Où $P(0, 0, 0)$ et calculé de :

$$(\quad , \quad , \quad) = -\sum \sum \sum | (\quad)|^2 \quad [62]$$

Cette équation peut servir comme guide utile, mais les vecteurs chevauchant peuvent mener à des fausses indications. Les réserves au sujet des hauteurs des pics s'appliquent aussi aux pics de Patterson.

$$(\quad) = - \quad | (\quad)|^2 \quad (\quad + \quad + \quad)$$

La maille élémentaire de Patterson et de la même forme et du même volume que la maille élémentaire du cristal, mais elle doit contenir N^2 au lieu de N . Ainsi les pics dans l'espace de Patterson ont la tendance de chevaucher quand il y a beaucoup d'atomes dans la maille élémentaire, une caractéristique qui introduit des difficultés dans l'interprétation,

II-8- Méthode de l'atome lourd :

Lorsque l'unité asymétrique contient un atome nettement plus lourd que les autres, la contribution de cet atome au facteur de structure est importante, et souvent déterminante.

Par exemple dans le monobromobenzène C_6H_5Br , les nombres d'électrons des trois types d'atomes sont **6**, **1** et **35** respectivement.

Il est souvent possible de repérer les atomes lourds contenus dans la maille en raison de leur faible nombre. On utilise la méthode de **Patterson**. Parfois ces atomes occupent des positions spéciales et leur repérage peut être immédiat, à partir de la symétrie de groupe d'espace.

La **figure.10** représente la somme des facteurs de diffusion d'un atome lourd (L) et de sept atomes légers (l), environ dix fois plus légers que L . La phase de l'atome lourd est α_L ; les phases des atomes légers sont variables. Il est alors clair que la phase α_{hkl} du facteur de structure est en général, voisine de la phase α_L . Par conséquent il est possible d'attribuer au facteur de structure observé la phase α_L calculée pour la position de l'atome lourd et initier ainsi la synthèse de Fourier successives.

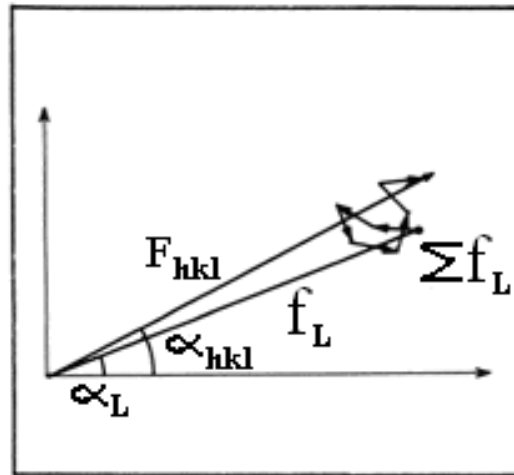


Figure:11 : contribution de l'atome lourd à la somme des facteurs de structure

Mais il n'est pas toujours nécessaire que l'atome lourd soit nettement plus lourd que les autres atomes. Cette méthode s'applique particulièrement bien dans le cas d'une structure centrosymétrique car les phases α_{hkl} ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou π (en omettant les corrections de diffusion anormale) ce qui revient à attribuer un signe au module du facteur de structure. Le jeu de signes déduit de la seule position de l'atome lourd est peu différent du jeu de signes engendré par l'ensemble des atomes de l'unité asymétrique.

La fonction de **Patterson** est bien adaptée au repérage de l'atome lourd car les pics correspondant aux distances interatomiques $L...L$ dominent par leur intensité, de plus, les plus intenses d'entre eux (multiplicité) sont situés sur les lignes ou dans les plans de **Harker** qui correspondent au groupe d'espace de la structure.

Le cas simple d'un seul atome lourd dans l'unité asymétrique n'est pas limitatif et, s'il existe plusieurs atomes lourds (identiques ou non) cristallographiquement indépendants, il est souvent possible de les localiser à l'aide de la fonction de **Patterson**. L'addition de leurs contributions est nécessaire pour obtenir un jeu de phases suffisamment proche de la réalité pour démarrer le processus d'affinement-Fourier.

II-8-1- Méthode des pics de Harker :

Permet le repérage aisé d'un atome lourd unique dans l'unité asymétrique si on connaît le groupe d'espace de la structure. Bien adaptée au cas d'un (ou plusieurs) atomes lourds en positions spéciales, peut s'étendre (avec un peu de ténacité) au cas de deux ou trois atomes lourds dans l'unité asymétrique.

- **Cas d'un seul atome lourd**

Connaissant le groupe d'espace, dresser un tableau à double entrée des distances entre atomes identiques cristallographiquement équivalents : y apparaissent les pics de **Harker** attendus (généralement multiples) dus aux éléments de symétrie et les pics triviaux qui reflètent la symétrie de la fonction de Patterson. La comparaison avec la carte de Patterson expérimentale permet généralement de déterminer la position de l'atome lourd.

II-8-2- Lignes et sections de Harker:

Bien que les éléments de symétrie du groupe d'espace du cristal n'apparaissent pas en tant que tels dans la fonction de Patterson, ils laissent leur trace sous la forme de concentration particulières d'extrémités vectorielles (pics) le long de certains axes ou dans certains plans. Ces concentrations proviennent du fait que les pics correspondant aux vecteurs entre atomes reliés par des éléments de symétrie autres que des centres ont une ou deux coordonnées constantes.

- **Exemples :**

1) ***Pm* : Miroir perpendiculaire à *b***

Pour tout atome de coordonnées (x, y, z) il existe un atome identique de coordonnées $(x, -y, z)$. Le pic de Patterson correspondant au vecteur entre ces deux atomes a pour coordonnées $(0, 2y, 0)$. Ceci est vrai pour tous les atomes de la maille
 \Rightarrow Ligne de $(0v0)$

2) ***C₂* : axe 2_1 selon *b***

Pour tout atome de coordonnées (x, y, z) , il existe un atome identique de coordonnées $(-x, y+1/2, -z)$. Le pic Patterson correspondant au vecteur entre ces deux atomes a pour coordonnées $(2x, 1/2, 2z)$. Ceci est vrai pour tous les atomes de la maille.

\Rightarrow Plan de **Harker** $(u^{1/2}w)$

3) $P2_1/c$

Tableau.2 : Exemple de $2 /$

$2 /$	$(, ,)$	$(- , - , -)$	$(- , -+ , --)$	$(, -- , -+)$
$(, ,)$	$(0,0,0)$	$(2 , 2 , 2)$	$(2 , -- , --+ 2)$	$(0 , --+ 2 , --)$
$(- , - , -)$	$(-2 , -2 , -2)$	$(0,0,0)$	$(0 , --- 2 , --)$	$(-2 , -- , --- 2)$
$(- , -+ , --)$	$(-2 , -- , -- 2)$	$(0 , -+ 2 , -)$	$(0,0,0)$	$(-2 , 2 , -2)$
$(, -- , -+)$	$(0 , -- 2 , -)$	$(2 , -- , + 2)$	$(2 , -2 , 2)$	$(0,0,0)$

Tableau.3: Droite et Section de Harker.

Eléments de symétrie		Droite de Harker	Section de Harker
Miroir	$m \perp$ à a	$[\quad]$	
	$m \perp$ à b	$[\quad]$	
	$m \perp$ à c	$[\quad]$	
Plan de glissement	\perp à b	$[\frac{1}{2}]$	
	\perp à c	$[\frac{1}{2}]$	
	\perp à c	$[\frac{1}{2}]$	
	\perp à a	$[\frac{1}{2}]$	
	\perp à b	$[\frac{1}{2}]$	
Axe de rotation 2	$2 \parallel$ à a		(\quad)
	$2 \parallel$ à b		(\quad)
	$2 \parallel$ à c		(\quad)
Axe hélicoïdal 2_1	$2_1 \parallel$ à a		$(\frac{1}{2})$
	$2_1 \parallel$ à b		$(\frac{1}{2})$
	$2_1 \parallel$ à c		$(\frac{1}{2})$

La connaissance du groupe d'espace du cristal permet de prévoir les lignes et sections de **Harker**. Les vecteurs entre atomes identiques, lourds et cristallographiquement équivalents se traduisent par une concentration de pics intenses sur les lignes et sections de **Harker**.

II-9- Interprétations de la fonction de Patterson basée sur la symétrie :

Les deux inconvénients dans la fonction de **Patterson** sont:

1. Dégénérescence de la symétrie du groupe d'espace.
2. Multitude de pics, sont compensés par une information essentielle : le poids (ou l'importance) des pics.

Les pics intenses découlent des atomes lourds, et exceptionnellement, d'atomes légers formant des vecteurs parallèles superposés.

Pour interpréter la fonction de *Patterson*, on doit donc, sur la base du contenu de la maille, prévoir le nombre et l'importance des pics les plus intenses, puis les attribuer. L'ambiguïté peut provenir d'un nombre de pics intenses plus élevé que prévu (vecteurs équipollents entre atomes légers) ou, à la suite de superpositions, d'un nombre moins élevé que prévu. Elle peut ainsi être interprétée et levée.

Pour remonter de la fonction de *Patterson* aux positions atomiques (des atomes lourds, ou de tous les atomes dans les cas simples), il existe différentes méthodes. Nous allons décrire ici la méthode des coïncidences ou superpositions.

Considérons, dans le plan, trois positions atomiques *A*, *B* et *C* (*figure.12-a*) et la fonction de *Patterson* correspondante (*figure.12-b*). *O* est l'origine de la maille bidimensionnelle. On étudie en général une section ou une projection.

On peut noter que la fonction de *Patterson* reproduit les positions atomiques *A*, *B*, *C* en disposant chaque atome à l'origine, successivement, les vecteurs interatomiques restant équipollents à eux-mêmes. On obtient une triple image de la structure vue de *B* et de *C*.

La méthode des coïncidences consiste à superposer plusieurs copies de la fonction de *Patterson* en décalant chaque fois l'origine suivant l'un des vecteurs interatomiques. En principe deux superpositions sont nécessaires pour retrouver l'ensemble de départ. *La figure 12-c* montre deux ensembles de pics de *Patterson* superposés à l'ensemble initial de *la figure 12-b*. la structure *ABC* de départ est ainsi décelée par les coïncidences des pics de *Patterson*.

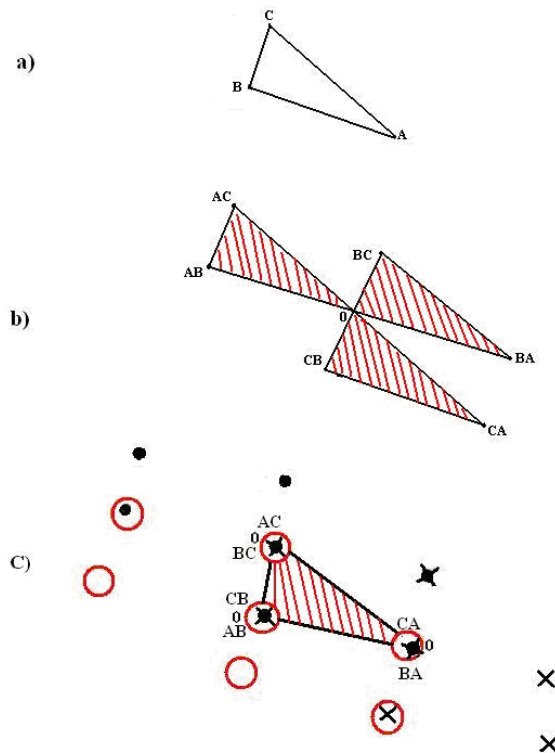


Figure 12: Pics de Patterson superposés

Lorsque la structure est ainsi déterminée, il reste à disposer l'ensemble à l'intérieur de la maille. S'il n'y a pas d'élément de symétrie on peut choisir l'origine sur l'un des atomes. Dans le cas contraire, l'origine sera déterminée par la symétrie des atomes de la structure, compte tenu des conventions habituelles.

La centrosymétrie, en particulier, permet une interprétation rapide. Mais on tient toujours compte des données de la chimie structurale.

- **Exemple** : composé $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Mg}_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

Il y a deux **Cr** dans la maille, donc on prévoit deux pics de Patterson **Cr-Cr** de coordonnées $\pm (u, v, w)$. Le groupe d'espace étant centrosymétrique les coordonnées de **Cr** sont $\pm (u/2, v/2, w/2)$.

Les pics **Cr-Cr** sont a priori prédominants, puisque ^{24}Cr est nettement plus lourd que ^{12}Mg et les conclusions paraissent immédiats.

En réalité, comme on peut l'analyser sur la **figure 13**, dans laquelle on a projeté les deux atomes **Cr** et les deux atomes **Mg** sur une face, il y a superposition des pics **Mg-Cr**. $(\text{Mg})_1-(\text{Cr})_2$ se superpose à $(\text{Cr})_1-(\text{Mg})_2$: l'intensité correspondante est liée à : $24 \cdot 12 + 24 \cdot 12 = 24^2$.

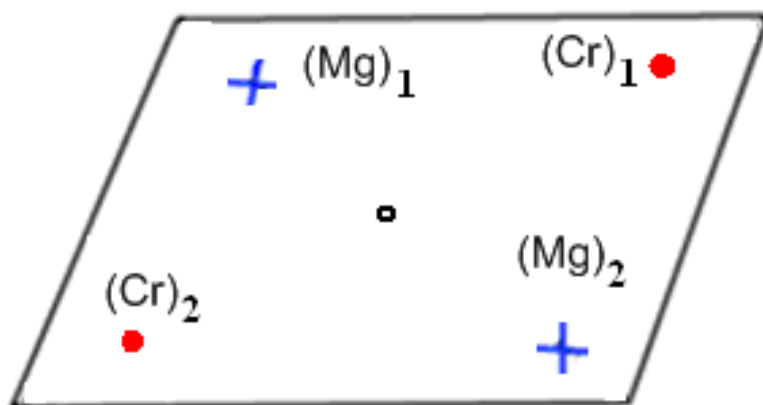


Figure 13 : Projection les deux atomes **Mg** et **Cr**.

C'est la même que celle du pic **Cr-Cr** (24^2). Il en est de même du pic $(\text{Mg})_1-(\text{Cr})_1$ et $(\text{Cr})_2-(\text{Mg})_2$. Il y a au total trois pics (et leurs centrosymétrie) d'intensités équivalentes, les plus élevées. L'ambiguïté est rapidement levée en considérant le pic **Mg-Mg**. En effet si on attribue un pic **Cr-Mg** au pic **Cr-Cr**, on trouve une position fautive de **Cr**, donc une position fautive de **Mg** et le pic de Patterson **Mg-Mg** ne peut être interprété.

II-10- Méthode de superposition. Fonction minimum :

La synthèse de **Patterson** peut être vue comme la superposition d'un certain nombre d'images de la structure, autant d'images qu'il y a d'atomes dans la maille, images décalées les unes par rapport aux autres par des translations qui amènent successivement chacun des atomes de la maille à l'origine. Ces images sont proportionnelles, au nombre d'électrons de l'atome qui occupe l'origine.

Il existe une méthode, très simple dans son principe bien que souvent difficile à appliquer dans la pratique, pour dégager une des images de la structure parmi toutes celles qui sont superposées. Il suffit pour cela de comparer les valeurs superposées de deux représentations de la fonction de **Patterson**, la seconde étant décalée par rapport à la première d'une translation correspondant à un vecteur interatomique unique de la fonction. En ne retenant que les pics de **Patterson** en coïncidence, on obtient une image de la structure. Plus exactement, on obtient une image et son inverse. Ce que signifie que l'on révèle bien la structure elle-même si l'on a affaire à une structure centrosymétrique qui s'identifie à son inverse. Pour les structure non-centrosymétrique, une itération du processus de recherche des coïncidences, par une nouvelle

superposition, après déplacement suivant une seconde translation relative à un autre vecteur interatomique, est nécessaire pour faire apparaître la structure, débarrassée alors de son inverse. Le Patterson peut être définie comme la convolution de la densité électronique avec son image par rapport à l'origine. La procédure inverse pour extraire l'information sur la densité électronique sera la déconvolution de la fonction de Patterson. C'est cette approche qui est utilisée dans la méthode de superposition.

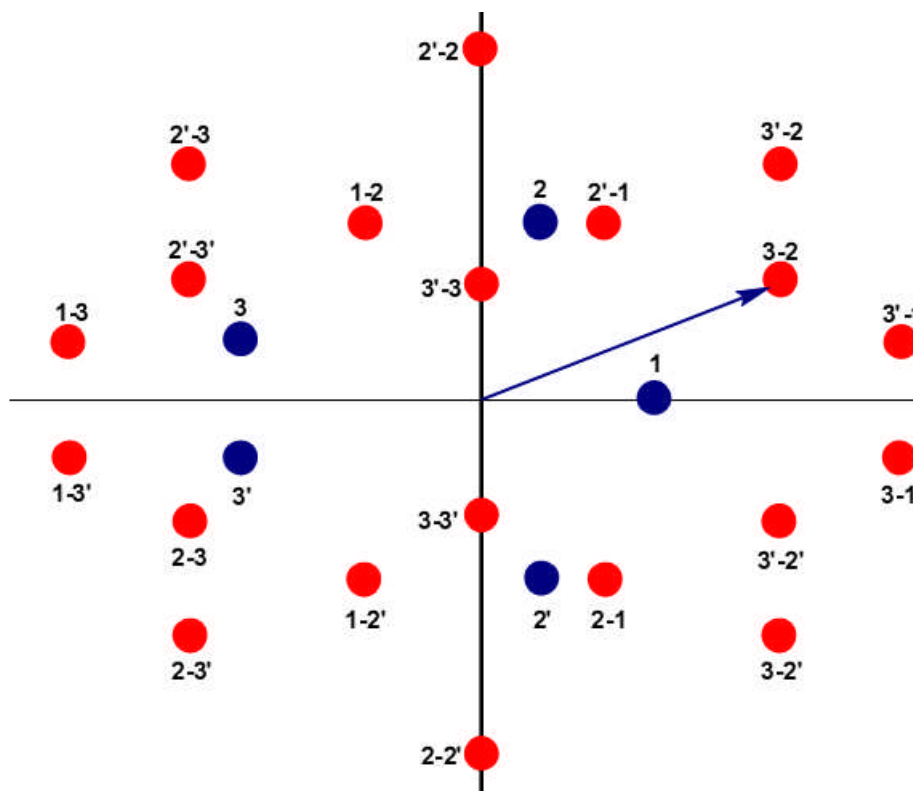


Figure14 : Superposition des atomes

- **Remplacement moléculaire:**

Le remplacement moléculaire recouvre l'ensemble des techniques qui sont utilisées dans l'analyse structurale des macromolécules en utilisant une structure (ou un fragment de structure) déjà résolue comme modèle (Search model) pour déterminer l'orientation et la position de la molécule Recherchée.

Le succès de cette approche est fonction de l'identité (>25%) qu'il y a entre la molécule modèle et la molécule cible.

Le remplacement moléculaire s'effectue généralement en deux étapes:

-Fonction de Rotation (trois paramètres de rotation)

-Fonction de Translation (trois paramètres de translation)

En effet pour résoudre la structure cible (x_1), il est nécessaire de déterminer une matrice de rotation R et un vecteur de translation t qui seront appliqués. Aux coordonnées (x_2) du modèle connue.

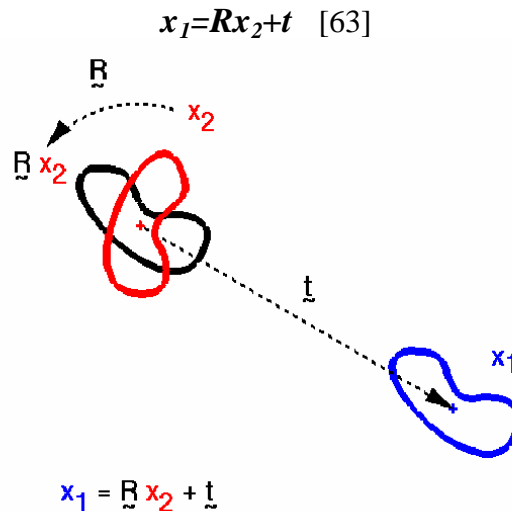


Figure 15 : Remplacement moléculaire par rotation et translation

1- Fonction de rotation:

Orienter la molécule modèle afin d’obtenir le maximum de recouvrement avec la molécule cible sans connaissance des phases de la structure inconnue. Le principe est basé sur la comparaison des vecteurs de Patterson de type ‘self-vectors’ de la structure connue et inconnue pour différentes orientations du modèle :

$$= \int () ([]) \quad [64]$$

$P_T(u)$: Fonction de Patterson de la structure cible.

$P_S(u)$: Fonction de Patterson du modèle

Seule une couronne du Patterson est utilisée en excluant le pic origine et les vecteurs entre molécules voisines. Importance des ‘self-vectors’ pour définir l’orientation.

2- Fonction de translation:

Une fois la matrice de rotation appliquée aux coordonnées de la molécule modèle, la fonction de translation permet de définir le vecteur nécessaire pour positionner correctement la molécule modèle par rapport aux éléments de symétrie de la molécule cible. Le principe est basé sur la comparaison des vecteurs de Patterson de type ‘cross-vectors’ de la structure connue et inconnue pour différentes positions du modèle. Cette fonction est définie comme:

$$= \int (,) () \quad [65]$$

$P_c(u, t)$: Fonction de Patterson limité aux ‘cross-vectors’ du modèle.

$P_o(u)$: Fonction de Patterson observée de la structure cible.

Le volume de la maille sur laquelle doit être calculée cette fonction dépend du groupe d'espace. Pour $P2_1$ ou l'origine n'est pas fixée suivant un axe, une Recherche en deux dimensions est suffisante.

Importance des 'cross-vectors' pour définir la translation.

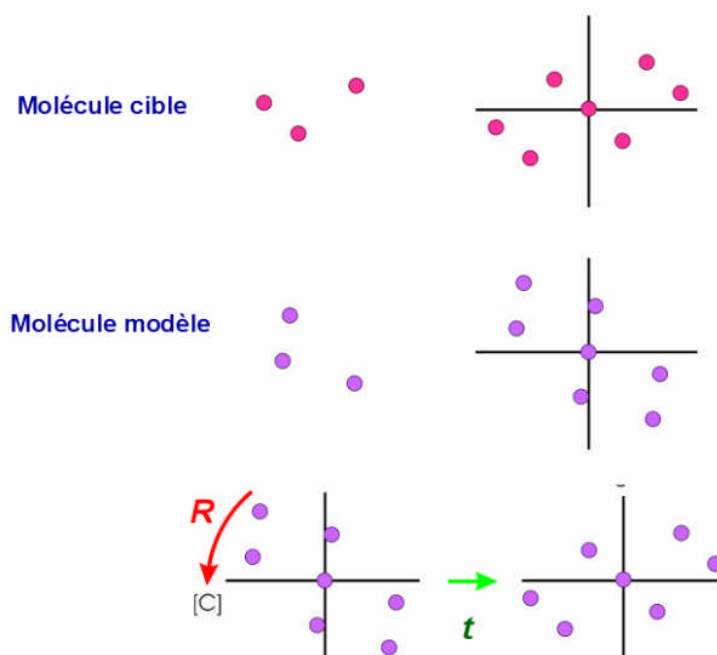


Figure 16: Exemple de remplacement moléculaire par rotation et translation

Aujourd'hui l'application des techniques de superposition à des fonctions de Patterson 3D a pu être automatisée grâce à l'utilisation des ordinateurs. A condition d'avoir déterminé au préalable la position d'un atome, au moins, de l'unité asymétrique (généralement un atome plus lourd), on peut procéder à des superpositions multiples systématiques qui livrent, à l'issue de calculs, une fonction minimum proportionnelle à la densité électronique de la structure.

Ce que nous venons de dire au sujet de la méthode de superposition pourrait tendre à faire croire que l'on tient en elle une méthode universelle de résolution des structure cristallines. En réalité il en faut de beaucoup et ce n'est qu'assez exceptionnellement qu'elle peut être appliquée, et ce pour deux raisons principales :

La première est que les superpositions exigent la connaissance peut être pas en théorie mais bien dans la pratique, d'une ou de plusieurs positions atomiques. Comme celles-ci sont généralement des positions des atomes lourds.

La seconde provient du fait que la fonction minimum est souvent compliquée par des coïncidences accidentelles entre images non liées par la translation et est de ce fait, bien souvent ininterprétable. Ces coïncidences rares pour des structures ponctuelles deviennent fréquentes dans des distributions continues. A cet égard, on peut vérifier, en particulier, qu'il est impossible d'obtenir la structure de l'exemple 1D, en superposant des diagrammes de Patterson qui lui correspondent. C'est là un exemple de conséquence de coïncidences accidentelles.

II-11- Conclusion :

La méthode de Patterson combinée à la méthode de l'atome lourd a permis de résoudre les premières structures de composés organométalliques. Pendant plus de 30 ans cette méthode a été la seule à résoudre le problème de phase, jusqu'à l'avènement des méthodes directes dans les années 80.

CHAPITRE 2

*Etude structurale et Liaisons hydrogène
dans le composé Bis(4-méthyle anilinium hydrogènephosphite)*

I- A propos des composés hybride à base de phosphate et sulfate :

Les composés hybrides étudiés dans le cadre de ce travail sont des systèmes à base de sulfate ou phosphate, et plus précisément des systèmes acides aminés ou base azotée. Ces composés constituent une famille de matériaux relativement peu étudiés malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent présenter. Les propriétés physiques, chimiques et électroniques de ces composés hybrides semblent très prometteuses car elles pourraient offrir des nombreuses applications industrielles ^[1] stabilisation de polymères, et optique non linéaire (ONL).

Les premiers travaux sur les composés hybrides à base de phosphate et de phosphite datent des années 80. Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés à la conception et à la caractérisation de ces systèmes. On peut à ce propos citer les travaux de M. T. Averbuch-Pouchot et al ^[2-3], J. Baran et al ^[4-5], J.A. Paixão et al ^[6-7], N. Benali-cherif et al ^[8] ou encore W.T.A. Harrison et al ^[9-10].

I-1- Les hybrides à base de phosphite :

Dans la famille des complexes acides aminés phosphites, plusieurs structures présentent des propriétés physiques intéressantes. A titre d'exemple, nous avons choisi 18 composés à base de phosphite, dans la banque de données *CSD*. Parmi ces composés, treize structures cristallines appartiennent au système monoclinique dont 9 sont centrosymétriques. Les trois composés qui cristallisent dans le système orthorhombique sont non centrosymétriques (groupe d'espace $P2_12_12_1$). On trouve une seule structure triclinique, centrosymétrique et une autre décrite dans le groupe d'espace $P4_3$ du système quadratique. Si on classe ces matériaux hybrides selon les interactions existantes entre les groupements phosphites et leur mode d'arrangement, on peut distinguer trois familles :

1- arrangement en dimères.

2- arrangement en chaînes.

3- anions libres ou non liés.

^[1] Ravi, G., Anbukumar, S. & Ramasamy, P. (1994). *Mater. Chem. Phys.* 37, 180–183

^[2] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993a). *Acta Cryst.* C49, 815–818.

^[3] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993b). *Z. Kristallogr.* 208, 257–258.

^[4] Baran, J. Bator, G. Jakubas, R. Sledz, M (1996). *J. Phys. Condens. Matter.* 8, 10647-10658.

^[5] Baran, J., Czaplá, Z., Drozd, M. K., Ilczyszyn, M. M., Marchewka, M. & Ratajczak, H. (1997). *J. Mol. Struct.* 403, 17–37.

^[6] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. (2000a). *Acta Cryst.* C56, 1132–1135.

^[7] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. (2001). *Z. Kristallogr. NCS.* 216, 416–418.

^[8] Benali-Cherif, N., Abouimrane, A., Sbai, K., Merazig, H., Cherouana, A. & Bendjeddou, L. (2002). *Acta Cryst.* E58, o160–o161

^[9] Harrison, W. T. A. (2003a). *Acta Cryst.* E59, o1351–o1353.

^[10] Harrison, W. T. A. (2004). *Acta Cryst.* E60, o1577–o1579.

Dans la famille des dimères, les groupements phosphites $H_2PO_3^-$ sont connectés entre eux en paires par des liaisons hydrogène centrosymétriques fortes pour former des dimères de formule $H_4P_2O_6^{2-}$ (Figure .17).

Cet arrangement est observé dans 4 composés centrosymétriques: 2-amino-5-nitropyridinium hydrogènephosphite ^[1] anilinium hydrogènephosphite ^[2] (Figure.17), 3-ammonium propanoic acid acid hydrogènephosphite ^[3], le diphenylguanidium hydrogènephosphite phosphorous–acid water ^[4], L-Valinium hydrogenphosphite ^[5], m-carboxyphenylammonium monohydrogenphosphite ^[6].Guaninium dihydrogenphosphitedihydrate ^[7].

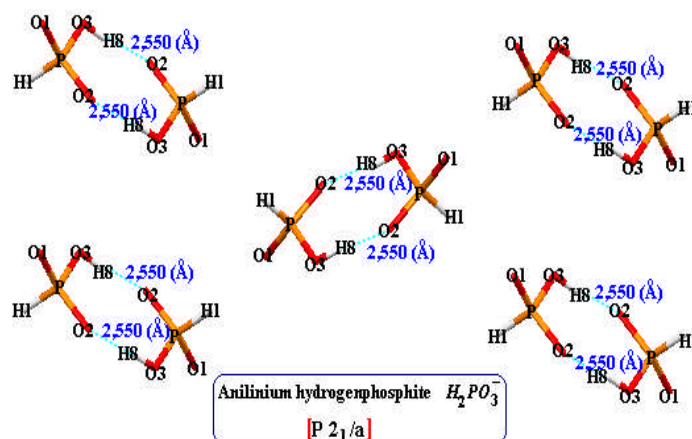


Figure 17 : Les dimères $H_4P_2O_6$

Il est important de souligner que les distances inter anions O—O dans les dimères $H_4P_2O_6^{2-}$ sont de même grandeur que les distances O—O intra anions. Les distances P—P sont les plus courtes par rapport aux autres arrangements, elles varient entre 4,095 et 4,203 Å. (Figure 18)

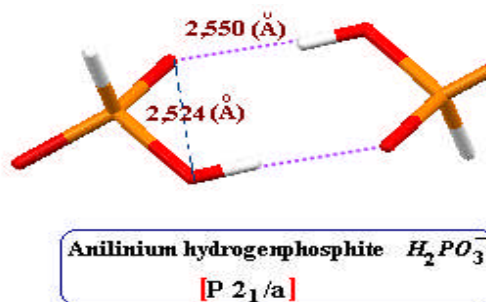


Figure 18 : Distance inter et intra anion dans les dimères $H_4P_2O_6^{2-}$

^[1]-Pecaut, J. & Bagieu-Beucher, M. (1993). Acta Cryst. C49, 834–837.

^[2]-Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. (2000a). Acta Cryst. C56, 1132–1135.

^[3]-Averbuch-Pouchot, M. T. (1993b). Z. Kristallogr. 208, 257–258.

^[4]-Paixao, J. A. Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. (2000b). Z. Kristallog. NCS. 215, 352–354

^[5]-Bendheif, L., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bouchouit, K. & Merazig, H., (2003). Acta Cryst. E59, 141-142.

^[6]- Bendheif, L., Dahaoui, S., Fran\, cois, M., Benali-Cherif, N. &Lecomte, C., (2005).Acta Cryst. B61, 700—709.

^[7]- Bendheif, L, Bouchouit, K. & Benali-Cherif, N., (2003). Acta Cryst. E59, 1407-1409.

De fortes interactions par pont hydrogène sont observées entre les groupements $H_2PO_3^-$ et forment ainsi des chaînes infinies $[(H_2PO_3)_n]^{n-}$ (Figure 19). A l'intérieur de ces chaînes les distances P-P varient entre 4,496 et 4,933 Å.

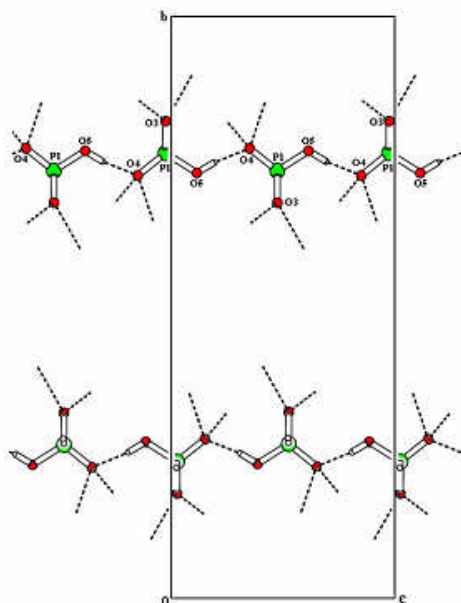


Figure 19: Les chaînes $[(H_2PO_3)_n]^{n-}$

Dans les composés L- Histidinium phosphite ^[1], 2-Aminoanilinium Phosphite ^[2], Valinium hydrogèphosphite ^[3] et le Bis (melaminium) hydrogèphosphite tétrahydrate ^[4], les anions $H_2PO_3^-$ se trouvent sous forme d'anions libres et aucune interaction n'est observée entre eux.

Parmi ces composés qui appartiennent au système cristallin monoclinique, seulement le L- Histidinium phosphite ^[5] cristallise dans le groupe polaire $P2_1$.

I-2 -Les hybrides à bases de monophosphate ($H_2PO_4^-$):

Les matériaux hybrides à base de monophosphate utilisant une matrice organique constituent des matériaux de choix pour des applications variées en raison de leurs propriétés électroniques, mécaniques et thermiques.

Dans le domaine de l'industrie pharmaceutique on peut citer le primaquine diphosphate $C_{15}H_{23}N_3O_2 \cdot 2(H_2PO_4^-)$ utilisé comme médicament pour le traitement de la malaria (*Plasmodium vivax*) ^[6].

^[1]-Averbuch-Pouchot, M. T. (1993f). Z. Kristallogr. 207, 111–120.

^[2]-Idrissi, A. K., Saadi, M., Rafiq, M. & Holt, E. M. (2002). Acta Cryst. C58, o604–o605.

^[3]- Bendheif, L., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bouchouit, K. & Merazig, H. (2003). Acta Cryst. E59, o141–o142.

^[4]- Gordon, L. E. & Harrison, W. T. A. (2003). Acta Cryst. E59, o195–o197

^[5]-Averbuch-Pouchot, M. T. (1993f). Z. Kristallogr. 207, 111–120.

^[6]-Swaminathan, P & Sundaralingam, M. (1992). Acta Cryst. C48, 379-382.

Parmi les complexes hybrides à base de H_3PO_4 répertoriés dans la base de données «Cambridge structural Data Bank, version 5.27 Novembre 2005» (147 composés), seuls 20 composés à base d'acides aminés ont été structuralement caractérisés. La connaissance des structures cristallines et des mécanismes d'association de ces matériaux hybrides peuvent aider à comprendre leurs propriétés physico-chimiques. C'est dans ce contexte que se situe notre étude sur l'arrangement des groupements dihydrogèmonophosphate $H_2PO_4^-$.

L'arrangement de ces groupements peut être décrit sous forme de chaînes, dimères ou clusters. Les groupements $H_2PO_4^-$, forment des chaînes de formule $[(H_2PO_4)_n]^{n-}$ dans les structures cristallines des composés Bis L-Serine dihydrogèmonophosphate ^[1], DL-Threoninium dihydrogèmonophosphate ^[2], DL-Valinium dihydrogèmonophosphate ^[3], Glycylglycinium monohydrate dihydrogèmonophosphate ^[4], L-Histidinium dihydrogèmonophosphate monohydrate ^[5], Sarcosine dihydrogèmonophosphate ^[6] et DL-phenylalaninium dihydrogèmonophosphate ^[7]. Cet arrangement est observé aussi dans la structure du composé L-Argininium dihydrogèmonophosphate monohydrate ^[8], 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphate ^[9] (Figure. 20).

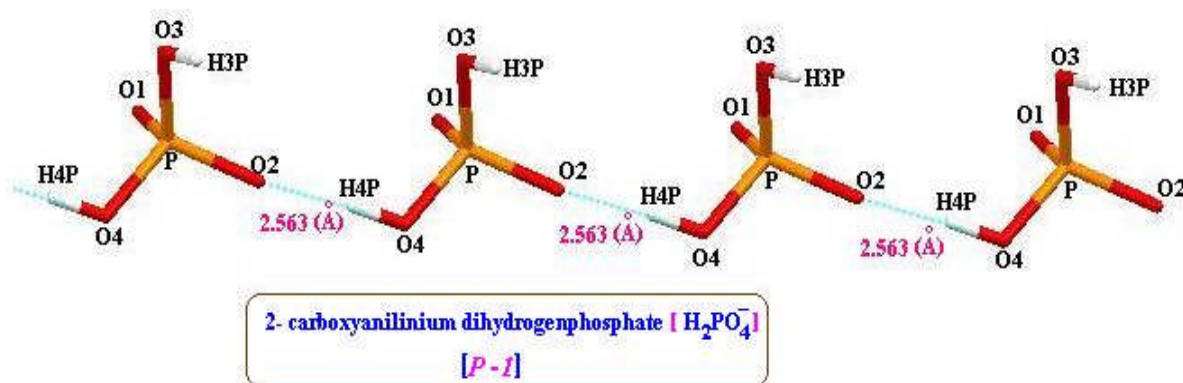


Figure 20 : Les chaînes $[(H_2PO_4)_n]^{n-}$ dans la structure 2-carboxyanilinium dihydrogèmonophosphate.

Dans les composés L-Alanine dihydrogèmonophosphate ^[10] et L B-méthyle alaninium dihydrogèmonophosphate ^[11] les groupements $H_2PO_4^-$ forment des dimères de formules $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$ par l'intermédiaire des interactions de type () (Figure.21).

^[1]-Yu. I. Lapshin, A. E. Pankova, G. A. (2003). Fiz.Tverd.Tela (Leningrad) (Russ). Solid State Phys. 45, 1803.

^[2]-Freeman, G. R. Hearn, R. A. Bugg, C. E. (1972). Acta. Cryst. (1972), B28, 2906.

^[3]-Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. Guitel, J. C. (1988). ActaCryst. C44, 890.

^[4]-Espinosa, E. Veintemillas, S. Miravittles, C. Molins, E. (1995). Z. Kristallogr., 210, 195.

^[5]-Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. Guitel, J. C. (1988). Acta. Cryst. (1988), C44, 1968.

^[6]-Ravikumar, B. Sridhar, B. Rajaram, R. K. (2001). Acta. Cryst. E57, o1078.

^[7]-Aoki, K. Nagano, K. Iitaka, Y. (1971). Acta. Cryst. B27, 11.

^[8]-Saenger, W. Wagner, K. G. (1972). Acta Cryst. B28, 2237.

^[9]-Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A., Boukli-H-Benmenni, L. & Soudani, K. (2007). Acta Cryst. E63, o2643–o2645

^[10]-Smolin, Yu. I. Lapshin, A. E. Pankova, G. A. (2003). Kristallografiya (Russ)(Crystallogr.Rep.). 48, 318

^[11]Masse, R. Durif, A. (1990). Z. Kristallogr. 190, 19.

Il faut remarquer que dans ce cas, ces dimères sont centrosymétriques puisque ils sont formés par les même groupements $H_2PO_4^-$ dans la structure de, 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphate ^[1] et par deux interactions différentes dans la structure de L B-méthyle alaninium dihydrogèmonophosphate ^[2].

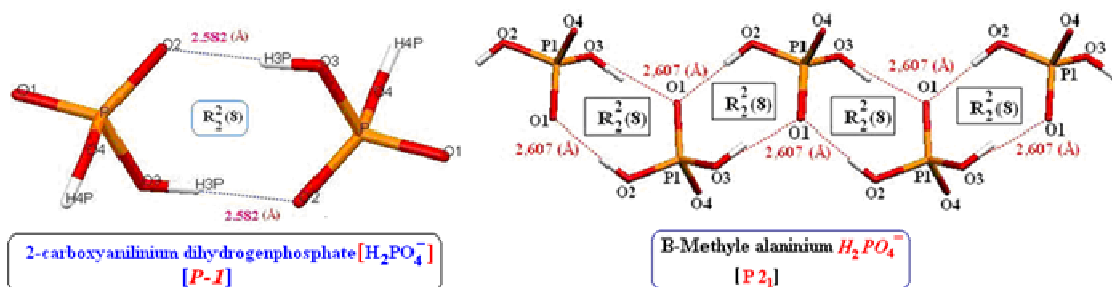


Figure 21: Les dimères $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$.

Dans la structure du Glycinium dihydrogèmonophosphate ^[3-4] chaque groupement $H_2PO_4^-$ est lié à quatre voisins et joue à la fois le rôle d'accepteurs et donneurs de deux liaisons hydrogène fortes. L'interconnexion entre ces groupements permet la formation de clusters de formule $[(H_8P_4O_{16})]^{4-}$. Sur la **figure 25**, nous observons que ces clusters sont formés à partir de deux interactions différentes () et ().

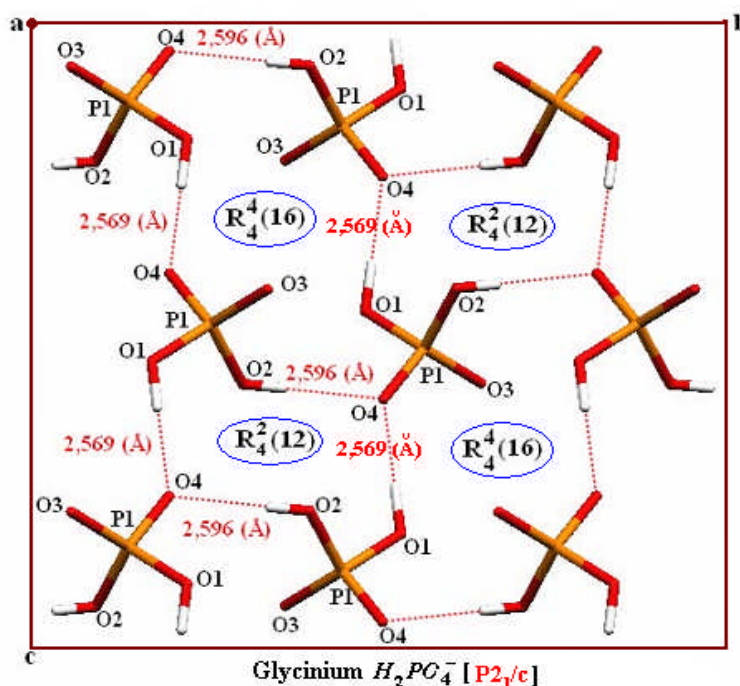


Figure 22 : Les clusters $[(H_8P_4O_{16})]^{4-}$

^[1]-Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A., Boukli-H-Benmenni, L. & Soudani, K. (2007). Acta Cryst. E63, o2643–o2645

^[2]-Masse, R. Durif, A. (1990). Z. Kristallogr. 190, 19.

^[3]-Thulasidhass, R. Rao, J. K. M. Chibber, & S. S. Sharma, R. P. Dutt, S. K. (1979). Curr.Sci. 48, 626.

^[4]-Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. & Guitel. J. C. (1988). Acta. Cryst., C44, 99

Un autre arrangement des groupements $H_2PO_4^-$ est rencontré dans la structure du composé 2-carboxyanilinium dihydrogène phosphate ^[1]. En plus des dimères de formule $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$, cet arrangement est caractérisé par la formation des clusters $[(H_8P_4O_{16})]^4$, à l'issue des interactions de type () entre quatre groupements $H_2PO_4^-$ (Figure 23).

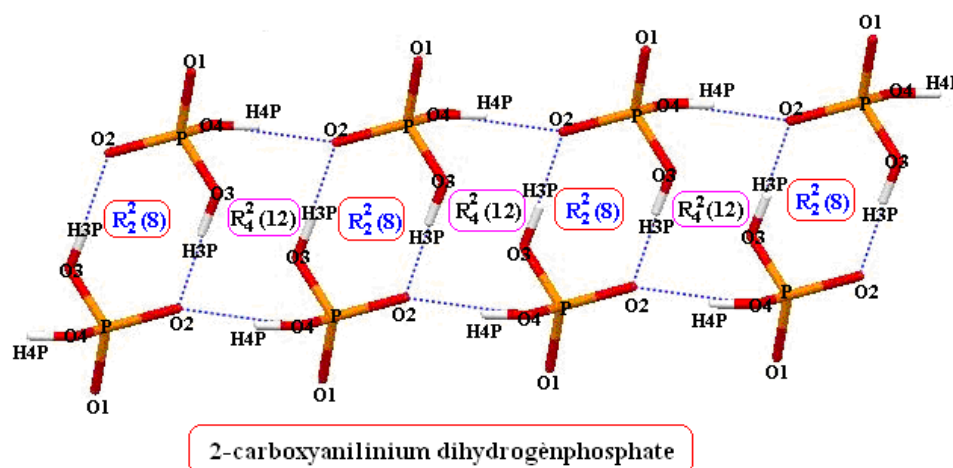


Figure 23 : Les clusters $[(H_8P_4O_{16})]^4$ et les dimères $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$.

La structure de L-Histidinium dihydrogène monophosphate acide orthophosphate ^[2] présente un autre type de clusters $[(H_7P_3O_{12})]^{3-}$ (Figure 24). Ces clusters sont formés par deux groupements $H_2PO_4^-$ et un groupement H_3PO_4 liés entre eux par des interactions de type ().

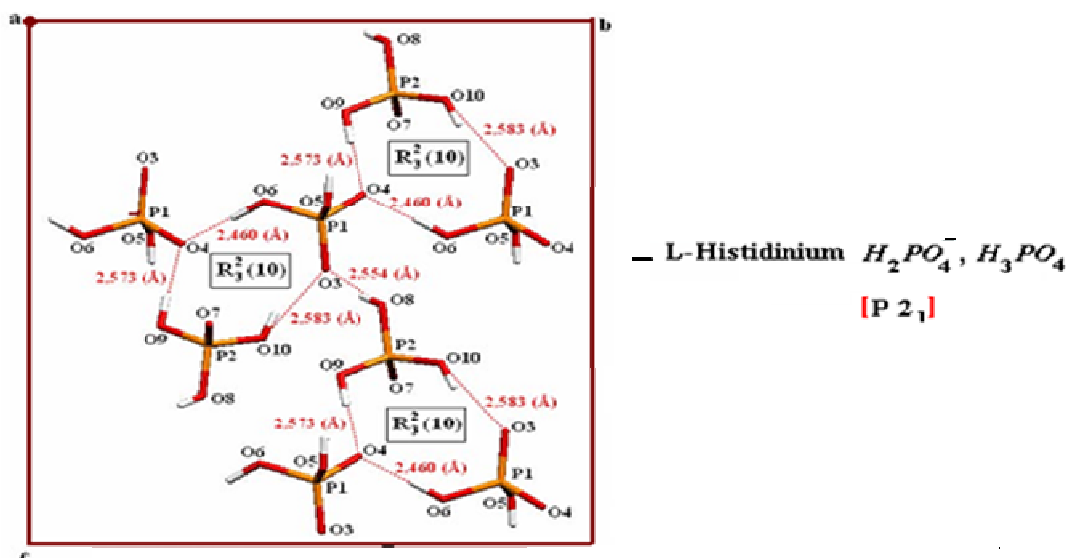


Figure 24 : Les clusters $[(H_7P_3O_{12})]^{3-}$.

^[1]Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A., Boukli-H-Benmenni, L. & Soudani, K. (2007). Acta Cryst. E63, o2643–o2645

^[2]Blessing, R. H. (1986). Acta Cryst. B42, 613.

I-3- Les hybrides à base de sulfate :

Dans la famille des composés à base de sulfate, plusieurs structures présentent des propriétés physiques intéressantes. Un échantillon de 22 composés à base de sulfate et de cations organiques cycliques est choisi dans la banque des données CSD.

Parmi ces composés, quatorze structures cristallines appartiennent au système monoclinique et la majorité sont centrosymétriques (Exemple : Le 4-hydroxyanilinium hydrogensulfate ^[1] groupe d'espace $P2_1$ et m-carboxyphenylammonium bisulfate ^[2] groupe d'espace $P2_1/c$).

Six composés cristallisent dans le groupe d'espace $P-1$ du système triclinique (Exemple : 4-amino-2-méthylquinolinium hydrogensulfate dihydrate ^[3] et 4-Carboxyanilinium hydrogensulfate ^[4]).

Deux composés cristallisent dans le système orthorhombique, groupe d'espace $P2_12_12_1$. Exemple : (2-Amino-3-nitropyridinium hydrogensulfate monohydrate) ^[5].

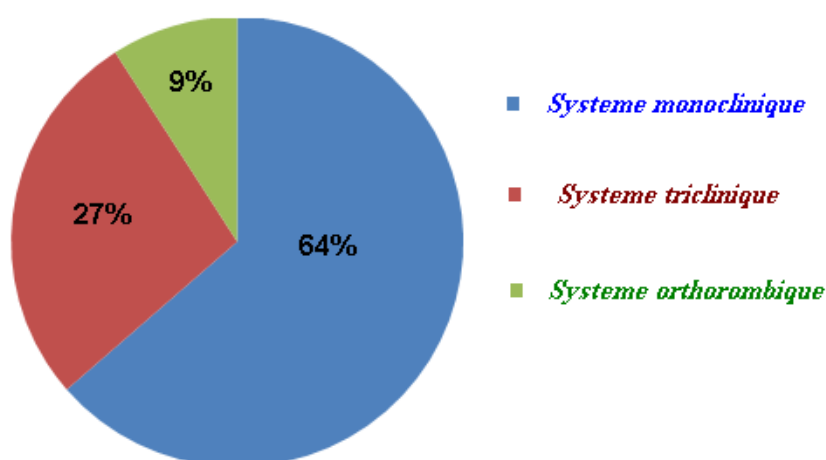


Figure 25 : Distribution des systèmes cristallins dans l'échantillon des composés à base de sulfate

Si on classe ces matériaux hybrides selon les interactions existantes entre les groupements sulfate et leur mode d'arrangement, on peut distinguer deux familles :

- 1- *arrangement en dimères.*
- 2- *arrangement en chaînes.*

^[1] –Benali-Cherif. N, Kateb .A, Boussekine. H, Boutobba. Z & Messai. A (2007), Acta cryst 63, o3251.

^[2] – Cherouana, Aouatef, Bendjeddou, Lamia, & Nourredine Benali-Cherif, (2003), Acta cryst 59, o1790

^[3] – Amini, Mostafa M., Mohammadnezhad Sh., Gholamhossein, Khavasi, & Hamid Reza (2008), Acta cryst, 64, o203

^[4] –Benali-Cherif. N, Direm.A, Allouche. F, Boukli-H-Benmenni, L & Soudani. K (2007), Acta cryst, 63, o2054

^[5] – Y. Le Fur, R. Masse, & J.-F. Nicoud. New J. Chem. (1998), 22, 159

Dans la famille des dimères, les groupements hydrogènesulfate HSO_4^- dans la structure du composé 9-Phenylacridinium hydrogensulfate ^[1] sont connectés entre eux en paires par des liaisons hydrogène centrosymétriques fortes pour former des dimères de formule $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Il est important de souligner que les distances inter anions O—O dans les dimères $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont de même grandeur que les distances O—O intra anions (Figure 26).

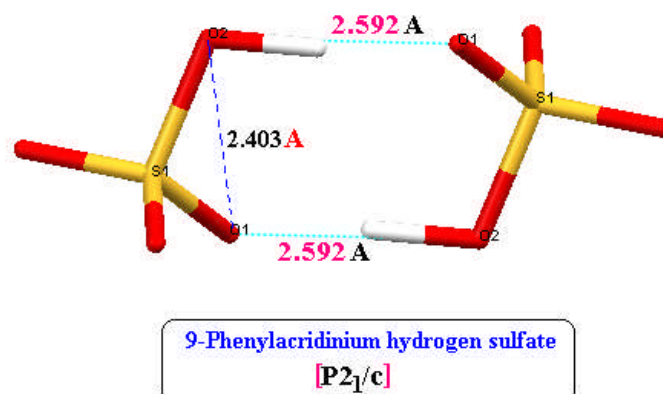


Figure 26 : Distance inter et intra anion dans les dimères $\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Dans les composés 2,4- Dimethyl-1- (1'-hydroxyethylamide)- benzene monohydrogensulfate ^[2] (groupe d'espace P 2₁/c) et Pyridinium hydrogen sulfate ^[3] (groupe d'espace P-1) de fortes interactions par pont hydrogène sont observées entre les groupements HSO_4^- et forment ainsi des chaînes infinies $[(\text{HSO}_4)_n]^{n-}$ (Figure 27).

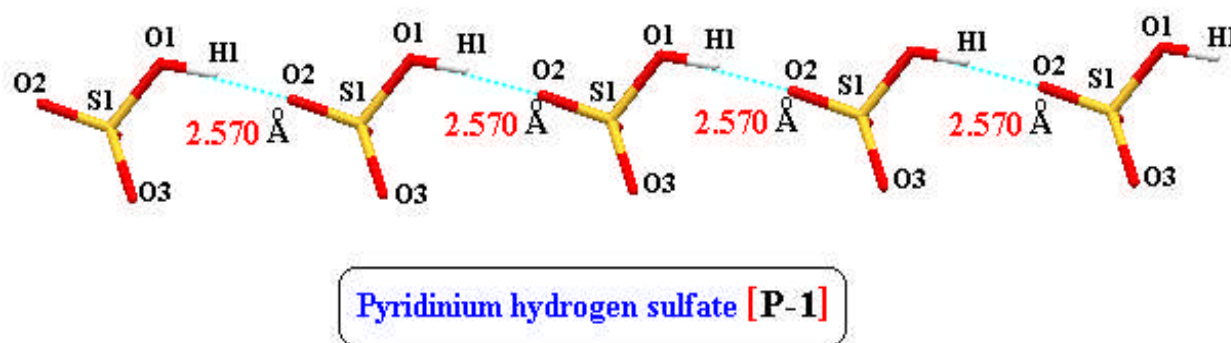


Figure 27: Les chaînes $[(\text{H}_2\text{SO}_4)_n]^{n-}$

^[1]- P. H. Toma, M. P. Kelley, T. B. Borchardt, S. R. Byrn, B. Kahr Chem. Mater. (1994), 6, 1317

^[2]- A. I. Gubin, G. D. Khakimzhanova, N. N. Nurakhmetov, M. Zh. Buranbaev, R. Sh. Erkasov Kristallografiya (Russ.)(Crystallogr.Rep.) (1989), 34, 240

^[3]- R. D. Rogers, C. B. Bauer J. Chem. Cryst. (1994), 24, 285

De fortes interactions par pont hydrogène sont observées dans les composés 1,2-dihydro-1,3-diméthyl-2-oxo-pyrimidinium hydrogensulfate ^[1] N^b, N^b-Diméthyladeninium bisulfate ^[2] groupe d'espace (C2/c) entre les groupements HSO₄⁻ et forment ainsi des chaînes infinies [(HSO₄)_n]⁻ⁿ sous forme de zigzag (Figure 28).

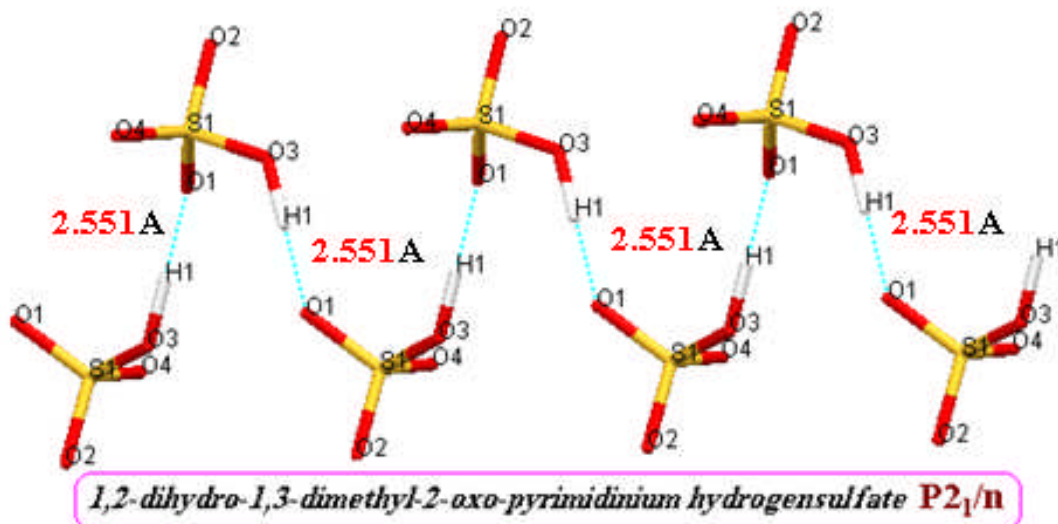


Figure 28: Les chaînes [(HSO₄)_n]⁻ⁿ

A l'intérieur de ces chaînes les distances S-S et les angles S-S-S sont de 4,931 Å et 77,85°, respectivement (Figure 29).

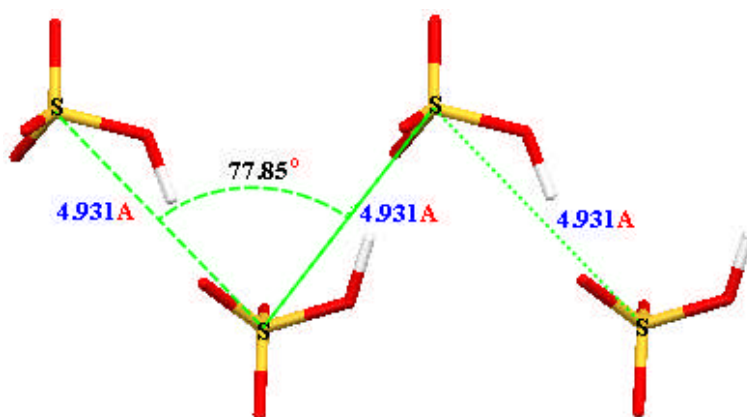


Figure 29: L'angle entre trois anions bisulfate

^[1]- G. Ferguson, B. Kaitner, D. Lloyd, H. McNab J.Chem.Res. (1984), 184, 1760

^[2]- T. Dahl, D. Fossli, I. Rasmussen Acta Chem. Scand. (1996), 50, 24

Dans les composés : 1,3,3-triméthyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazolo (5,4-a)-4'-chlorophthalazine bisulfate ^[1] (**P2_{1/a}**), 9-Phénylacridinium hydrogensulfate (**P2_{1/n}**) et Tetraphényl-antimony(v) hydrogen-sulfate ^[2] (**P2_{1/c}**) les groupements HSO_4^- forment des dimères de formules $[(H_2S_2O_8)]^{2-}$ par l'intermédiaire des interactions qui peuvent être décrite par graphe de type () (**Figure.30**).

Il faut remarquer que dans ce cas, ces dimères sont centrosymétriques puisque ils sont formés par les mêmes groupements HSO_4^- .

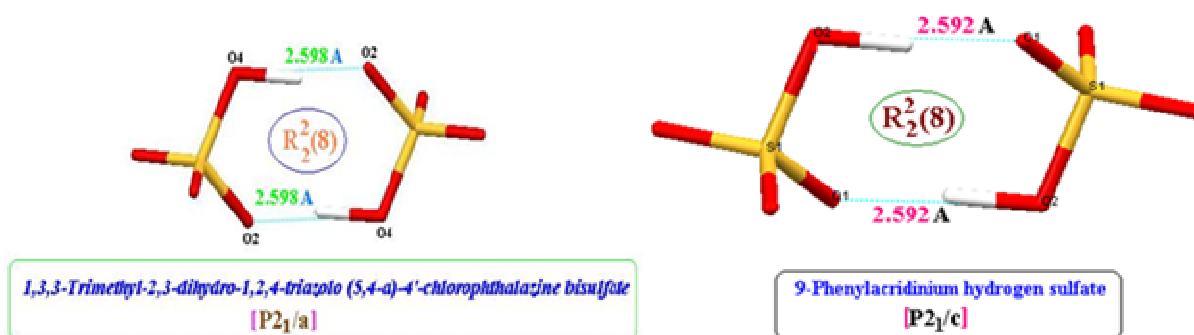


Figure 30: dimères $[(H_2S_2O_8)]^{2-}$ observés dans deux composés différents

Dans la structure du 1, 4, 7-triazoniacyclononane bis (hydrogensulfate) chloride ^[3] chaque groupement HSO_4^- est lié à quatre voisins et joue à la fois le rôle d'accepteurs et donneurs de deux liaisons hydrogène fortes. L'interconnexion entre ces groupements permet la formation de cycles de formule $[(H_4S_4O_{16})]^{4-}$. Nous observons que ces clusters sont formés à partir d'interactions différentes () (**Figure 31**).

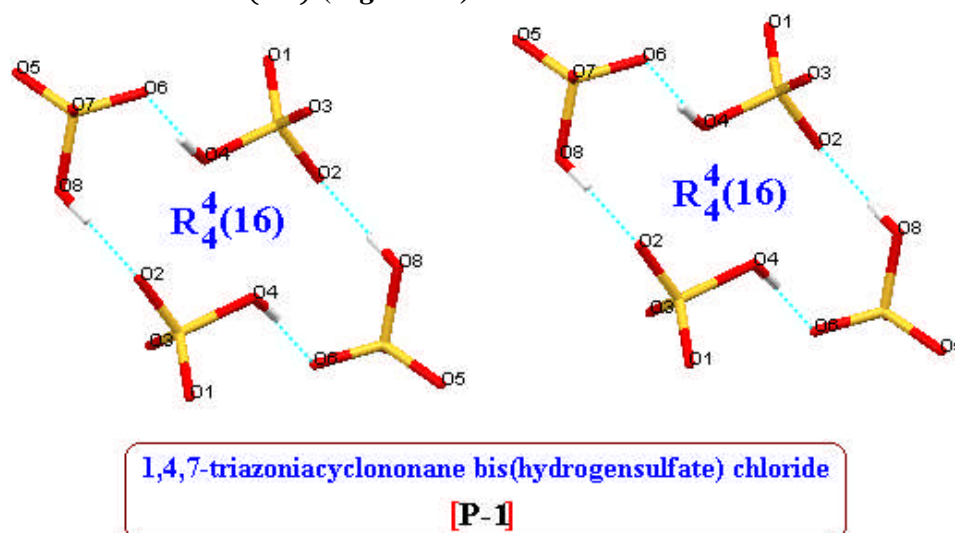


Figure 31 : Les cycles $[(H_4S_4O_{16})]^{4-}$

^[1] -I. A .Litvinov, Yu.T.Struchkov, N. N. Bystrykh, B. I. Buzikin *Khim. Get. Soedin., SSSR (Russ.) (Chem. Hetero. Compnd)* (1982), 57, 1100

^[2] - V. V. Sharutin, A. P. Pakusina, I.V.Egorova, T.P.Platonova, A.V.Gerasimenko, E. A. Gerasimenko, L.N.Zakharov, G.K.Fukin *Zh. Obshch.Khim. (Russ.) (Russ.J.Gen.Chem.)* (2003), 73, 569

^[3] - A.C. Warden, M. Warren, A.R.Battle, M.T.W.Hearn, L. Spiccia *CrystEngComm* (2004), 6, 52

Dans la structure du H_2SO_4 ^[1] chaque groupement H_2SO_4 est lié à quatre voisins et joue à la fois le rôle d'accepteurs et donneurs de deux liaisons hydrogène fortes. L'interconnexion entre ces groupements permet la formation de clusters de formule $[(H_8S_4O_{16})]$. Sur la **figure 32**, nous observons que ces clusters sont formés à partir de deux interactions différentes qui peuvent être décrite par graphe de type ().

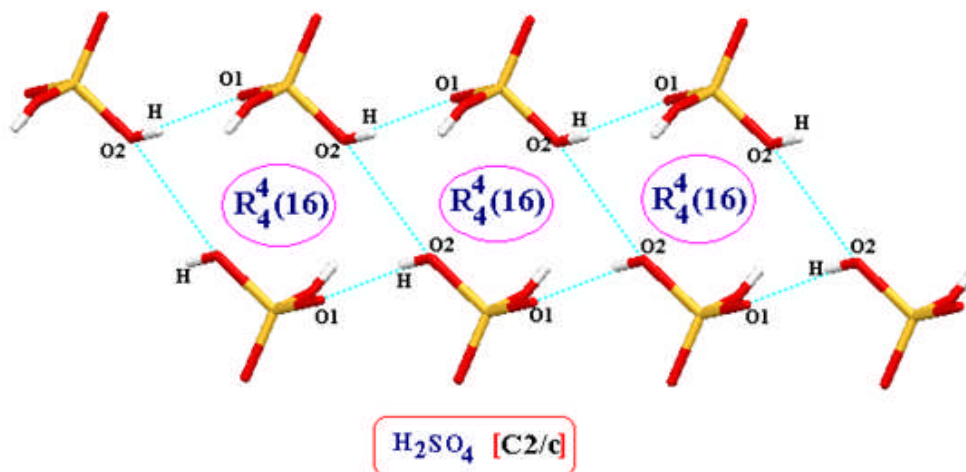


Figure 32: Les clusters $[(H_8P_4O_{16})]^{4-}$

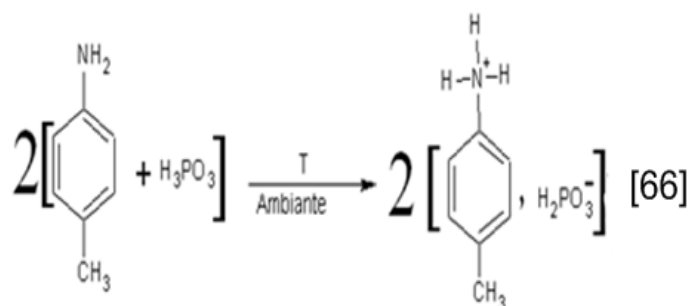
^[1] - B. Sridhar, N. Srinivasan, R. K. Rajaram. (1996), *Acta cryst*, C52, 2665

*II- Etude Structurale et Liaisons Hydrogène dans le composés :
Bis(hydrogènephosphite de 4-méthyle anilinium)*

II-1- Partie Expérimentale :

II-1-1- Synthèse du composé Bis (hydrogèphosphite de 4-méthyle anilinium).

A une quantité de p-toluidine (*4-méthyle aniline*) préalablement dissoute dans de l'eau distillée, on rajoute goutte à goutte de l'acide phosphoreux (1M) avec une stœchiométrie 1/1, la solution est laissée sous agitation pendant 15 minutes à température ambiante. L'évaporation lente conduit, après une semaine on obtient des beaux cristaux prismatiques, du **Bis-p-MEANPx: Bis (hydrogèphosphite de 4-méthyle anilinium) ou Bis (hydrogèphosphite de p-méthyle anilinium) ou Bis (hydrogèphosphite de p-toluidinium).**



II-1-2- Protonation du cation organique

La 4-méthyle aniline est une base faible à un seul site de protonation.

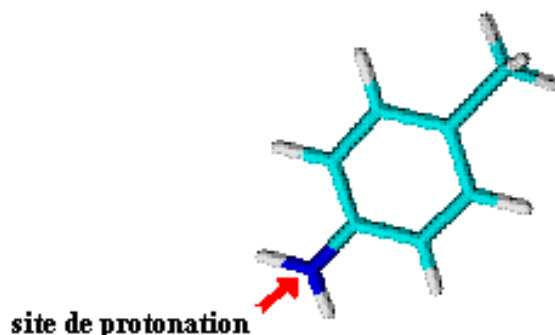


Figure 33 : site de protonation de la 4-méthyle aniline

II-2- Etude cristallographique

II-2-1- Conditions d'enregistrement des intensités :

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal et de dimensions **0.19 x 0.12 x 0.09** mm a été réalisé à température ambiante sur un diffractomètre Mach3 automatique à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type **CCD**, utilisant la radiation K_{α} du Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 1.94 à 27.82° .

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
$C_7H_{10}N^+, H_2PO_3^-$	Z=4
$M_r = 189.15$	= 1.349 g/cm ³
Triclinique	Radiation K_{α} du Mo
P-1	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
a= 9.36400 (3) \AA	Paramètres de maille à partir de
b= 9.55700 (3) \AA	2788 réflexions
c = 11.36900 (3) \AA	$\theta = 1.94 - 27.82^\circ$
$\alpha = 69.8830^\circ$	
$\beta = 77.4430^\circ$	
$\gamma = 83.0050^\circ$	$\mu = 0.264 \text{ mm}^{-1}$
$V = 931.28 (0) \text{ \AA}^3$	T = 293(2)
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre Kappa CCD	$R_{int} = 0.052$
Mode de balayage $\omega - \theta$	h = -12 -> 12
6692 réflexions mesurées	k = -12 -> 11
2788 réflexions indépendantes	l = -14 -> 12

II-2-2- Résolution et Affinement de la structure :

La résolution structurale et les calculs d'affinement, du composé *Bis-p-MEANPx*, ont été effectués en réalisant le traitement des données de diffraction à l'aide des différents programmes disponibles dans le package *WinGX*.

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes, dans le système triclinique (*P-1*), à l'aide du programme *SIR2004*.

Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques, du $H_2PO_3^-$ et des groupements ammonium et méthyle, ont été localisés sur des cartes de Fourier différence tridimensionnelles, en fixant les distances **C-H** et **N-H** à **0.96** \AA et **0.89** \AA , respectivement avec un facteur thermique isotrope U_{iso} [$U_{iso} (H) = 1.2$, $U_{eq} (C)$ et $U_{iso} (H) = 1.5 U_{eq} (N, O)$].

Après avoir effectué plusieurs cycles d'affinement utilisant les facteurs d'agitation thermique anisotropes, des atomes non hydrogène, en utilisant les intensités satisfaisant à la relation $I > 2 (I)$, le facteur de reliabilité se stabilise vers 7.73 % pour 2788 réflexions indépendante. À la fin de cet affinement, une synthèse de Fourier différence ne montre aucun pic résiduel significatif ($\Delta_{max} = 0.539 \text{ e/\AA}^3$). Les principaux résultats de l'affinement par la méthode des moindres carrés sont consignés dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Affinement de la structure.

Affinement en F^2	$w = 1 / [S^2 (F_0^2) + (0.1778P)^2 + 0.0000P]$
$R = 0.0773$	où $P = (F_0^2 + 2 F_c^2) / 3$
$wR = 0.2605$	$(\Delta /)_{\max} < 0.0593$
$S = 1.050$	$\Delta_{\max} = 0.539 \text{ e}/\text{\AA}^3$
	$\Delta_{\min} = -0.534 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Les coordonnées atomiques des différents atomes sont représentées dans *le Tableau 2 annexe 1*. *Le Tableau 1 annexe 1*, donne les facteurs thermiques anisotropes des atomes de *Bis-p-MEANPx*.

II-3 - Description de la structure :

L'unité asymétrique du composé hybride *Bis-p-MEANPx*, $2(C_7H_{12}NPO_3)$ est constituée de deux anions *hydrogèphosphite* ($H_2PO_3^-$), et deux cations organiques *4-méthyle anilinium* ($CH_3-C_6H_4-NH_3^+$) (*Figure 34*).

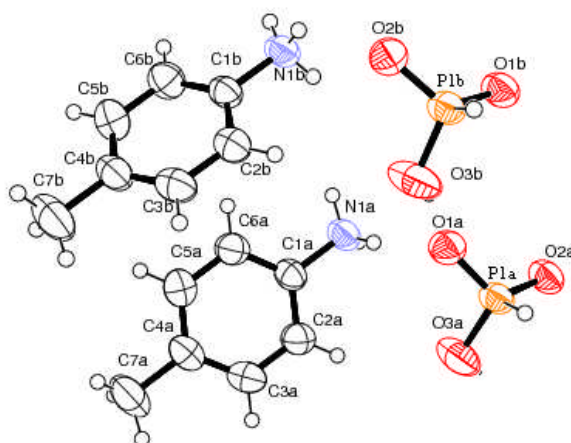


Figure 34 : L'unité asymétrique du composé *Bis-p-MEANPx*

L'empilement cristallin du composé se présente comme une alternance de plans cationiques et de plans anioniques (*Figure 35*).

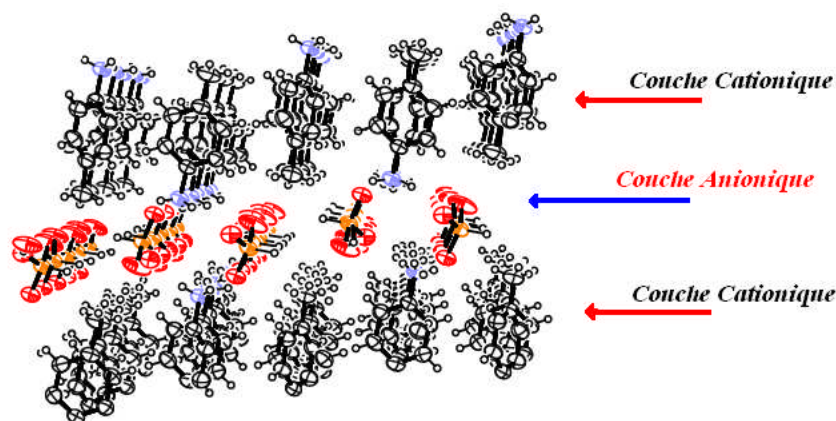


Figure 35: Couches cationiques et couches anioniques dans le *Bis-p-MEANPx*

Ces plans, se développant suivant l'axe a et sont générés par l'assemblage de cations 4-méthyle anilinium, et d'anions hydrogènephosphite. Chaque plan de cations est formé de doubles chaînes à $a = 0$ et $a = 1$ se développant le long de l'axe c . Chaque plan d'anions est constitué d'hydrogènephosphite à $c = 1/2$ (Figure 36).

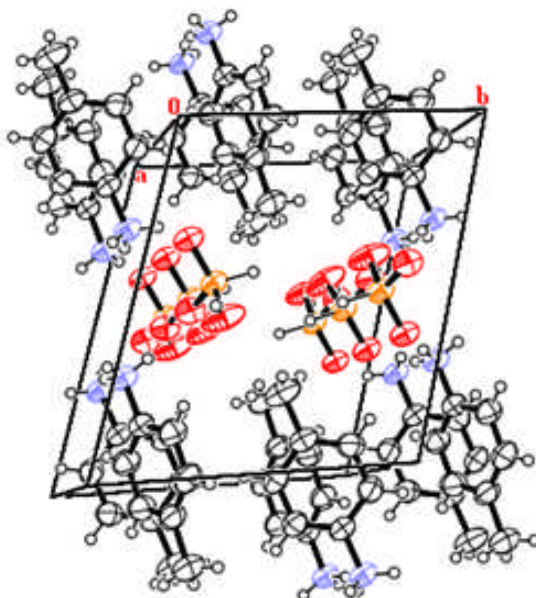


Figure 36: Empilement cristallin de la structure suivant la direction [100]

L'arrangement de cette structure est constitué de couches d'anions ($H_2PO_3^-$) et de couches de cations organiques ($C_7H_{10}N^+$), (Figure 37). Les deux types des couches sont connectées au moyen de liaisons hydrogène de type $O-H...O$ et $N-H...O$ mettant en jeu des atomes d'oxygène de l'anion $H_2PO_3^-$ et les atomes d'hydrogène du groupement ammonium du cation 4-méthyle anilinium. Selon le type d'interaction, ces liaisons sont fortes, modérées ou faibles.

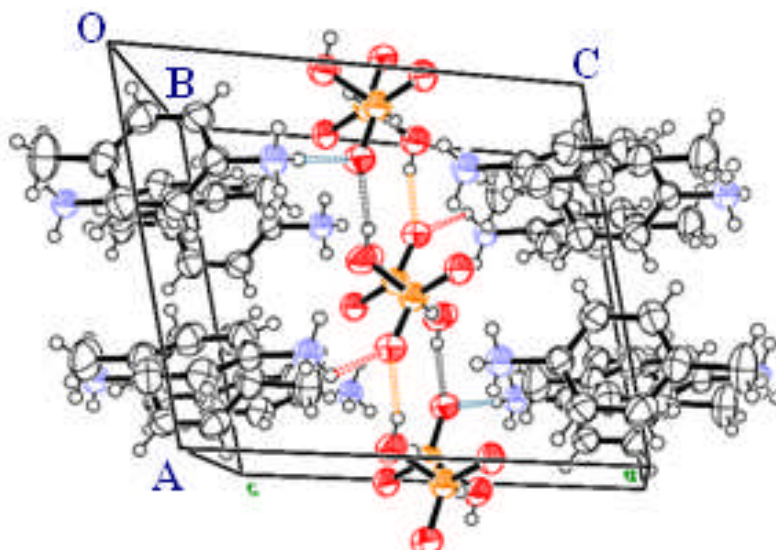


Figure 37 : Liaisons hydrogène dans le Bis-p-MEANPx

II-3-1- L'anion hydrogèphosphate $H_2PO_3^-$:

- On observe deux types de liaisons *P-O* (Figure 38.a, Tableau 6):

1- Une liaison longue avec les atomes d'oxygènes (*O3A*, *O3B*) non terminaux :

Anion A: $P1A-O3A = 1.550(3) \text{ \AA}$

Anion B: $P1B-O3B = 1.542(3) \text{ \AA}$

2- Deux liaisons avec les atomes d'oxygènes terminaux (*O1A*, *O2A*, *O1B* et *O2B*) variant de :

Anion A: $1.4970(19) \text{ \AA}$ à $1.503(2) \text{ \AA}$.

Anion B: $1.494(2) \text{ \AA}$ à $1.4992(19) \text{ \AA}$.

3- Une liaison P-H :

Anion A: $P1A -H2P = 1.3 \text{ \AA}$

Anion B: $P1B-H1P = 1.28 \text{ \AA}$

- On observe deux types d'angle de liaisons *O-P-O* et deux types d'angles de liaison *O-P-H* (Figure 38.b):

1- Deux angles formés par l'atome d'oxygène non terminal et les oxygènes terminaux :

Anion A: $\langle O-P-O \rangle = 109.905(13)^\circ$

Anion B: $\langle O-P-O \rangle = 110.64(13)^\circ$

2- Un angle formé par les atomes d'oxygène terminaux :

Anion A: $O2-P1-O1 = 115.60(11)^\circ$

Anion B: $O2-P1-O1 = 115.11(11)^\circ$

3- Deux angles formés par l'atome d'oxygène terminal et l'hydrogène:

Anion A: $\langle O-P-H \rangle = 105.5^\circ$

Anion B: $\langle O-P-H \rangle = 107^\circ$

4- Un angle formé par l'atome d'oxygène non terminal et l'hydrogène :

Anion A: $O3-P1-H2P = 109(11)^\circ$

Anion B: $O3-P1-H1P = 106(11)^\circ$

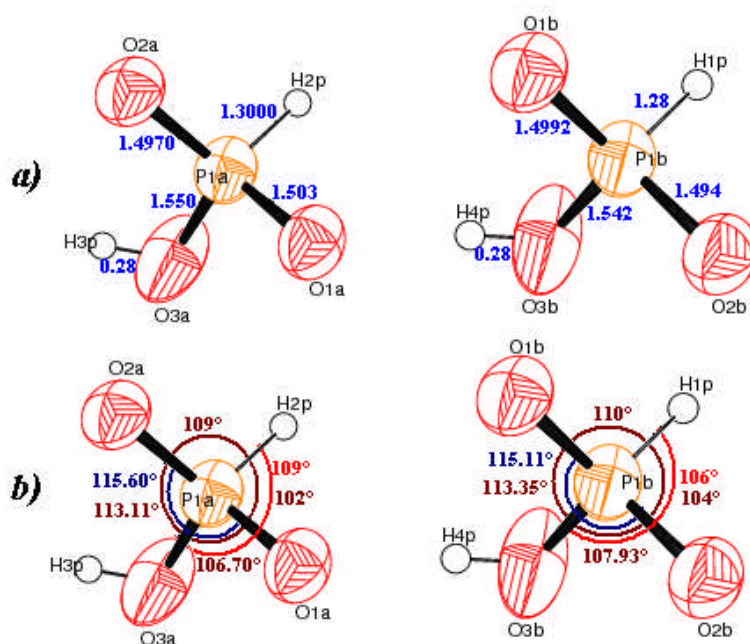


Figure 38 : a) Distances interatomiques des deux anions hydrogèphosphate
b) Angles de liaisons dans les deux anions hydrogèphosphate

Tableau 6: Angles (°) et longueurs de liaison (Å) dans de l'anion (Bis-*p*-MEANPx)

<i>PI</i> [A.B]	O1 [A.B]	O2 [A.B]	O3 [A.B]	H2P [A]/H1P [B]
<i>O1</i> [A.B]	1.503(2) 1.4992(19)			
O2 [A.B]	115.60(11) 115.11(11)	1.4970(19) 1.494(2)		
O3 [A.B]	106.70(13) 113.35(13)	113.11(13) 107.93(12)	1.550(3) 1.542(3)	
H2P [A]/H1P [B]	102.00 110.00	109.00 104.00	109.00 106.00	1.3000 1.2800

- Les trois distances *P-O* et la distance *P-H* sont en diagonale du tableau.
- Les six angles *O-P-O* et *O-P-H* sont au-dessous de la diagonale.

Les ions hydrogèphosphate $H_2PO_3^-$ sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène cristallographiquement métriques de type *P-O...H-O-P*. Chaque groupement est connecté à ses deux voisins par une liaison hydrogène forte $O3A...O2B = 2.511(3)$ Å et $O3B...O1A = 2.522(3)$ Å pour former des chaînes le long de l'axe *b* (Figure 39).

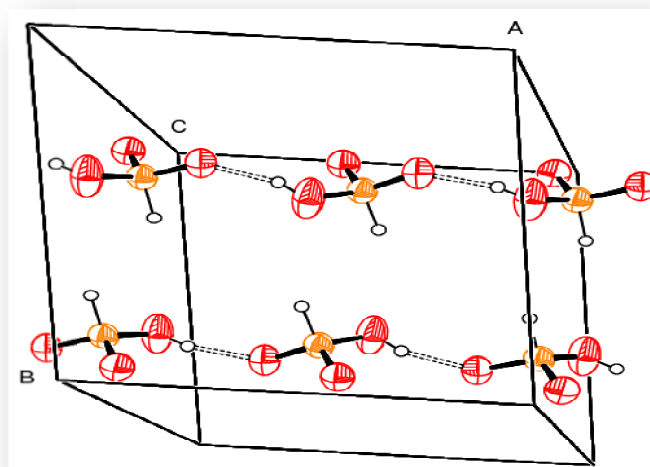


Figure 39 : Enchaînement des anions hydrogèphosphate $H_2PO_3^-$

II-3-2- Le cation organique 4-méthyle anilinium $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$:

Les cations organiques sont placés situés les dimères $[(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)]^{2-}$ formés par les groupements H_2PO_3^- . Les deux cations **A** et **B** forment entre eux un angle dièdre de $41,46^\circ$. (Figure.40). Ils sont situés entre les chaînes anioniques formées par les groupements H_2PO_3^- , ces cations se présentent sous forme de chaînes carbonées prolongées suivant la direction de l'axe *a*.

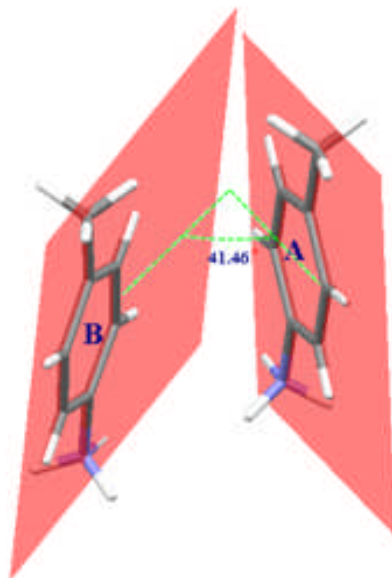


Figure 40 : Angle dièdre entre les cations A et B.

De la même façon, les doubles couches cationiques s'enchaînent le long de l'axe *a* (Figure 41). Ces doubles chaînes sont reliées par un centre d'inversion *i*.

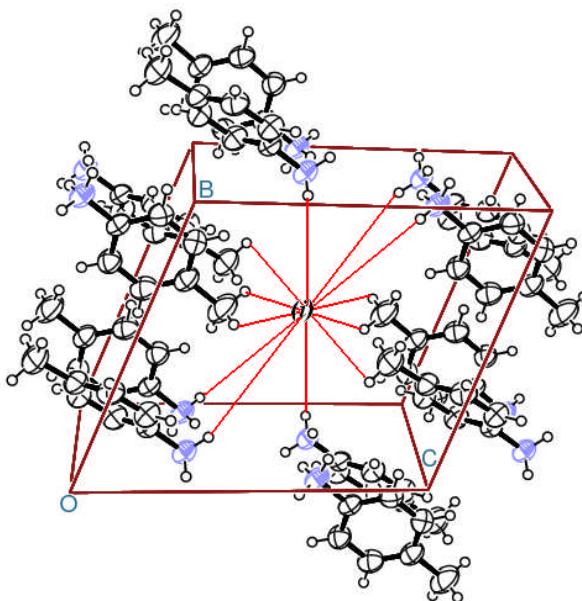


Figure 41 : Centre d'inversion (*i*) entre les deux couches cationiques

Le cycle benzénique du *Bis-p*-MEANPx est caractérisé par des distances interatomiques C-C variant de 1.377(4) Å à 1.394(4) Å pour le cation *A* et 1.376(4) Å à 1.394(3) Å pour le cation *B*, avec une valeur moyenne $\langle C-C \rangle = 1.386$ (4) Å pour les deux cycles. On constate que les angles de liaisons sont caractérisés par une valeur moyenne $\langle C-C-C \rangle = 120^\circ$ pour les deux cycles. Les distances et les angles de ces cycles benzéniques sont comparables à ceux rencontrés dans d'autres structures similaires. Le groupement ammonium possède une géométrie tétraédrique. La longueur de liaisons N-C est de 1.456(3) Å pour le cycle *A* et 1.459(3) Å pour le cycle *B*.

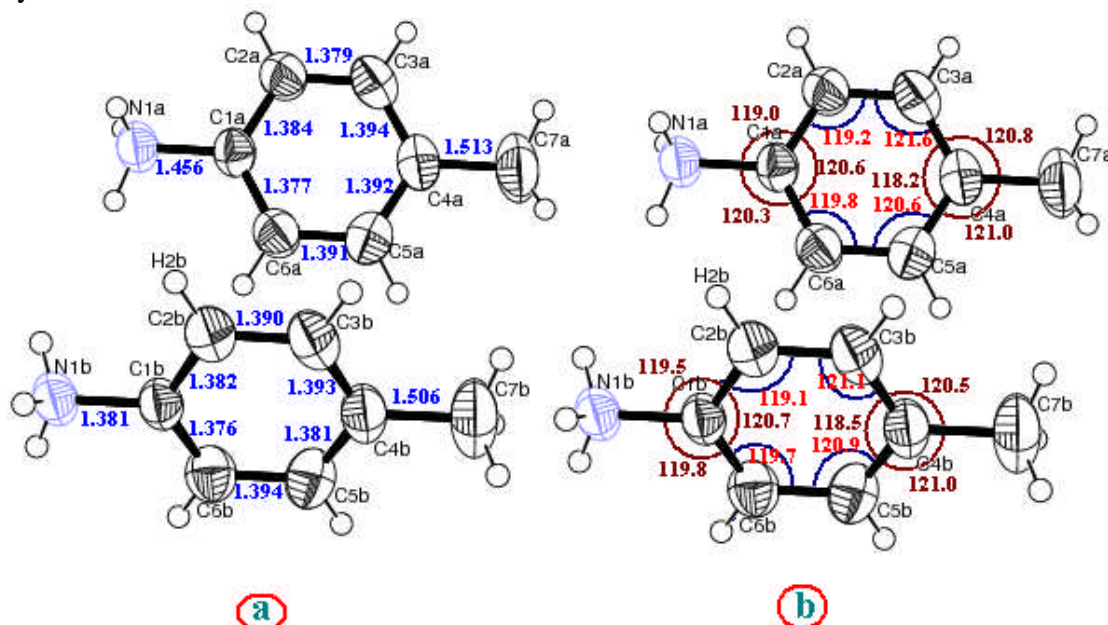


Figure 42 : (a) → Distances interatomiques dans les deux cations

(b) → Angles de liaison dans les cations organiques

Tableau 7: les distances interatomiques et les angles dans les deux cations de *Bis-p*-MEANPx

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)		Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	
		Cation A	Cation B				Cation A	Cation B
C1	C2	1.384(4)	1.382(4)	C1	C2	C3	119.2(2)	119.1(2)
C2	C3	1.379(4)	1.390(3)	C2	C3	C4	121.6(3)	121.1(3)
C3	C4	1.394(4)	1.393(4)	C3	C4	C5	118.2(3)	118.5(3)
C4	C5	1.392(4)	1.381(4)	C4	C5	C6	120.6(3)	120.9(3)
C5	C6	1.391(4)	1.394(3)	C5	C6	C1	119.8(3)	119.7(3)
C6	C1	1.377(4)	1.376(4)	C6	C1	C2	120.6(2)	120.7(2)
C4	C7	1.513(5)	1.506(5)	C5	C4	C7	121.0(3)	121.0(3)
				C3	C4	C7	120.8(3)	120.5(3)
C1	N1	1.456(3)	1.459(3)	C2	C1	N1	119.0(2)	119.5(2)
				C6	C1	N1	120.3(2)	119.8(2)
<i>Moyenne C-C (cy)</i>		1.386 (4)	1.386 (4)	<i>Moyenne C-C-C (cycle)</i>			120 (3)	120 (3)

II-4- Liaisons hydrogène dans le *Bis-p-MEANPx*:

Des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène, formés à partir des groupements ammonium et d'anion hydrogèphosphite ont été observés dans le composé hybride étudié. Les liaisons hydrogène caractéristiques de ce composé sont reportées dans le **Tableau 8**.

Tableau 8 : Liaisons hydrogène dans le composé *Bis-p-MEANPx* (Å, °).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O3A -- H3p...O2B ⁽ⁱ⁾	0.8200	1.7300	2.511(3)	159.00
O3B -- H4p...O1A ⁽ⁱⁱ⁾	0.8200	1.7400	2.522(3)	159.00
N1A -- H11...O1B ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.8900	1.9900	2.865(3)	166.00
N1A -- H12...O1A ⁽ⁱ⁾	0.8900	1.8900	2.767(3)	170.00
N1A -- H13...O2A ^(iv)	0.8900	1.9100	2.792(3)	169.00
N1B -- H21...O2A ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.8900	2.3200	2.896(3)	123.00
N1B -- H22...O2B ⁽ⁱ⁾	0.8900	2.1500	2.793(3)	128.00
N1B -- H23...O1B ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.8900	2.0700	2.736(3)	131.00

Les coordonnées asymétriques (i) x, y, z . (ii) $x-1, +y, +z$. (iii) $-x+1, -y, -z+1$. (iv) $-x, -y, -z+1$.

L'arrangement structural du composé *Bis-p-MEANPx* est caractérisé par deux types de liaisons hydrogène modérées $N-H...O$ et liaisons hydrogène fortes $O-H...O$, entre les anions et les cations, assurées par trois donneurs et trois accepteurs. Deux interactions fortes de type $O-H...O$ et six interactions modérées de type $N-H...O$ sont formées à partir de huit cations anilinium et six anions de hydrogèphosphite. La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont renforcées par le réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes.

La jonction entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par des liaisons hydrogène de type $N-H...O$ et $O-H...O$, les trois interactions intra-unité asymétrique sont observées entre les deux anions *A* et *B*, le cation *A* et l'anion *A* et entre le cation *B* et l'anion *B* (**Figure 43**).

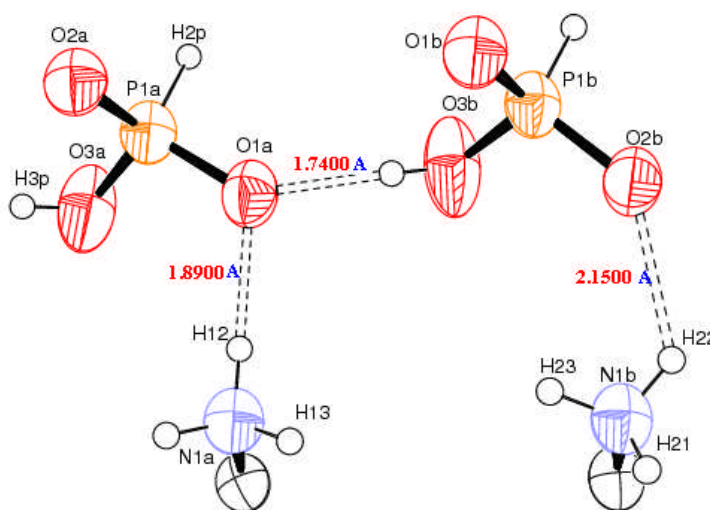


Figure 43 : Les trois interactions intra-unité asymétrique de *Bis-p-MEANPx*

II-4-1- Environnement des différentes entités :

II-4-1-1- Environnement de l'ion $H_2PO_3^-$:

L'anion **A** établit deux liaisons hydrogène de type $N-H...O$ avec le cation **A** et deux liaisons de type $O-H...O$ avec l'anion **B** (Figure 41-a).

L'anion **B** établit trois liaisons hydrogène de type $N-H...O$ avec les deux cations (**A**, **B**) et deux liaisons de type $O-H...O$ avec l'anion **A**. (Figure 44-b)

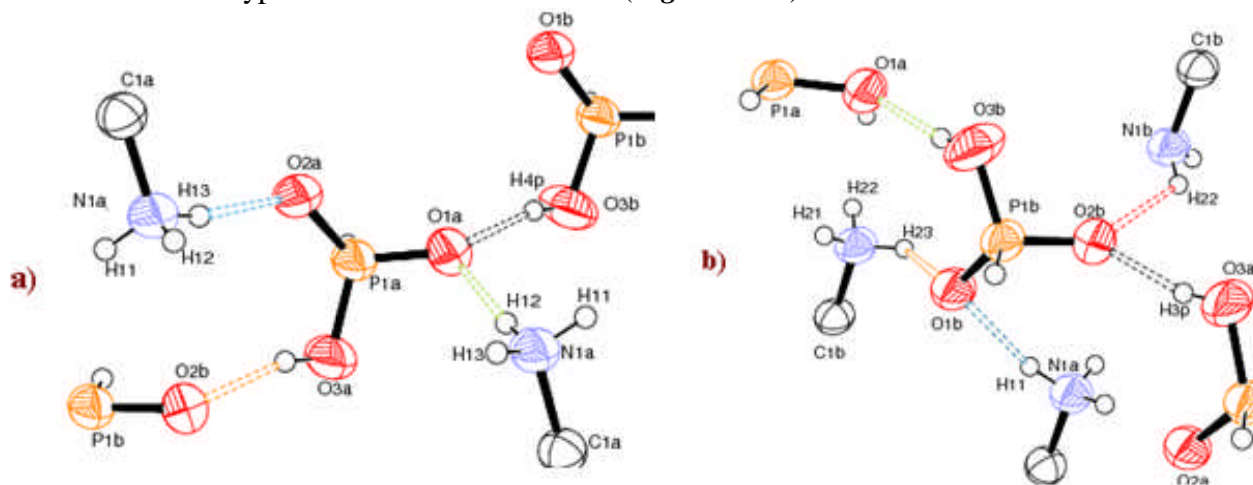


Figure 44 : a) Environnement de l'anion A. b) Environnement de l'anion B

II-4-1-2- Environnement de l'ion $CH_3-C_6H_4-NH_3^+$:

Les deux entités cationique **A** et **B** sont engagées dans six interactions via les deux groupements $-NH_3^+$ avec les oxygènes des deux anions **A** et **B** (Figure 45).

- Cations **A** : Trois interactions cation–anion de type $N-H...O$. ($N1-H11...O1b$), ($N1-H12...O1a$) et ($N1-H13...O2a$).
- Cation **B** : Trois interactions cation–anion de type $N-H...O$. ($N1-H21...O2a$), ($N1-H22...O2b$) et ($N1-H23...O1b$).

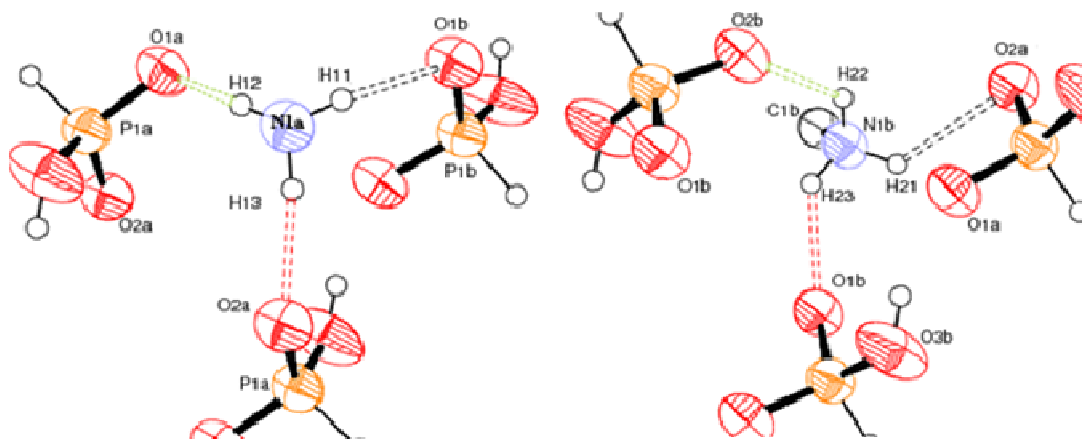


Figure 45: Environnement des deux cations du Bis-*p*-MEANPx

II-4-2- Graphes et Motifs des liaisons hydrogène :

La cohésion dans l'arrangement atomique du composé *Bis-p*-MEANPx est assurée par l'existence de huit liaisons hydrogène différentes (*a, b, c, d, e, f, g, h*), deux liaisons hydrogène fortes (*O-H...O*) et six modérées (*N-H...O*). Pour étudier la corrélation de ces liaisons, on a utilisé la théorie de graphe de *Bernstein*.

II-4-2-1- Liaisons hydrogène de type *O-H...O* :

La structure cristalline du *Bis-p*-MEANPx comporte deux liaisons hydrogène fortes de type *O-H...O* : Une de ces liaisons est une liaison intra-unité asymétrique, établie entre l'oxygène **O1** de l'anion hydrogènephosphite **A** et l'hydrogène **H4P** de l'anion **B**. Cette liaison notée *a* (*Figure 46-a*), mettant en jeu un seul donneur et un seul accepteur, est caractérisée par un graphe unitaire $NI = D$.

L'autre liaison hydrogène notée *b* est formée à partir de l'atome d'oxygène **O2** de l'anion **B** et l'hydrogène **H3P** lié à l'atome **O3** de l'anion **A**, conduisant ainsi à un graphe unitaire $NI = D$ (*Figure 46-b*).

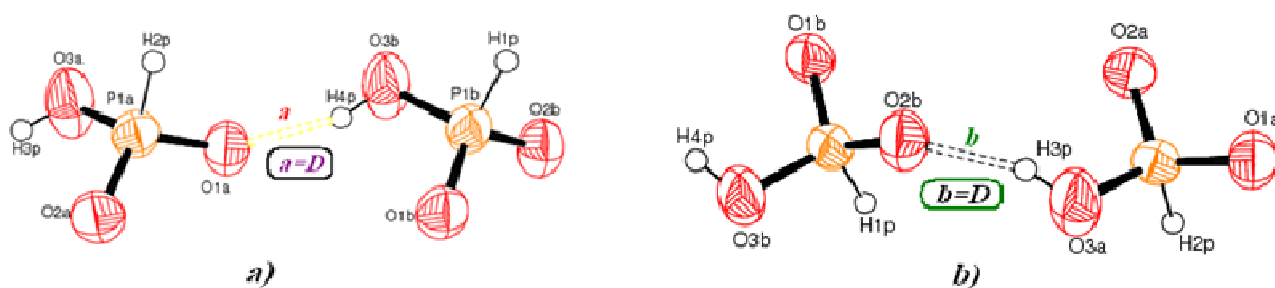


Figure 46: Graphes unitaires des liaisons *a* et *b*

La combinaison des deux liaisons hydrogène *a* et *b* conduit à une chaîne infinie (), de huit motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (*Figure 47*).

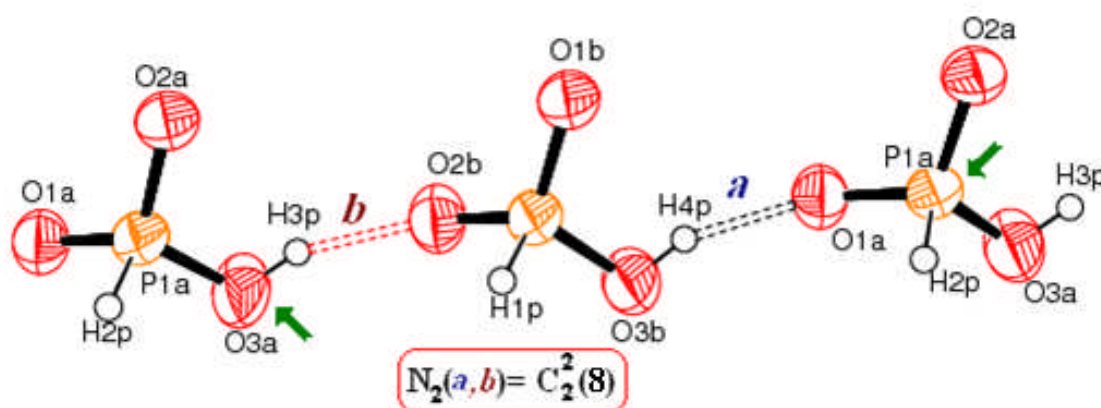


Figure 47 : Chaîne infinie formée par les deux liaisons hydrogène *a* et *b*.

II-4-2-2- Liaisons hydrogène de type N-H...O :

II-4-2-2-a- Les graphes unitaires et la combinaison entre les graphes unitaires :

Les six liaisons hydrogène modérées sont formées à partir des trois atomes d'hydrogène du groupement ammonium des deux cycles *A* et *B*. Les deux hydrogènes *H11* et *H13*, donnant naissance à deux interactions intermoléculaires *e* et *c* entre les deux hydrogènes du groupement ammonium des deux cycles *A*, *B* et deux oxygènes *O1B*, *O2A* des anions hydrogèphosphate, le graphe unitaire correspondant est $N1 = D$.

L'hydrogène *H21*, donnant naissance à une interaction intermoléculaire *f* entre l'hydrogène du groupement ammonium du cycle *B* et d'oxygène *O2A* des anions hydrogèphosphate, le graphe unitaire correspondant est $N1 = D$ (Figure 48).

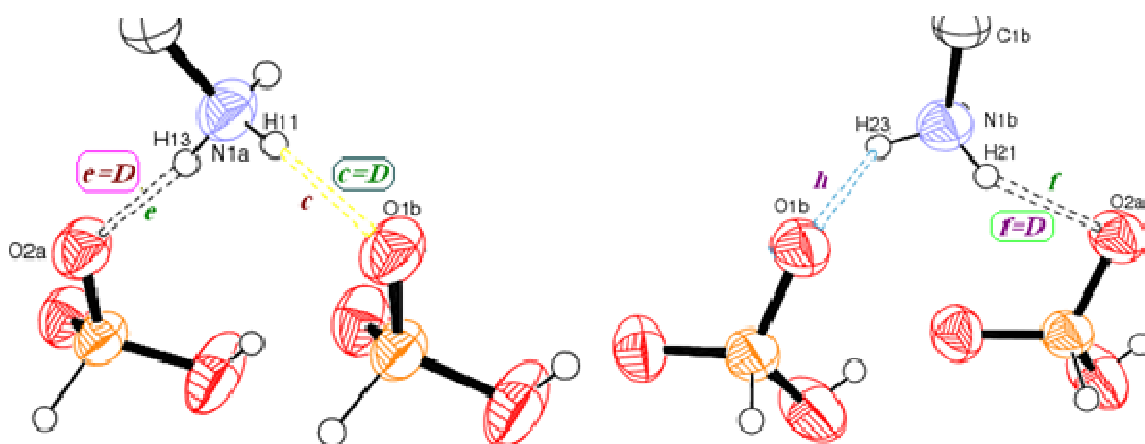


Figure 48 : Graphes unitaires des liaisons *c* et *e* contenant un seul cation.
Graphe unitaire des liaisons *f* et *h* contenant un seul cation.

L'autre liaison hydrogène notée *h* est formée à partir de l'oxygène *O1* de l'anion *B* et l'hydrogène *H23* lié à l'atome *N1* du cation *B*, conduisant ainsi à un graphe unitaire $N1 = D$ (Figure 49).

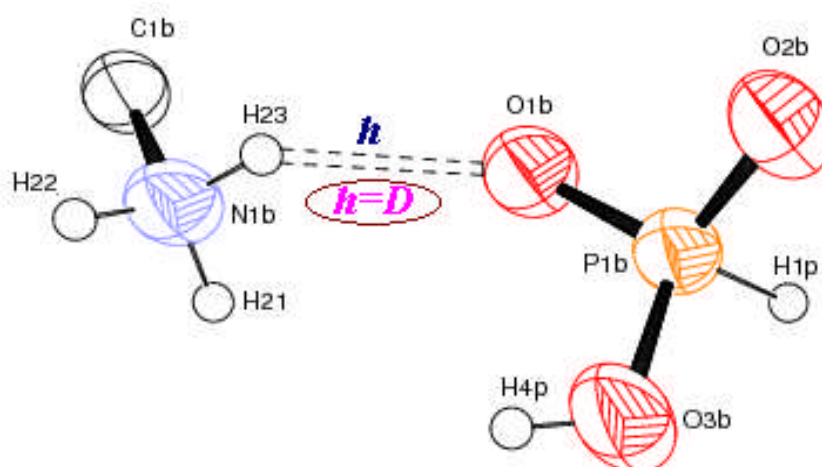


Figure 49 : Graphe unitaire de la liaison *h*

Les paires de liaisons (*c*, *e*) et (*f*, *h*) forment une chaîne finie () de cinq motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 50).

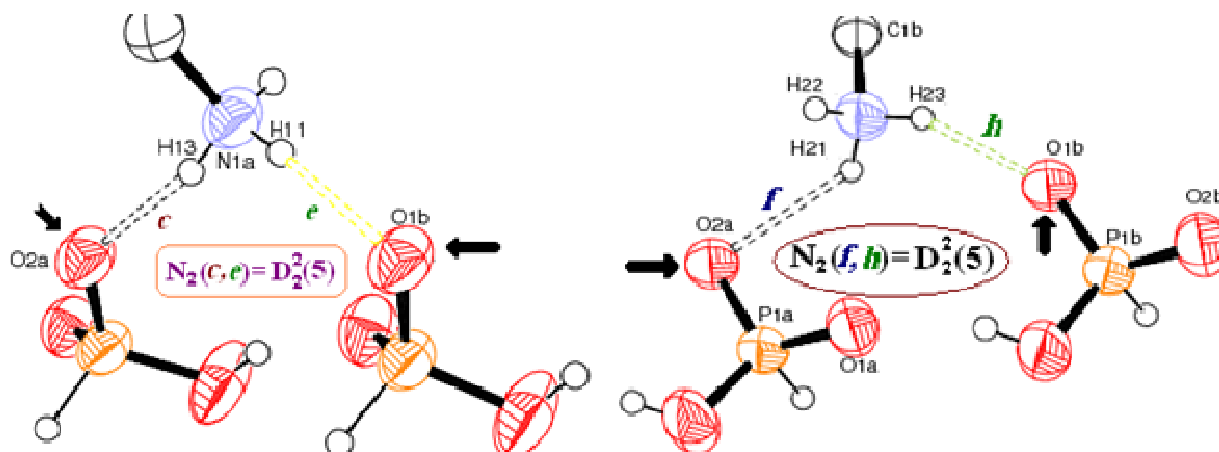


Figure 50 : Graphe binaire des paires de liaisons (*c*, *e*) et (*f*, *h*)

L'hydrogène *H12* et *H22* des groupements ammonium sont impliqués dans deux interactions intra-unité asymétrique *d* et *j* entre *O1A* et *O2B*, le graphe unitaire correspondant est $N1 = D$ (Figure 51).

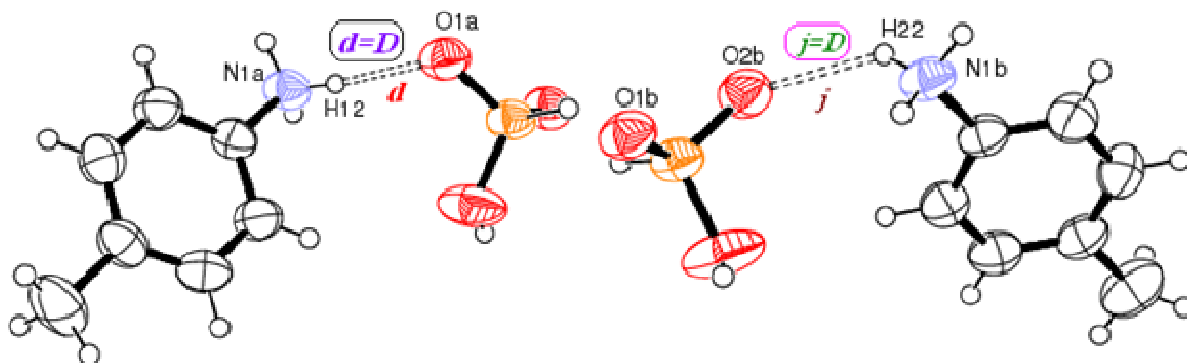


Figure 51: Graphes unitaires de liaison *d* et *j*

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires *j* et *h* conduit un cycle () de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 52).

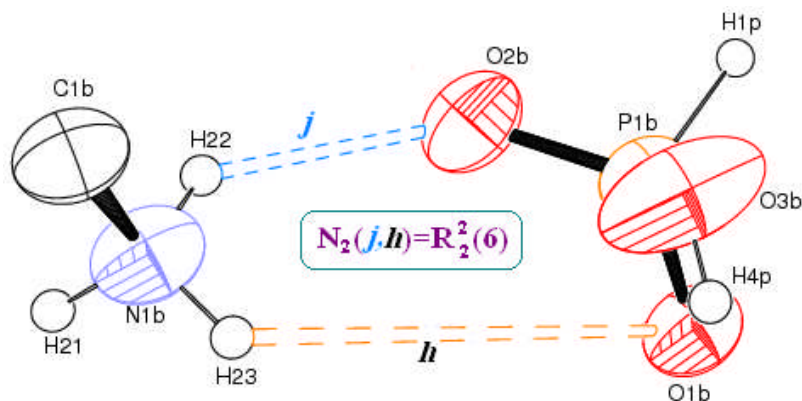
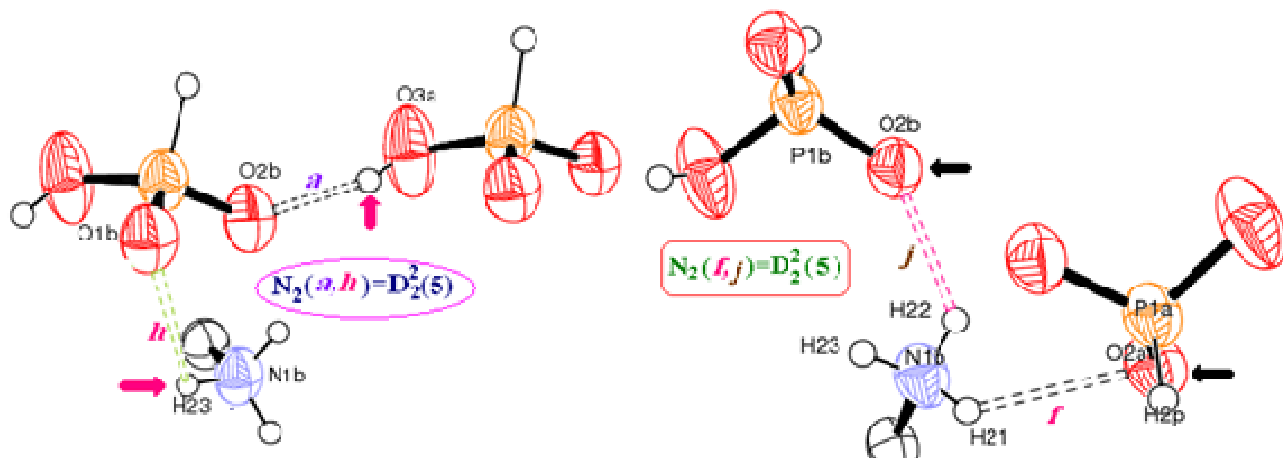


Figure 52 : Graphes unitaires de liaison *d* et *j*

La combinaison des paires de liaisons hydrogène intermoléculaire (*a, h*) et (*j, f*) conduit à une chaîne finie () de cinq motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 53).



. Figure 53:Chaines finies () des paires de liaisons (*a, h*) et (*b, h*).

La combinaison des paires de liaisons hydrogène intermoléculaires (*c, a*) et (*b, f*) conduit à une chaîne finie () de cinq motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 54).

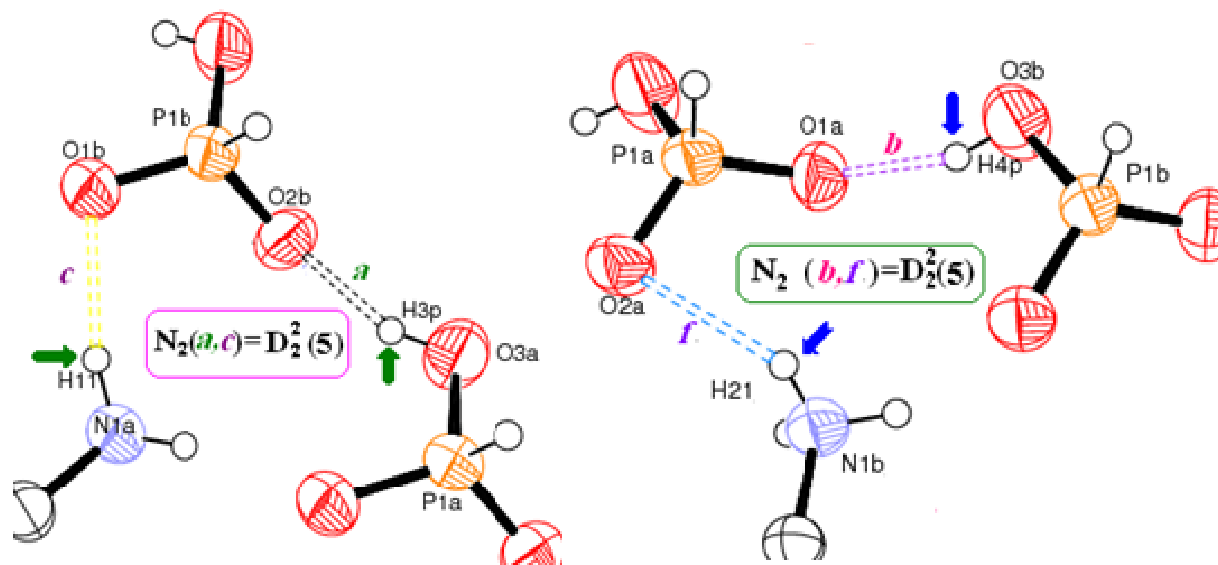


Figure 54:Chaîne finie () des liaisons (*a, c*) et (*b, f*)

La combinaison des paires de liaisons hydrogène intermoléculaire (*a, d*) et (*a, f*). conduit à une chaîne finie () de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 55).

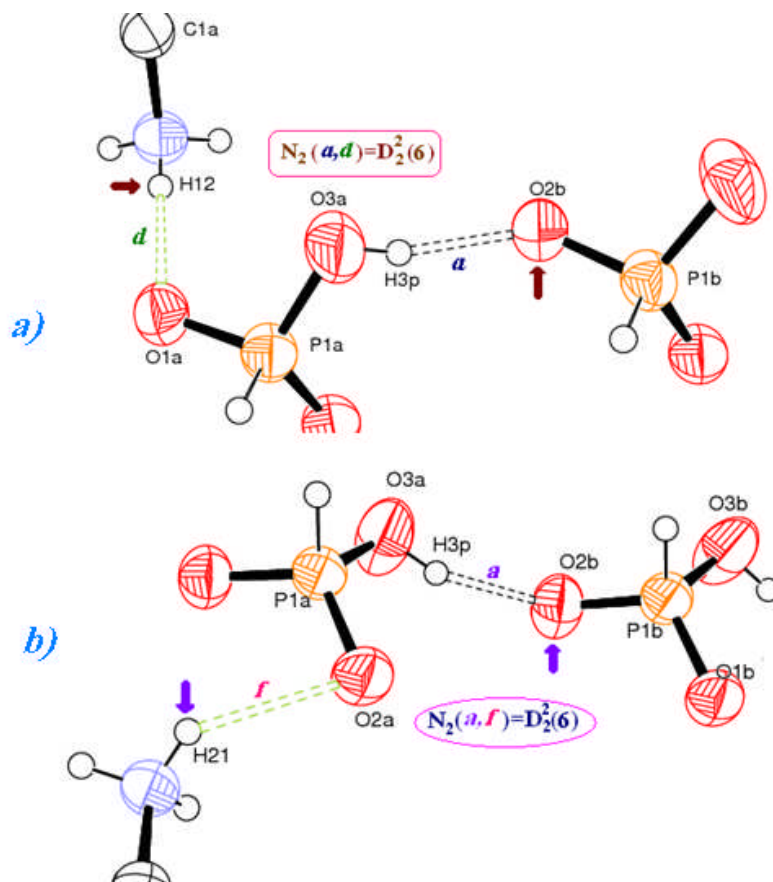


Figure 55: Chaines finies () des paires de liaisons (*a, d*) et (*a, f*).

La combinaison des paires de liaisons hydrogène intermoléculaire (*a, e*) et (*b, j*) conduit à une chaîne finie () de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 56).

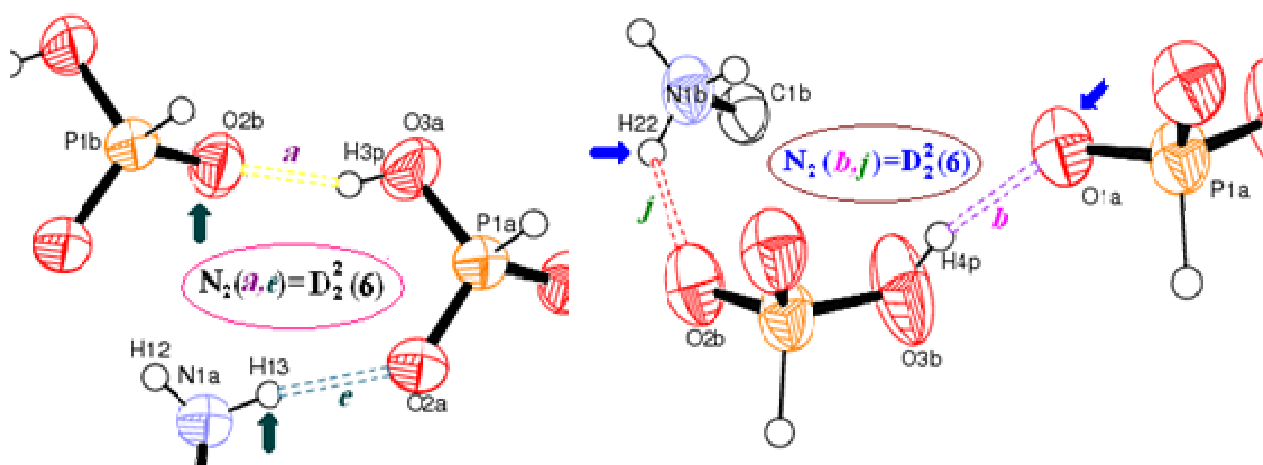


Figure 56: Chaines finies () des paires de liaisons (*a, e*) et (*b, j*).

Les combinaisons des paires de liaisons hydrogène (*a, j*) et (*b, c*) conduisent à une chaîne finie () de trois motifs, mettant en jeu deux donneurs et un accepteur (Figure 57).

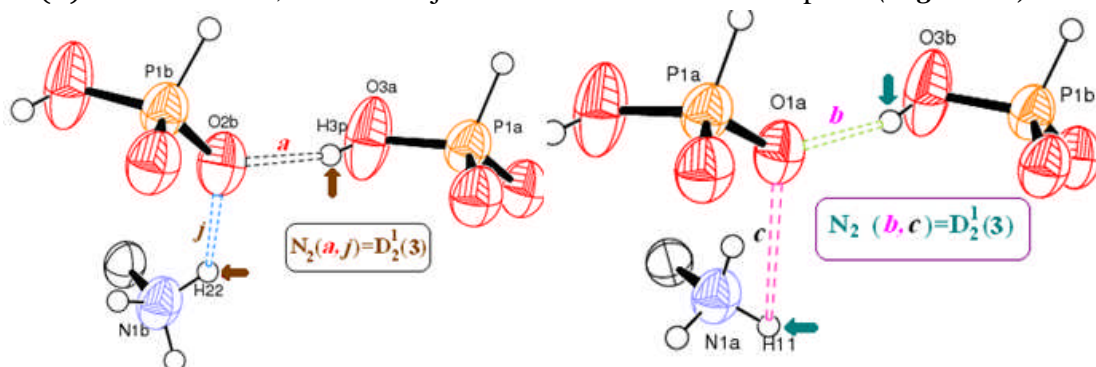


Figure 57: Chaînes finies () des paires de liaisons (*a, j*) et (*b, c*).

La combinaison des paires de liaisons hydrogène intermoléculaire (*b, d*) et (*c, h*) conduit à une chaîne finie () de trois motifs, mettant en jeu deux donneurs et un accepteur (Figure 58).

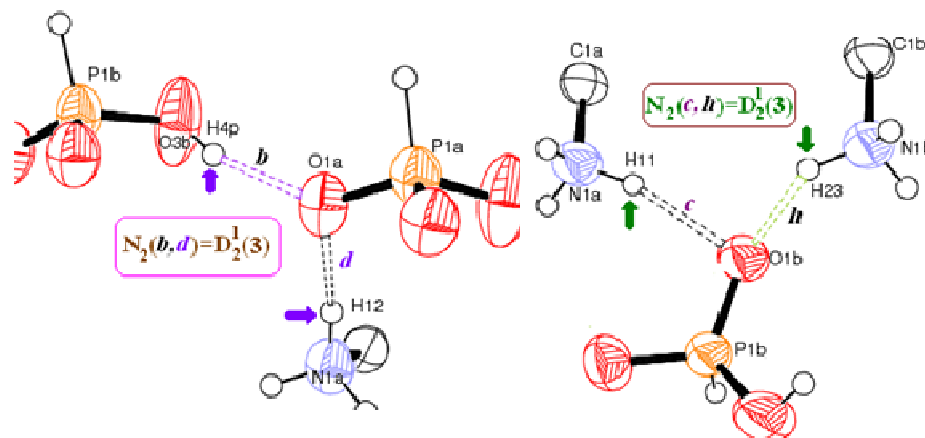


Figure 58: Chaînes finies () des paires de liaisons (*b, d*) et (*c, h*).

II-4-2-2-b- Les chaînes finies composant trois liaisons :

La combinaison des trois liaisons hydrogène *intra-unité asymétrique* *b, d* et *j* conduit à une chaîne finie () de sept motifs, mettant en jeu trois donneurs et deux accepteurs (Figure 59).

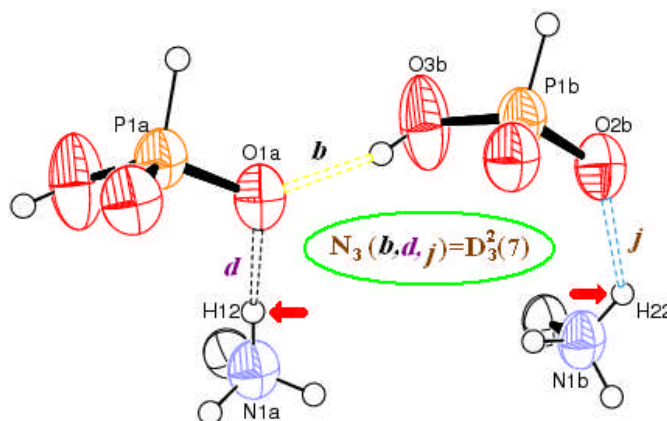


Figure 59: Chaîne finie () des liaisons *b, d* et *j*.

La combinaison des trois liaisons hydrogène intermoléculaires (*a*, *b* et *d*) et (*b*, *d* et *c*) conduit à une chaîne finie () de sept motifs, mettant en jeu trois donneurs et deux accepteurs (**Figure 60**).

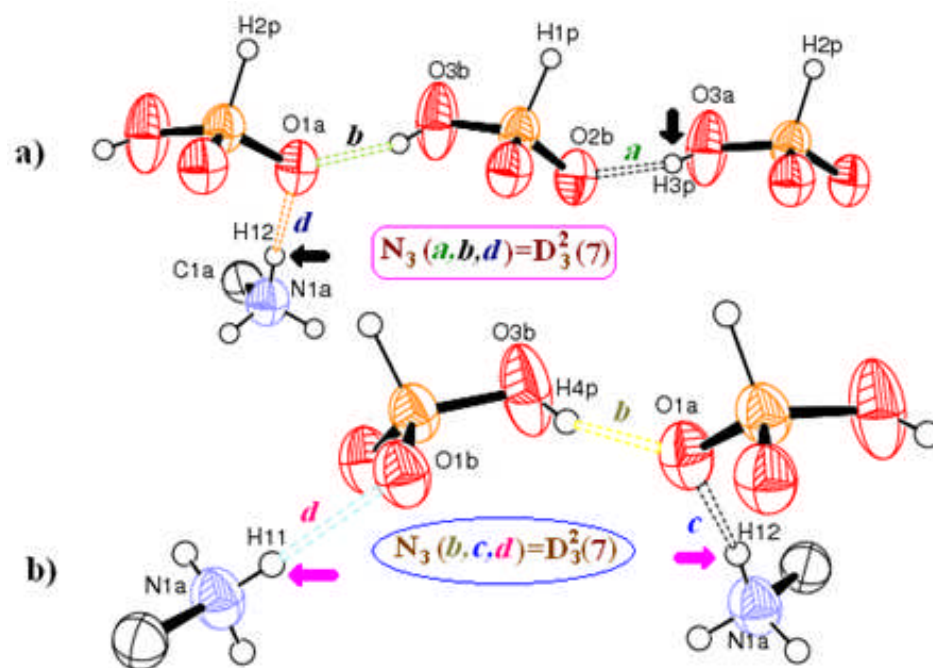


Figure 60: Chaines finies () a) \Rightarrow des liaisons *a*, *b* et *d*
b) \Rightarrow des liaisons *b*, *c* et *d*

La combinaison des trois liaisons hydrogène intermoléculaires (*c*, *d* et *f*) conduit à une chaîne finie () de huit motifs, mettant en jeu trois donneurs et trois accepteurs (**Figure 61**).

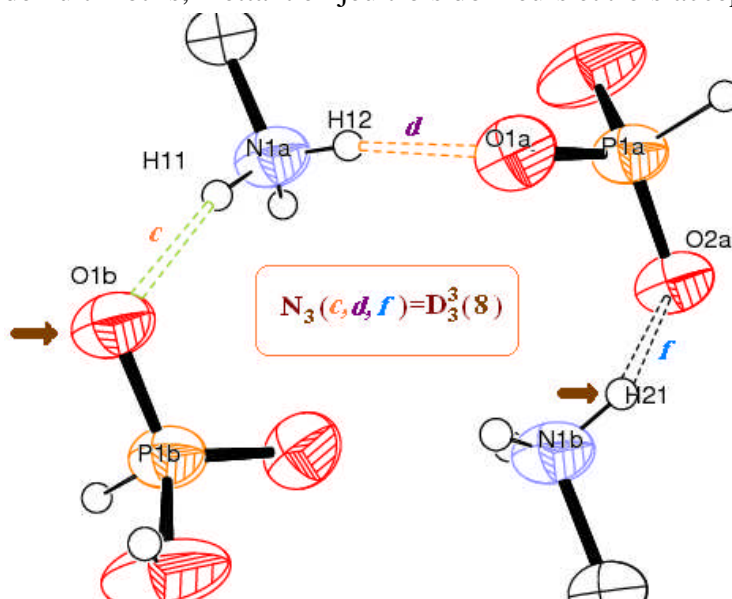


Figure 61: Chaîne finie () des liaisons *b*, *d* et *j*.

II-4-2-2-c- Les chaines infinie et finie combinaison de quatre liaisons:

La combinaison des quatre liaisons hydrogène intermoléculaires *c*, *e*, *j* et *h* conduit à une chaîne infinie () de huit motifs, mettant en jeu quatre donneurs et deux accepteurs (Figure 62).

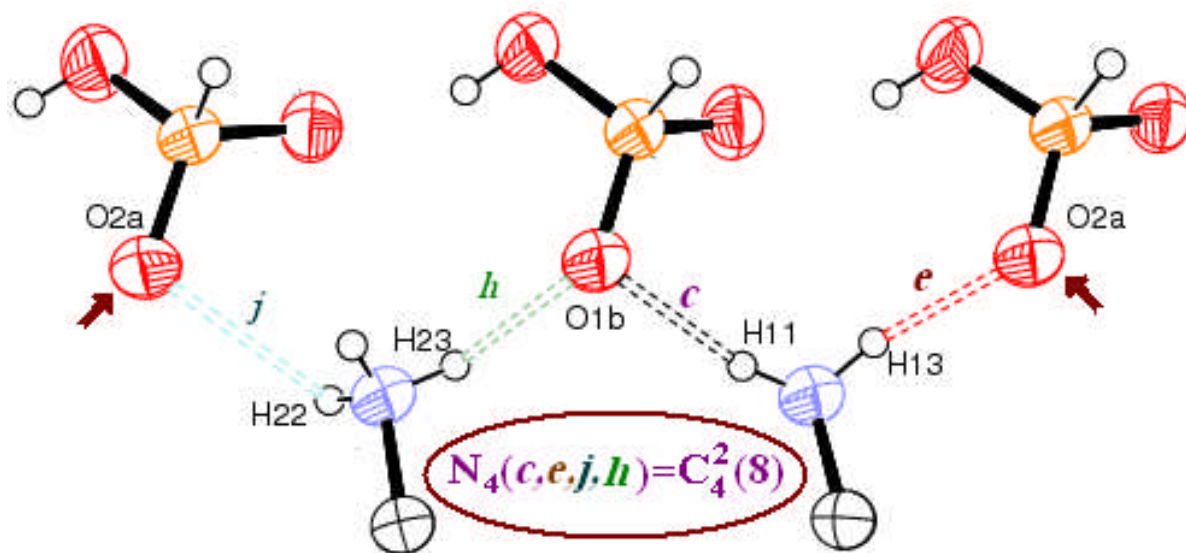


Figure 62: Chaîne infinie () des liaisons *c*, *e*, *j* et *h*.

La combinaison des quatre liaisons hydrogène intermoléculaires *c*, *e*, *f* et *h* conduit à une chaîne infinie () de huit motifs, mettant en jeu quatre donneurs et deux accepteurs (Figure 63).

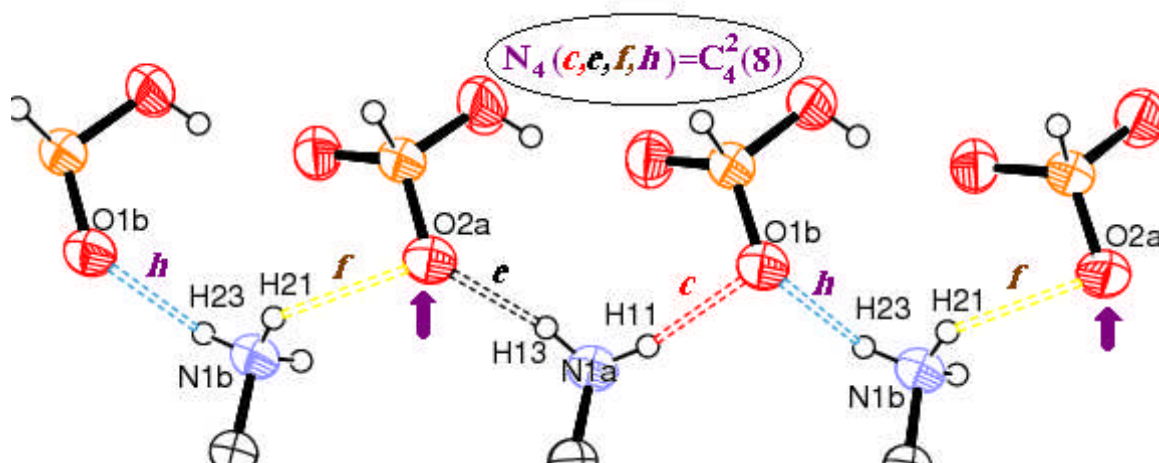


Figure 63: Chaîne infinie () des liaisons *c*, *e*, *f* et *h*.

La combinaison des quatre liaisons hydrogène intermoléculaires **b**, **c**, **d** et **g** conduit à une chaîne finie () de dix motifs, mettant en jeu quatre donneurs et trois accepteurs (Figure 64).

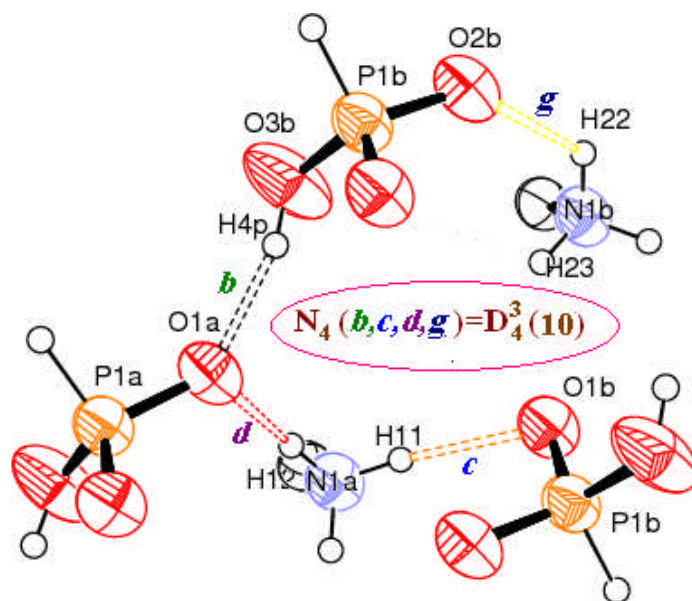


Figure 64: Chaîne finie () des liaisons **b**, **c**, **d** et **g**

II-4-2-2-d- Les cycles :

La combinaison des liaisons hydrogène (**c**, **e**, et **a**) et (**b**, **h** et **f**) forment un cycle () de dix motifs, mettant en jeu trois donneurs et trois accepteurs. (Figure 65).

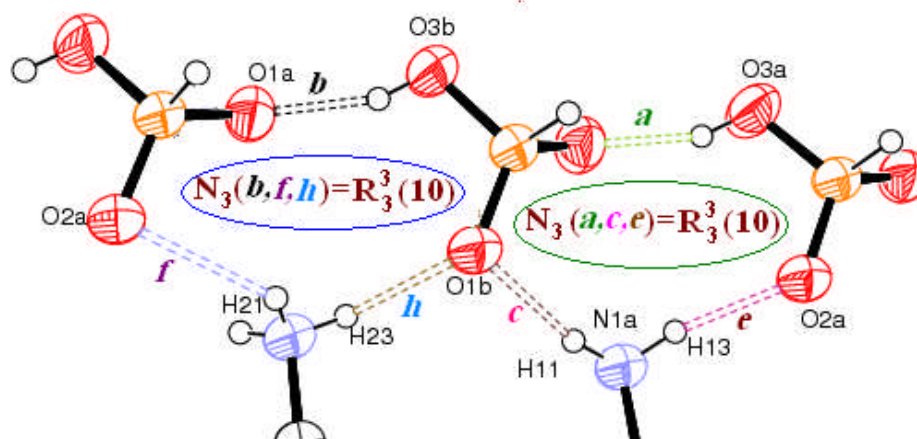


Figure 65 : Cycle () formés par la combinaison des liaisons (**a**, **c**, **e**) et (**b**, **f**, **h**).

La combinaison des liaisons hydrogène *d* et *e* (*dede*) forment un cycle () de douze motifs, mettant en jeu quatre donneurs et quatre accepteurs. (Figure 66).

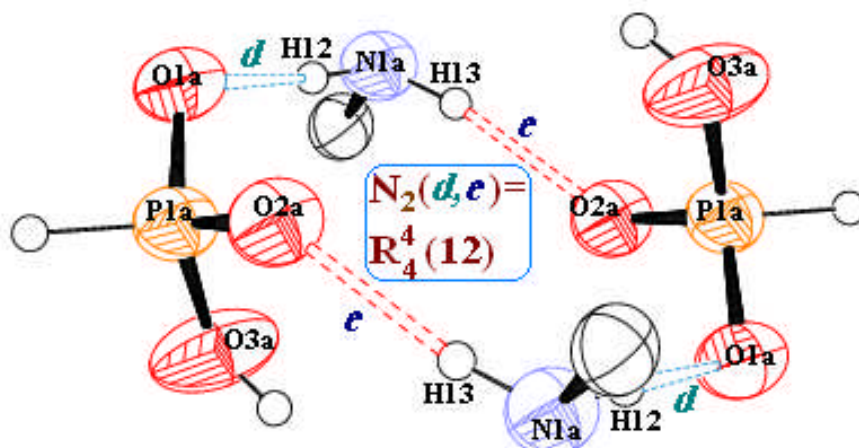


Figure 66 : Cycle () formés par les liaisons *d* et *e*.

La combinaison des liaisons hydrogène (*a, d, e, f* et *g*) et (*b, c, d, g* et *h*) forment un cycle () de douze motifs, mettant en jeu trois donneurs et cinq accepteurs. (Figure 67).

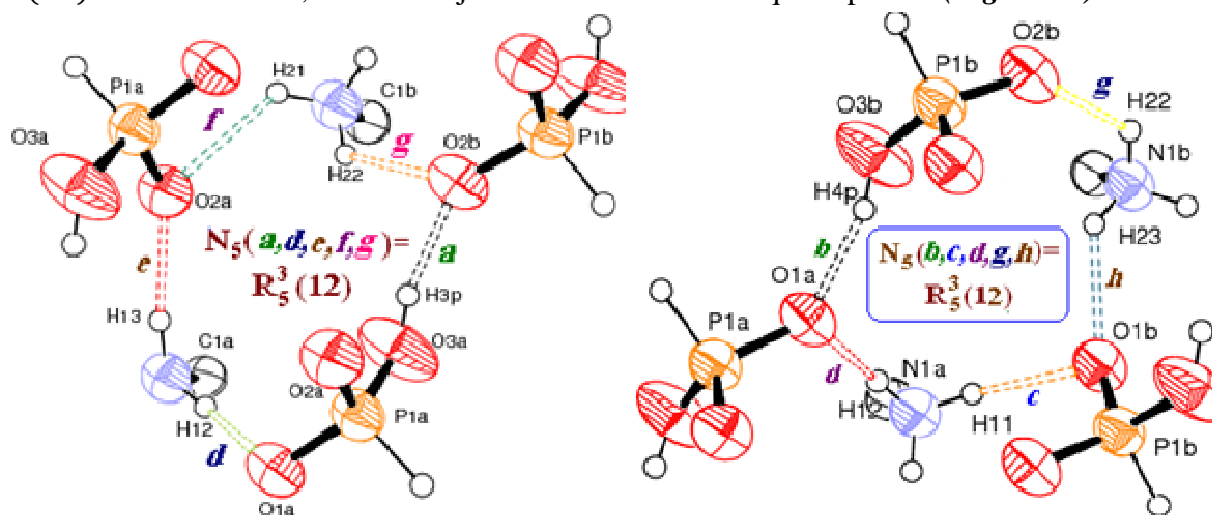


Figure 67: Cycle () formés par les liaisons (*a, d, e, f* et *g*) et (*b, c, d, g* et *h*)

La combinaison des liaisons hydrogène *a*, *c*, *d*, et *e* forment un cycle () de seize motifs, mettant en jeu cinq donneurs et quatre accepteurs. (Figure 68).

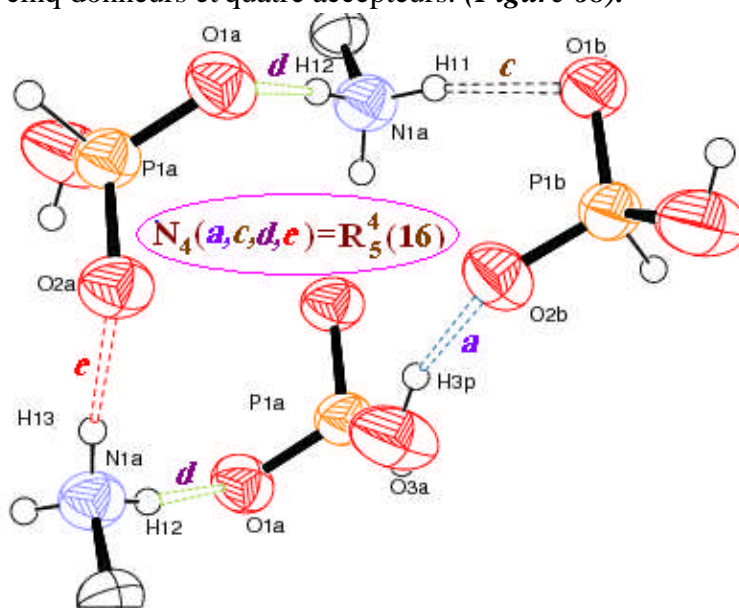


Figure 68 : Cycle () formés par les liaisons *a*, *c*, *d*, et *e*

La combinaison des liaisons hydrogène *a*, *b*, *g*, *f* et *h* forment un cycle () de vingt deux motifs, mettant en jeu sept donneurs et six accepteurs. (Figure 69).

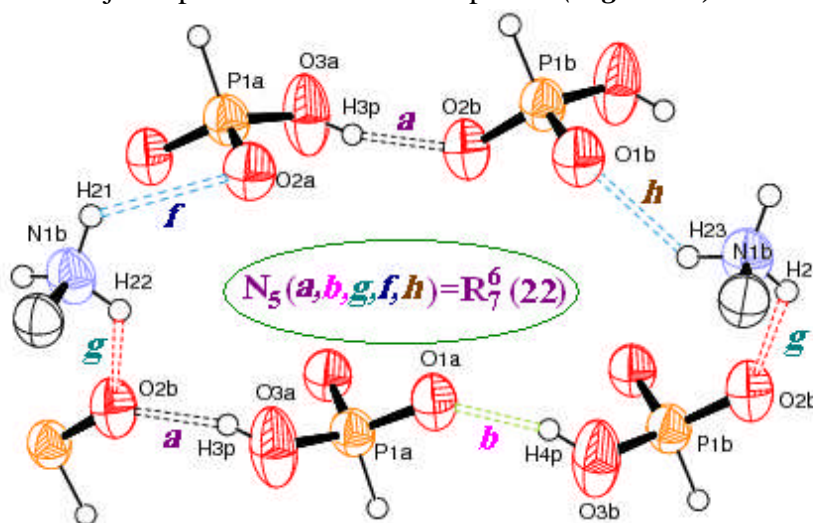


Figure 69: Cycle () formés par les liaisons *a*, *c*, *d*, et *e*

La structure du **Bis (4-méthyle anilinium hydrogènephosphite)** présente huit liaisons hydrogène, le graphe unitaire est : $N1 =$. La combinaison de toutes les liaisons, donne une infinité de graphes à plusieurs niveaux, pour ce la nous nous sommes limités à la combinaison binaire des liaisons, qui donne des chaînes finies et infinies avec des degrés variables et des cycles avec des degrés variables (Tableau 9). On utilise le terme basique pour décrire le graphe contenant le plus petit degré et le terme complexe pour décrire le graphe ayant le plus haut degré. Le graphe binaire de base de la structure étudiée est (), le graphe binaire

complexe est () et des cycles avec des degrés variables () et (). Ainsi la cohésion du cristal est assurée par un réseau tridimensionnel complexe de liaisons hydrogène

Tableau 9: Motifs unitaires et graphes binaires dans la structure étudiée

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>j</i>	<i>h</i>
<i>O3A -- H3A...O2B</i> <i>a</i>	D	()	()	()	()	()	()	()
<i>O3B -- H3B...O1A</i> <i>b</i>	()	D	()	()	()	()	()	()
<i>N1A -- H11... O1B</i> <i>c</i>	()	()	D	()	()	Pas de contact	()	()
<i>N1A -- H12... O1A</i> <i>d</i>	()	()	()	D	()	()	Pas de contact	Pas de contact
<i>N1A -- H13...O2A</i> <i>e</i>	()	()	()	()	D	()	Pas de contact	Pas de contact
<i>N1B -- H21...O2A</i> <i>f</i>	()	()	Pas de contact	()	()	D	()	()
<i>N1B -- H22... O2B</i> <i>j</i>	()	()	()	Pas de contact	Pas de contact	()	D	()
<i>N1B -- H23...O1B</i> <i>h</i>	()	()	()	Pas de contact	Pas de contact	()	()	D

II-5 : Conclusion :

La structure cristalline du composé *Bis-p*-MEANPx où hydrogènephosphite de 4-méthyle anilinium ($C_7H_{12}NO_3P$) cristallise dans le groupe d'espace *P-1* du le système triclinique, est construite à la base d'une unité asymétrique constituée de deux cations 4-méthyle anilinium ($CH_3-C_6H_4-NH_3^+$) et deux anions hydrogènephosphite ($H_2PO_3^-$).

La structure du composé *Bis-p*-MEANPx est formée de feuillets constitués par les cations organiques ($CH_3-C_6H_4-NH_3^+$) entre lesquels se situent les anions minéraux $H_2PO_3^-$. Ces ions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes et forment d'une part des chaînes infinies $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$ 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 et O-H...O.

Dans la structure les groupements anioniques $H_2PO_3^-$ forment des chaînes en zigzag qui se développent suivant la direction de l'axe *b* en alternance avec les couches des groupements organiques $CH_3-C_6H_4-NH_3^+$.

Une étude détaillée des différentes liaisons hydrogène, assurant la cohésion dans l'édifice cristallin, nous a permis de déterminer leurs graphes binaires, formés principalement par des cycles et des chaînes infinies, ainsi que les graphes d'ordre supérieurs entre plusieurs types de liaisons.

Chapitre 3:

*Etude structurale et Liaisons hydrogène
dans le composé Bis (bisulfate d'anilinium)*

I- Introduction :

L'aniline, (phénylamine ou aminobenzène) , est un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5 - NH_2$. C'est une amine primaire dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement

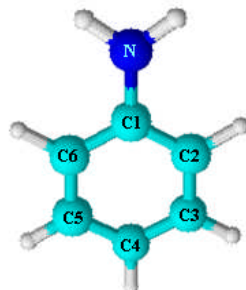


Figure 34: l'aniline

L'aniline a été isolée pour la première fois en 1826 par Otto Unverdorben par distillation de l'indigo. Celui-ci la baptisa *crystalline*. En 1834, Friedrich Runge parvint à isoler du goudron de houille une substance, qui une fois traitée par du chlorure de chaux prend une couleur bleue. Il la baptisa *kyanol* ou *cyanol*. En 1841, C. J. Fritzsche obtint une substance huileuse en traitant de l'indigo avec de la potasse, qu'il baptisa *aniline*, d'après le nom d'une plante produisant de l'indigo, *Indigofera anil*. Le mot « *anil* » est lui même issu des termes sanskrit *nīla*, bleu profond, et *nīlā* plante d'indigo. En même temps, N.N. Zinin découvrit que la réduction du nitrobenzène permet d'obtenir une base qu'il baptisa *benzidam*. Par la suite, August Wilhelm Von Hofmann étudia ces différentes substances et démontra en 1855 qu'elles sont identiques. La première utilisation d'aniline à l'échelle industrielle concerne la fabrication de la mauvéine, un colorant violet découvert en 1856 par William Henry Perkin.

L'aniline, liquide à température ambiante, est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune. L'aniline d'odeur désagréable est aisément inflammable ^[1].

I-1- Propriétés de l'aniline :

L'aniline est une base faible ; Les amines aromatiques sont généralement des bases nettement plus faibles que les amines aliphatiques. En effet, le doublet porté par l'atome d'azote est en partie délocalisé (mésomérie), ce qui n'est plus le cas sous la forme protonée (forme acide) où le doublet est localisé sur la liaison *N-H*. La forme basique est donc plus stabilisée par mésomérie que la forme acide, d'où une constante d'acidité abaissée. Elle réagit avec les acides forts en formant des sels contenant l'ion anilinium ($C_6H_5-NH_3^+$). Elle réagit également avec les halogénures d'acyle (comme par exemple le chlorure d'éthanoyle CH_3COCl) en formant des amides. Les amides formés à partir de l'aniline sont parfois nommés anilides : $CH_3-CO-NH-C_6H_5$, l'*acétanilide*.

L'aniline réagit avec les iodures d'alkyle en formant des amines secondaires ou tertiaires. Oxydation : En solution basique, l'aniline réagit pour former de l'azobenzène. L'acide chromique permet de la transformer en quinone. Elle réagit avec les ions chlorates en présence de sels métalliques (notamment de vanadium) en formant du noir d'aniline. Elle réagit avec l'acide

^[1] Weiss G.- hazardous chemicals data book, 2^e éd. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1986, p.123

chlorhydrique et le chlorate de potassium en formant du chloranile. L'oxydation par le permanganate de potassium produit du nitrobenzène en milieu neutre, de l'azobenzène, de l'ammoniaque et de l'acide oxalique en milieu basique, et du *noir d'aniline* en milieu acide. Elle réagit avec l'acide hypochloreux en formant du para-amino phénol et du para-amino diphénylamine.

Tout comme le benzène ou le phénol, l'aniline est réactive par substitution électrophile aromatique. Par exemple, elle peut subir une sulfonation pour former de l'acide sulfonique, qui peut être transformé en sulfonamides (médicaments très utilisés au début du XX^e siècle comme antiseptique).

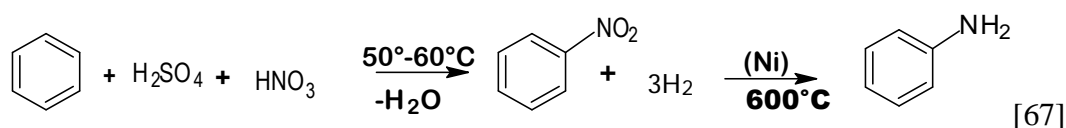
L'aniline réagit avec l'acide nitreux en formant des sels de diazonium. Par leur intermédiaire, le groupement $-NH_3^+$ peut être transformé de manière simple en groupement $-OH$, $-CN$ ou halogénure.

L'aniline est une matière première utilisée en synthèse organique pour la fabrication industrielle de nombreux produits ^[1-2]:

- Isocyanates, intermédiaires de synthèse des polyuréthanes (industrie des polymères)
- Antioxydants et accélérateurs de vulcanisation (industrie du caoutchouc) Matière colorante.
- Produits phytosanitaires, pharmaceutiques ou de chimie fine (hydroquinones).

1-2- Fabrication de l'aniline :

L'aniline peut être fabriquée à partir du benzène en deux étapes. Au cours de la première étape, le benzène subit l'acide nitreux et l'acide sulfurique comme catalyseur pour former du nitrobenzène. Au cours de la seconde étape, le nitrobenzène est réduit pour former l'aniline.



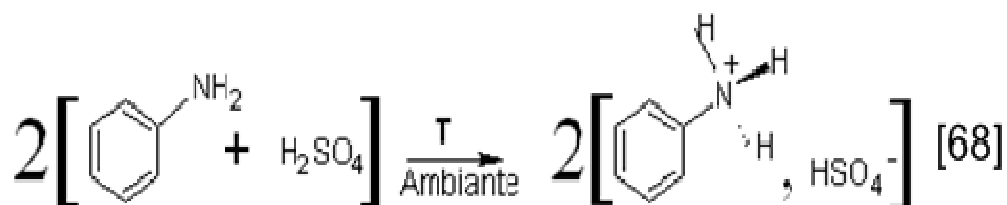
^[1] *Aniline- Notice technique et fiche de données de sécurité. Paris, Compagnie française BASF, 1985, 1988*

^[2] *Encyclopedia of occupational health and safety, 3^e éd., vol. 1 Genève, BIT, 1983, pp. 153-155.*

II- Partie Expérimentale :

II-1- Synthèse de composé Bis (bisulfate d'anilinium) :

A une quantité d'aniline préalablement dissoute dans de l'eau distillée sous agitation pendant 5 minutes, est rajoutée de l'acide sulfurique (1M) avec une stœchiométrie 1/1.



La solution est laissée sous agitation pendant 20 minutes à température ambiante. L'évaporation lente conduit, quelques jours après, à de beaux cristaux prismatiques incolores, du Bis (bisulfate d'anilinium) [Bis-ANBS] (Figure 35).

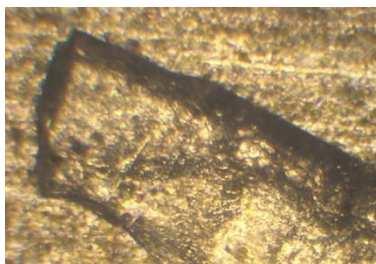


Figure 35 : Monocristaux du composé Bis-ANBS.

II-2-Protonation du cation organique :

L'aniline est une base faible avec un seul site de protonation, elle réagit avec les acides forts (acide sulfurique, acide phosphoreux et acide nitrique) en formant des sels contenant l'ion anilinium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$) (Figure 36).

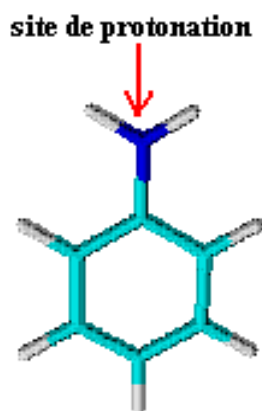


Figure 36 : Site de protonation de l'aniline

III- Etude cristallographique

III-1- Conditions d'enregistrement des intensités :

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal incolore et de dimension (0.2 x 0.15 x 0.1) mm a été réalisé à température ambiante sur un diffractomètre Mach3 automatique à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (**Figure 37**), utilisant la radiation K_{α} de Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 2.65° à 29.99°



Figure 37 : Diffractomètre Kappa CCD.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10: Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
$C_6H_8N^+, HSO_4^-$	Z=8
$M_r=191.20$	$D_x=1.52 \text{ g cm}^{-3}$
Orthorhombique	Radiation K_{α} du Mo
$Pc2_1b$	$\lambda=0.71073 \text{ \AA}$
$a= 9.0890(3)$	Paramètres de maille à partir de
$b= 12.8770(3)$	3108 réflexions
$c = 14.3200(3)$	$\theta = 2.65^{\circ} - 29.99^{\circ}$
	$\mu= 0.361 \text{ mm}^{-1}$
$V= 1676.00(1)$	$T= 293(2)$
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre Kappa CCD	$R_{int} = 0.049$
Mode de balayage $\omega - \theta$	$h = -9 \rightarrow 12$
16963 réflexions mesurées	$k = -18 \rightarrow 16$
3108 réflexions indépendantes	$l = -19 \rightarrow 17$

III-2- Résolution et Affinement de la structure :

La résolution structurale et les calculs d'affinement, du composé **Bis-ANBS** ($C_6H_9NSO_4$), ont été effectués en réalisant le traitement des données de diffraction à l'aide des différents programmes disponibles dans le package WinGX. ^[1-2]

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes, dans le système orthorhombique, à l'aide du programme SIR2004 ^[3].

Tous les atomes d'hydrogène (cycle aromatique, bisulfate et groupements ammonium) ont été localisés sur des cartes de Fourier différence tridimensionnelles, et affinés en fixant les distances C-H et N-H à 0.96 Å et 0.89 Å, respectivement avec un facteur thermique isotrope U_{iso} [$U_{iso} (H) = 1.2 U_{eq} (C)$ et $U_{iso} (H) = 1.5 U_{eq} (N, O)$].

Après avoir effectué plusieurs cycles d'affinement utilisant les facteurs d'agitation thermique anisotropes, des atomes non hydrogène, en utilisant les intensités satisfaisant à la relation $I > 2\sigma (I)$, le facteur de reliabilité se stabilise vers 8.26 % pour 3108 réflexions indépendantes. À la fin des affinements, une synthèse de Fourier différence ne montre aucun pic résiduel significatif ($\Delta_{max} = 0.364 \text{ e}/\text{Å}^3$). Les principaux résultats de l'affinement par la méthode des moindres carrés sont consignés dans **le Tableau 11**.

Tableau 11: Affinement de la structure.

Affinement en F^2	$w = 1 / [\sigma^2 (F_0^2) + (0.1021P)^2 + 0.1682P]$
$R = 0.0826$	où $P = (F_0^2 + 2 F_c^2) / 3$
$wR = 0.1445$	$(\Delta / \sigma)_{max} < 0.0540$
$S = 0.890$	$\Delta_{max} = 0.364 \text{ e}/\text{Å}^3$
$\Delta_{min} = -0.479 \text{ e}/\text{Å}^3$	

Les coordonnées des différents atomes sont représentées dans **le Tableau 2. Annexe 2**.

Le Tableau 1 annexe 2 contient les facteurs thermiques anisotropes des atomes du **Bis-ANBS**.

^[1] Farrujia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.

^[2] Farrujia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838. *Cryst.* 26, 343-350.

^[3] Altomare, A., Casciarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993). *J. Appl.*

III-3- Description de la structure :

L'unité asymétrique du composé hybride **Bis-ANBS**, est constituée de deux anions bisulfate HSO_4^- et deux cations organiques, l'anilinium ($\text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_3^+$), (**Figure 38**).

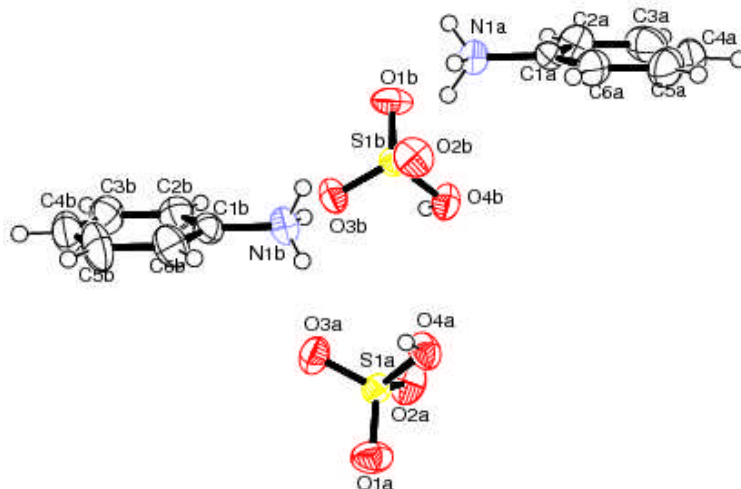


Figure 38 : L'unité asymétrique du composé Bis-ANBS

L'empilement cristallin du composé se présente comme une alternance de plans cationiques et de plans anioniques. (**Figure 39**).

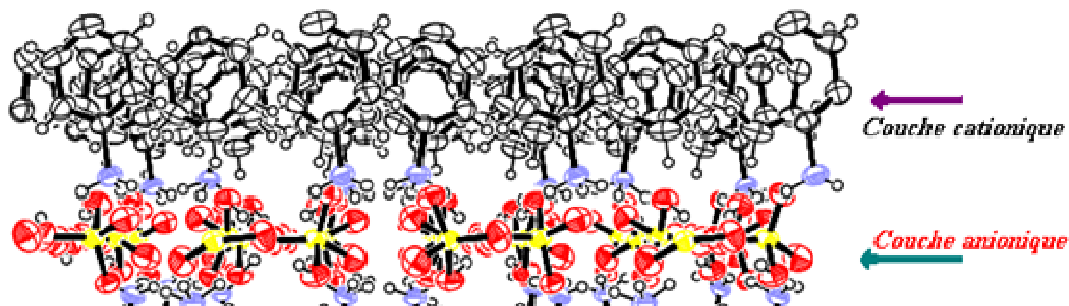


Figure 39 : Couches anioniques et couches cationiques

Ces plans se développant suivant l'axe c sont générés par l'assemblage de cations anilinium, et d'anions bisulfate. Chaque plan de cations est formé de doubles chaînes à $a = 0$ et $a = 1$ se développant le long de l'axe c . Chaque plan d'anions est constitué de bisulfates à $a = 1/2$ (**Figure 40**).

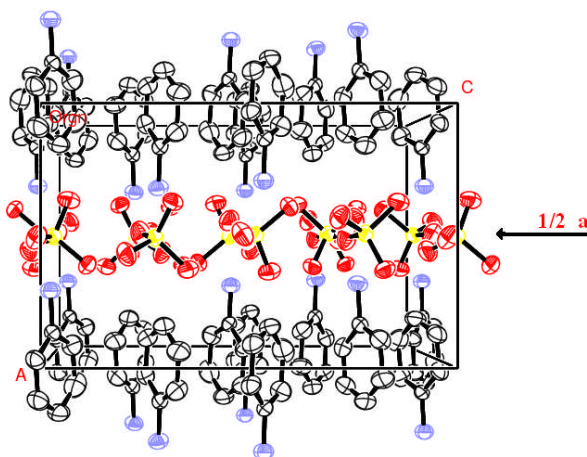


Figure 40: Empilement cristallin de la structure suivant la direction *c*.

La figure 41, représente la projection de la structure suivant l'axe *c*. L'empilement montre que ces plans sont constitués par les cations organiques $C_6H_8N^+$ entre lesquels se situent les anions minéraux bisulfate HSO_4^- . Ces anions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes et forment ainsi des chaînes infinies $[(HSO_4)_n]^{-n}$ dans la direction de l'axe *b*. La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène modéré de type $N-H...O$ et de liaisons hydrogène faible $C-H...O$.

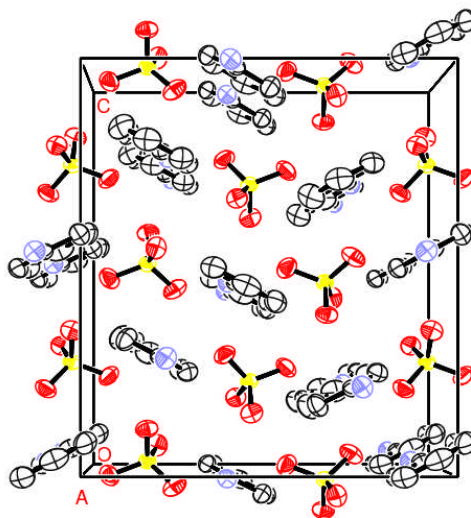
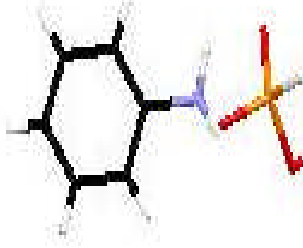



Figure 41: Projection de la structure suivant l'axe *a*

Une étude comparative des distances et angles de liaison du composé étudié avec des structures et anilinium hydrogènephosphite ^[1] ne révèle pas de différences (Tableau 12).

^[1]- Matos Beja, A., Ramos Silva, M., Martin-Gil, J., Acta Cryst., (2000) C 56 o1132-o1135.

Tableau 12 : Comparaison des distances (Å) et angles (°) de liaisons du cation organique Anilinium : Présent travail (Bis-ANBS) et anilinium hydrogèphosphate (An-hy-ph).

			
<i>An-hy-ph</i>		<i>Bis-ANBS</i>	
Distance (Å)		Cation B	Cation A
C1-C2	1.370	1.363(5)	1.378(5)
C2-C3	1.384	1.374(5)	1.384 (5)
C3-C4	1.372	1.373(7)	1.380 (6)
C4-C5	1.372	1.381(7)	1.374(7)
C5-C6	1.382	1.377(6)	1.380(5)
C6-C1	1.372	1.384(5)	1.375(5)
C1-N1	1.459	1.462(5)	1.456(4)
Angle (°)			
C6-C1-C2	121.07	121.5(3)	121.2(3)
C1-C2-C3	118.90	119.4(3)	118.8(3)
C2-C3-C4	120.64	120.5(4)	120.3(3)
C3-C4-C5	119.78	119.5(4)	120.3(4)
C4-C5-C6	120.12	120.7(4)	119.7(4)
C5-C6-C1	119.49	118.4 (4)	119.7(3)
Moye. C-C-C	120°	120°	120°

III-3-1- L'anion bisulfate HSO_4^- :

➤ On observe deux types de liaisons S-O (*Figure 42.a* et le *tableau 13*):

- 1) Une liaison longue avec l'oxygène (O4Aet O4B) non terminal de l'anion : [S1A-O4A = 1.553(2) Å, S1B-O4B = 1.552(2) Å];
- 2) Trois liaisons courtes avec les oxygènes terminaux (O1A, O2A, O3A, O1B, O2B et O3B) variant de :
L'anion A : 1.437(3) à 1.463(4) Å.
L'anion B : 1.432(2) à 1.451(4) Å.

➤ On observe deux types d'angles de liaisons O-S-O (*Figure 42.b* et *tableau 13*):

- 1) trois angles relativement faibles formés par l'atome d'oxygène non terminal et les oxygènes terminaux :
L'anion A: $\langle \text{O-S-O} \rangle = 105.33(15)^\circ$
L'anion B: $\langle \text{O-S-O} \rangle = 105.95(15)^\circ$
- 2) trois angles formés par les atomes d'oxygène terminaux :

L'anion A: $\langle \text{O-S-O} \rangle = 113.3(11)^\circ$

L'anion B: $\langle \text{O-S-O} \rangle = 112.74(11)^\circ$

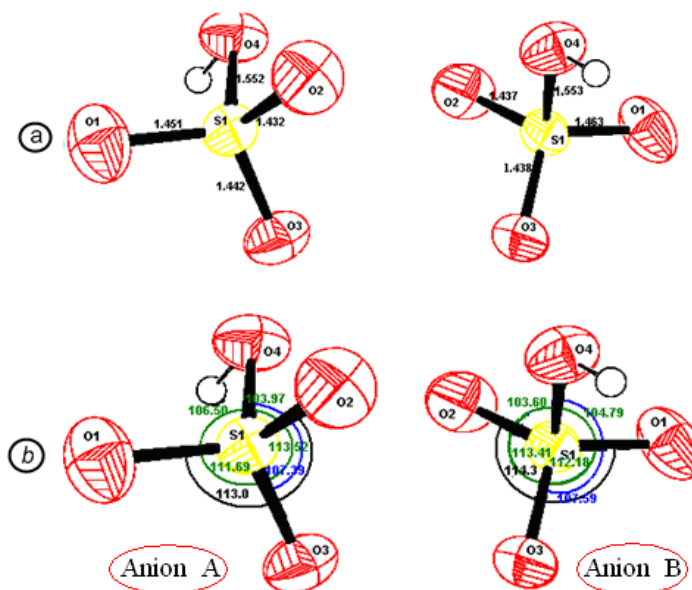


Figure 42 : a) Distances interatomiques de deux anions bisulfates
b) Angle de liaisons dans les deux anions bisulfates

Tableau 13: Angles ($^\circ$) et longueurs de liaison (Å) dans les tétraèdres HSO_4^-

S1 [A.B]	O1 [A.B]	O2 [A.B]	O3 [A.B]	O4 [A.B]
O1 [A.B]	1.463(4) 1.451(4)			
O2 [A.B]	114.3(2) 113.0(2)	1.437(3) 1.432(2)		
O3 [A.B]	112.18(16) 111.69(15)	113.41(17) 113.52(17)	1.439(2) 1.442(2)	
O4 [A.B]	104.79(17) 106.50(18)	103.60(15) 103.97(14)	107.59(13) 107.39(13)	1.553(2) 1.552(2)

- Les quatre distances S-O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.
- Les six angles O-S-O sont au-dessous de la diagonale.

Les caractéristiques géométriques (Tableau 8), des anions HSO_4^- , sont en parfait accord avec celles observées pour le même anion étudié avec d'autres types de cations: la Thiaminium bis (bisulfate) monohydrate ^[1], le 3 α , 6 α -Diphenylglycoluril hydrogen sulfate ^[2],

^[1] -Athimoolam, S. & Rajaram, R. K. (2006). Thiaminium bis(bisulfate) monohydrate. Acta Cryst. E62, o410-o413.

^[2] -Huo, F. -J., Yin, C. -X. & Yang, P. (2005). An oxonium hydrogen sulfate of 3 α ,6 α -diphenylglycoluril. Acta Cryst. C61, o500-o502.

l'adéniniumbisulfate hémisulfate ^[1], la cytosinium bisulfate ; le m-carboxyphenylammonium bisulfate ^[2] et le Tri (L-isoleucinium) sulfate bisulfate ^[3].

Les entités anioniques qui se développent parallèlement à l'axe *a*, se déploient en *zig-zag* (générées par l'axe hélicoïdale 2₁ // à l'axe *c*). Pour générer des chaînes anioniques infinies, de formule $[(HSO_4)_n]^{n-}$, via des liaisons hydrogène inter anions de type *O-H...O* (Figure 43).

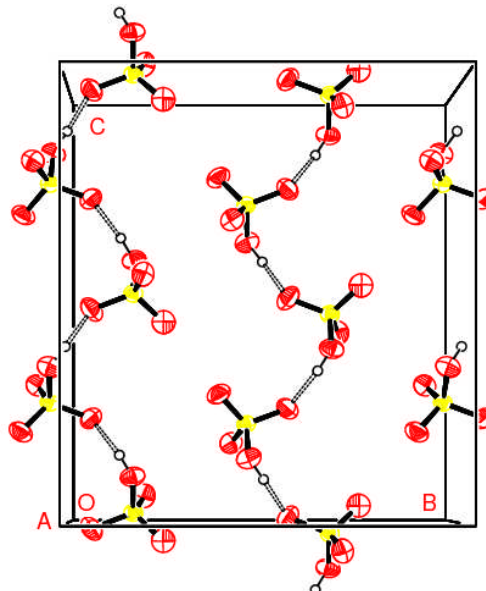


Figure 43 : Projection des anions suivant l'axe *a*

Les couches anioniques qui se développent parallèlement à l'axe *c*, sont situées au centre de plans (*ac*), à $a = 1/2$. On remarque aussi que ces anions minéraux se regroupent par paires s'générées par le plan de glissement de type (a) perpendiculaire à l'axe *b* (Figure 44).

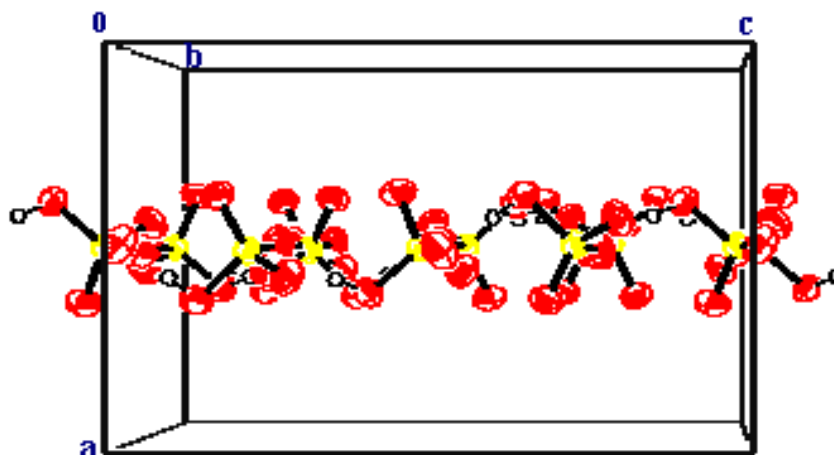


Figure 44 : Projection des anions suivant l'axe *c*.

^[1]Cherouana, A. (2004). *Synthèse et Etude Structurale par Diffraction des Rayons X de Nouveaux Composés Riches en Liaisons Hydrogène Ayant un Intérêt Biologique*. Thèse de Doctorat. Université de Constantine. pp. 71-92.

^[2]Cherouana, A., Bendjeddou, L. & Benali-Cherif, N. (2003). *Hydrogen bonding in m-carboxyphenylammonium bisulfate*. Acta Cryst. E59, o1790-o1792.

^[3]Sridhar, B., Srinivasan, N. & Rajaram, R. K. (2001). *Tri(L-isoleucinium) sulfate bisulfate*. Acta Cryst. E57, o558-o560.

III-3-2- Le cation anilinium $C_6H_5NH_3^+$:

Ils sont situés entre les chaînes anioniques formées par les groupements HSO_4^- , ces cations se présentent sous forme de chaînes carbonées prolongées suivant la direction de l'axe c . (Figure.45).

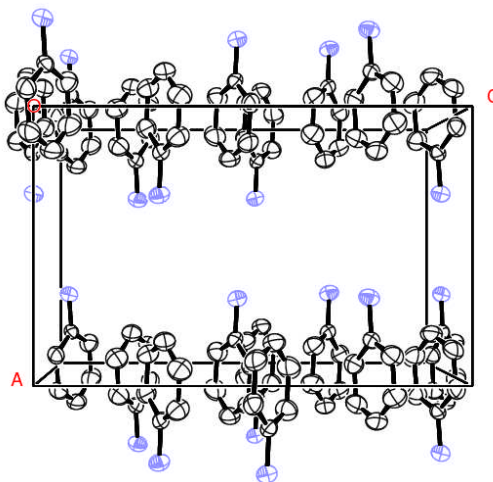


Figure 45 : Projection des cations sur le plan (ab)

Les couches cationiques se développent parallèlement à l'axe b et Les deux cycles A et B sont parallèles (Figure 46).

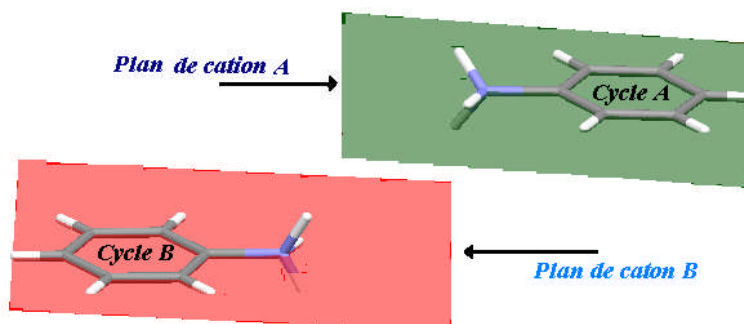


Figure 46 : Projection des deux cations

Les cycles aromatiques sont caractérisés par des longueurs de liaisons $C-C$ observées entre les deux cations variant de $1,375(3) \text{ \AA}$ à $1,384(2) \text{ \AA}$ pour le cation A et entre $1,363(5) \text{ \AA}$ et $1,384(4) \text{ \AA}$ pour le cation B avec une distance moyenne $\langle C-C \rangle = 1,3785(5) \text{ \AA}$ dans le cation A et $\langle C-C \rangle = 1,375(5) \text{ \AA}$ dans le cation B , comparables avec celles relatives au composé anilinium nitrate^[1] ($1,375 \text{ \AA}$).

La longueur de liaison $C-NH_3^+$ est de $1,456(4) \text{ \AA}$ pour le cation A et de $1,462(5) \text{ \AA}$ pour le cation B . Elle est comparable à celles observées dans l'anilinium hydrogènephosphite et dans le composé anilinium nitrate

^[1] Melanie, Radmeyer, Acta Cryst (2004) E60 0958-0960

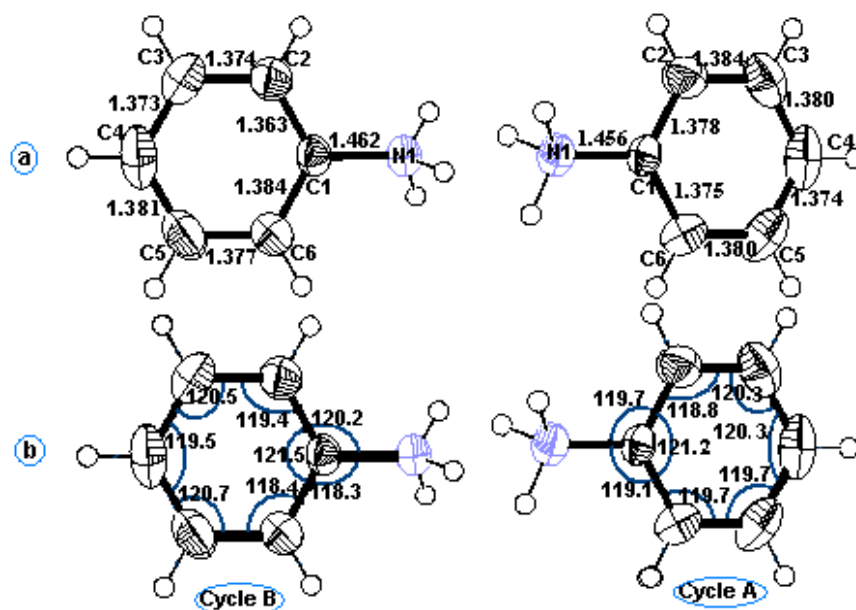


Figure 47 : **a** → Distances interatomiques dans les deux cations
b → Angles de liaison dans les cations organiques.

Les angles de liaisons C-C-C varient de 118,8 (3) ° à 121,2 (11) ° dans le cation A et de 118.4(3) ° à 121.5(3) ° dans le cation B. les valeurs moyennes des angles dans les deux cycles sont 120°. Le groupement ammonium constitue un tétraèdre distordu avec des angles de liaisons variant de 93,00(21) ° à 111,00(28) ° dans le cation A et de 91.00(26) ° à 114.00(24) ° dans le cation B. Le **Tableau 8** indique les principales distances interatomiques et angles de liaisons dans le cation organique $C_6H_5-NH_3^+$. Les distances et angles autour du cation organique sont en parfait accord avec celles observées dans des structures similaires à base du même cation: Anilinium nitrate, anilinium hydrogèphosphate et anilinium hydrogèoxalate monohydrate ^[1].

Tableau 14: les distances interatomiques et les angles dans les deux cations de Bis-ANBS

Atome 1	Atome 2	Distance (Å°)		Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	
		Cation A	Cation B				Cation A	Cation B
C1	C2	1.378(5)	1.363(5)	C1	C2	C3	118.8(3)	119.4(3)
C2	C3	1.384(6)	1.374(5)	C2	C3	C4	120.2(3)	120.5(4)
C3	C4	1.380(6)	1.373(6)	C3	C4	C5	120,3(4)	119.5(4)
C4	C5	1.374(7)	1.381(6)	C4	C5	C6	119.7(4)	120.7(4)
C5	C6	1.380(5)	1.377(5)	C5	C6	C1	119.7(3)	118.4 (4)
C6	C1	1.375(5)	1.384(5)	C6	C1	C2	121.2(3)	121.5(3)
C1	N1	1.456(4)	1.462 (4)	C2	C1	N1	120.2(3)	119.7(3)
				C6	C1	N1	118.3(3)	119.1(3)
Moyenne C-C		1.3785(6)	1.375 (5)	Moyenne C-C-C			119,98(3)	120 (3)

^[1] Matos Beja, A., Ramos Silva, M., Martin-Gil, J. *Acta Cryst.*, (2000) **C 56** o1132-o1135

III-4- Liaisons hydrogène dans le Bis-ANBS :

Des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène, formés à partir des groupements ammonium et de bisulfate sont observés dans le composé hybride étudié.

Les liaisons hydrogène caractéristiques de ce composé sont reportées dans le **Tableau 15**.

Tableau 15 : Liaisons hydrogène dans le composé Bis-ANBS (Å, °).

D-H...A	D-H	D...A	H...A	D-H...A
N1B-H3'N...O3B ⁽ⁱ⁾	0.800 (3)	2.885 (4)	2.100 (2)	167.00 (20)
N1B-H3'N...O2B ⁽ⁱ⁾	0.800 (3)	3.116 (4)	2.530(2)	131.00 (19)
N1A-H2N...O2B ⁽ⁱ⁾	0.970 (2)	2.830 (3)	1.880 (2)	164.00 (14)
N1A-H1N...O2A ⁽ⁱⁱ⁾	1.000 (3)	3.072 (4)	2.460 (3)	119.00 (16)
N1B-H2'N...O2A ⁽ⁱⁱ⁾	0.950 (2)	2.821 (3)	1.900(2)	164.00 (16)
N1A-H1N...O3A ⁽ⁱⁱ⁾	1.000 (3)	2.919 (4)	1.940 (2)	168.00 (17)
N1B-H1'N...O1B ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.900 (3)	2.815 (4)	1.930 (4)	171.00 (19)
O4A-H1O...O1B ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.880 (2)	2.603 (5)	1.730 (4)	171.00 (16)
N1A-H3N...O1A ^(iv)	0.950(3)	2.866 (5)	1.920 (4)	174.00 (19)
O4B-H1'O...O1A ^(v)	0.970 (2)	2.633 (5)	1.660 (4)	176.00(19)

Les coordonnées asymétriques : (i) x, y, z . (ii) $-x+1, y, z+1/2$. (iii) $x, y-1/2, -z+1/2$. (iv) $x, y+1/2, -z+1/2$. (v) $-x+1, y+1/2, -z$.

L'arrangement structural du composé **Bis-ANBS** est caractérisé par deux types de liaisons hydrogène modérées $N-H...O$ et $O-H...O$, entre les anions et les cations, assurées par quatre donneurs et six accepteurs. Deux interactions fortes de type $O-H...O$ et huit interactions intermoléculaires modérées de type $N-H...O$ sont formées à partir de six cations anilinium et sept anions de bisulfate. La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont renforcées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes de type $C-H...O$ faisant interagir les deux entités anioniques et cationiques (**Figure 48**).

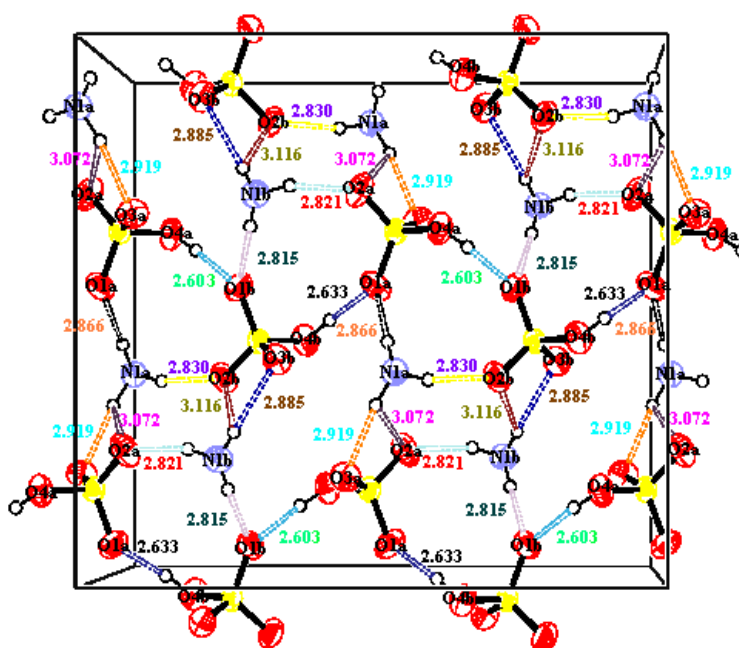


Figure 48 : Réseau de liaisons hydrogène dans le Bis-ANBS.

Les interactions entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par des liaisons hydrogènes intra-unité asymétrique de type $N-H...O$. Ces trois interactions sont observées entre les deux cations **A**, **B** et l'anion **B** (Figure 49).

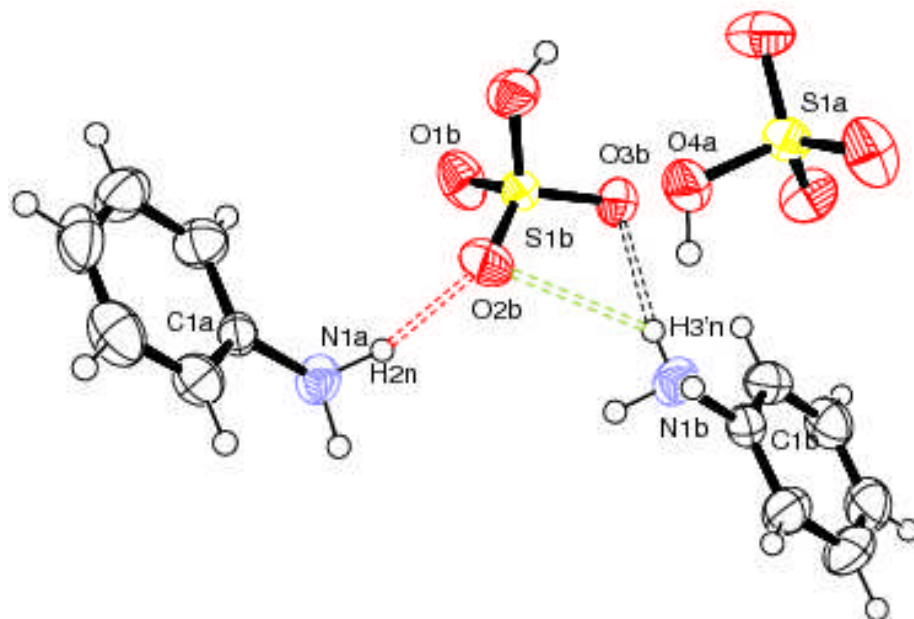


Figure 49: Liaisons hydrogène intra-unité asymétrique.

III-4-1- Environnement des différentes entités :

II-4-1-1- Environnement de l'ion bisulfate HSO_4^- :

L'anion **A** établit trois liaisons hydrogène de type $N-H...O$ avec trois cations et deux liaisons de type $O-H...O$ entre deux anions bisulfate.

L'anion **B** établit essentiellement quatre liaisons de type $N-H...O$ avec trois cations, et deux liaisons de type $O-H...O$ entre les deux anions bisulfate (Figure 50).

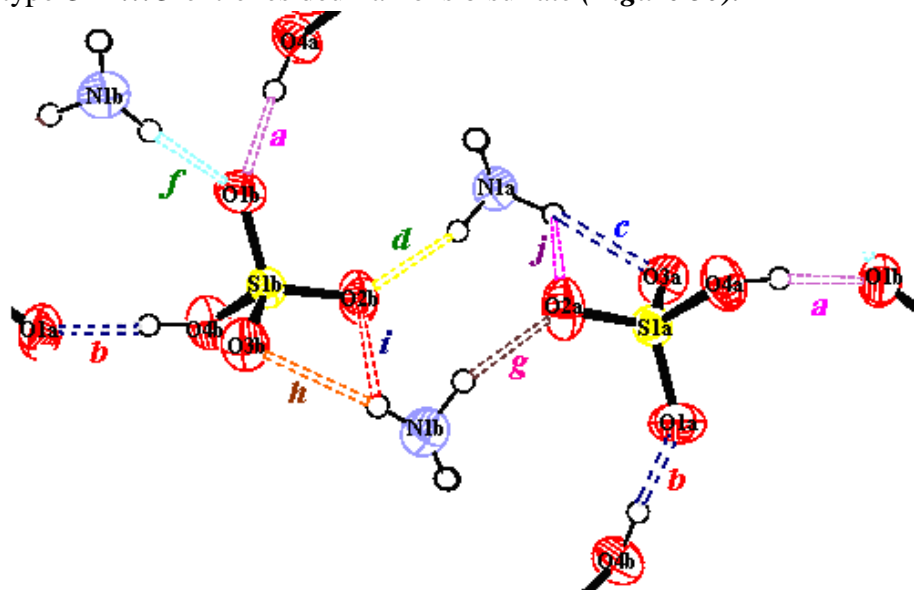


Figure 50 : Environnement des deux anions HSO_4^- .

II-4-1-2- Environnement de l'ion anilinium $C_6H_5-NH_3^+$.

Dans le composé *Bis-ANBS*, chaque entité anilinium est entourée de trois anions bisulfate formant ainsi quatre interactions modérées de type $N-H...O$ (Figure 54).

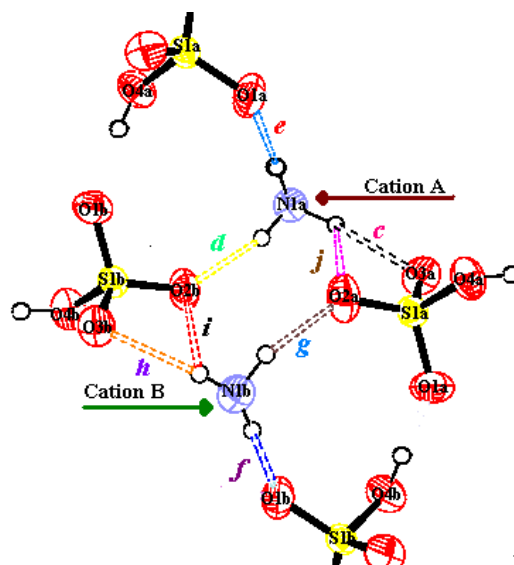


Figure 51: Environnement des deux cations $C_6H_5NH_3^+$.

III-4-2- Graphes et Motifs des liaisons hydrogène :

La cohésion dans l'arrangement atomique du composé *Bis-ANBS* est assurée par l'existence de dix liaisons hydrogène différentes ($a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$), dont deux sont fortes ($O-H...O$), huit modérées ($N-H...O$). Pour étudier la corrélation de ces liaisons, on utilise la théorie des graphes de Bernstein.

III-4-2-1- Liaisons hydrogène de type $O-H...O$:

La structure cristalline du *Bis-ANBS* comporte deux liaisons hydrogène fortes de type $O-H...O$:

Une de ces liaisons est établie entre l'oxygène $O1$ de l'anion bisulfate B et l'hydrogène $H10$ de l'anion bisulfate A . Cette liaison notée a (Figure 52), mettant en jeu un seul donneur et un seul accepteur, est caractérisée par un graphe unitaire $NI = D$.

L'autre liaison hydrogène notée b est formée à partir de l'oxygène $O1$ de l'anion bisulfate A et l'hydrogène $H1'O$ lié à l'atome $O4$ de l'anion bisulfate B , conduisant ainsi à un graphe unitaire $NI = D$ (Figure 55).

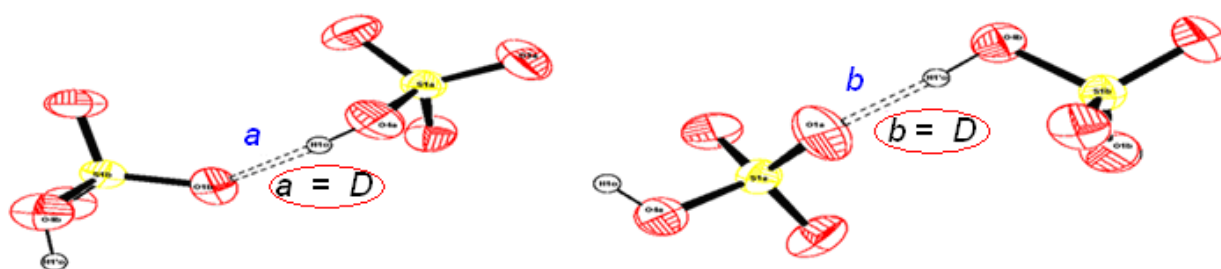


Figure 52 : Graphes unitaires des liaisons a et b .

La combinaison des deux liaisons hydrogène **a** et **b** conduit à une chaîne infinie (), de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs. Ces chaînes infinies $[(HSO_4)_n]^{n-}$ sont aussi observées dans la 2,4-Dimethyl-1-(1'-hydroxyethylamide)-benzene monohydrogensulfate ^[1] et Pyridinium hydrogensulfate ^[2] (Figure 53).

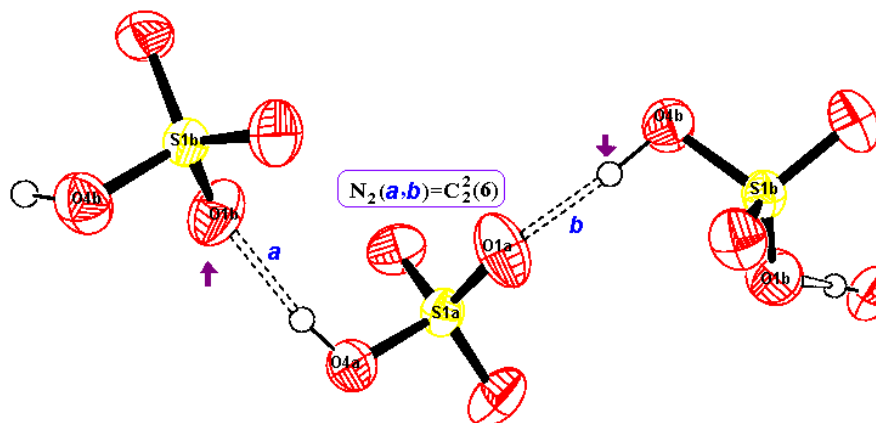


Figure 53 : Chaîne infinie formée par les deux liaisons hydrogène **a** et **b**.

II-4-2-2- Liaisons hydrogène de type N-H...O :

II-4-2-2-a- Les graphes unitaires et la combinaison entre les graphes unitaires :

Les huit liaisons hydrogène modérées sont formées à partir des six atomes d'hydrogène des groupements ammonium (cation **A** : **H1N**, **H2N**, **H3N** et cation **B** : **H1'N**, **H2'N**, **H3'N**). Les deux atomes d'hydrogène **H2N** et **H3'N**, donnent naissance à deux interactions *intra-unité asymétrique* **d** et **h** entre les deux hydrogènes du groupement ammonium des deux cations **A**, **B** et deux oxygènes **O3**, **O2** de l'anion bisulfate **B**, le graphe unitaire correspondant est $N1 = D$ (Figure 54).

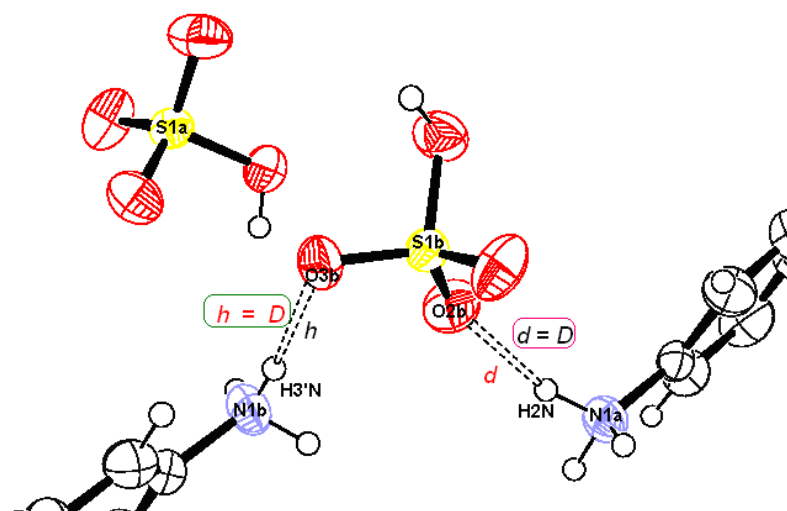


Figure 54: Graphes unitaires des liaisons **d** et **h** contenant un seul motif.

^[1]- A.I.Gubin, G.D.Khakimzhanova, N.N.Nurakhmetov, M.Zh.Buranbaev, R.Sh.Erkasov Kristallografiya (Russ.)(Crystallogr.Rep.) (1989), 34, 240

^[2]-R.D.Rogers, C.B.Bauer J.Chem.Cryst. (1994), 24, 285

Les deux liaisons intra-unité asymétrique *d* et *h* forment une chaîne finie () (Figure.55).

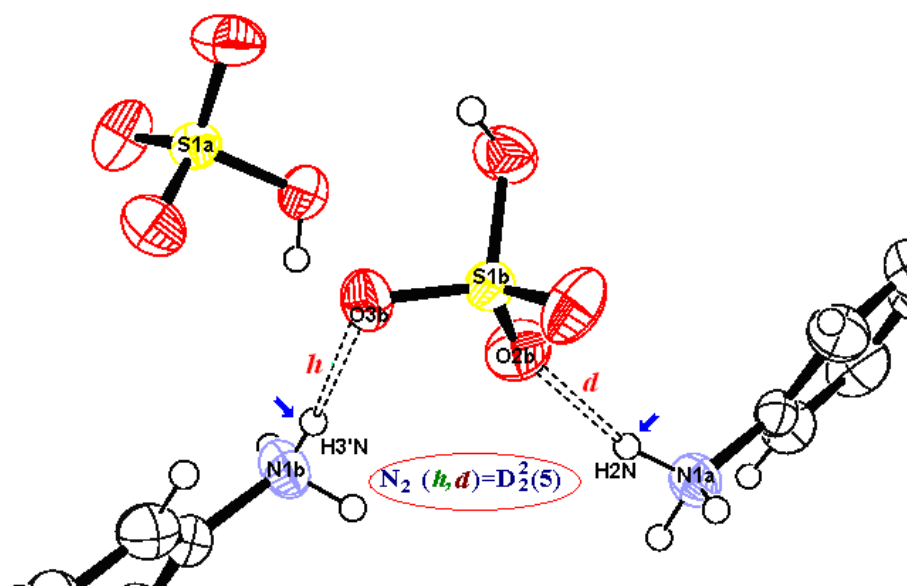


Figure 55 : Graphe binaire des deux liaisons *d* et *h*

L'hydrogène *H3'N* donne une interaction intra-unité asymétrique *i* entre *O2a*, le graphe unitaire correspondant est $N1 = D$ (Figure 56-a). L'hydrogène *H1N* donne une interaction intermoléculaire *j* entre *O3a*, le graphe unitaire correspondant est $N1 = D$ (Figure 56-b).

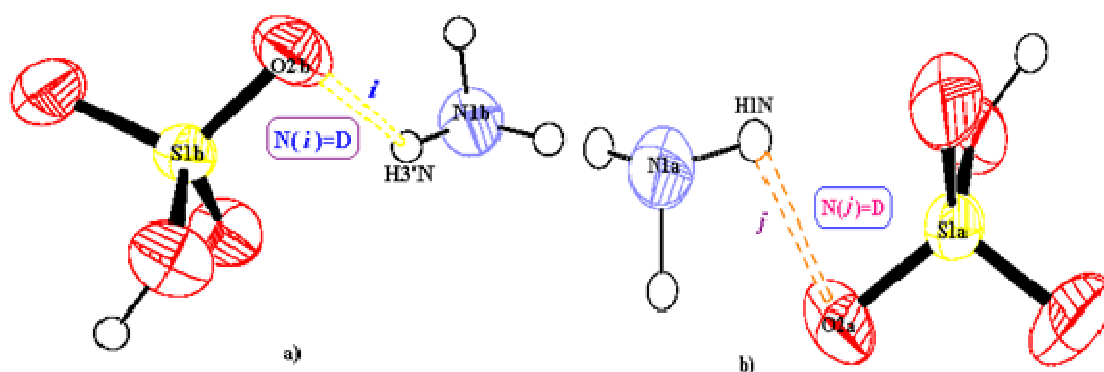


Figure 59 : Graphe binaire des deux liaisons *i* et *j*

Les deux hydrogènes *H1N* et *H3'N* sont engagés dans une liaison hydrogène à trois centres respectivement avec les anions *A* et *B*. Ces liaisons notées *c* et *j* dans le cation *A* et *h*, *i* dans le cation *B*, ont des graphes unitaires, $N1 = D$. la combinaison entre les deux liaisons (*c*, *j*) et (*h*, *i*) donne un cycle () (Figure 57).

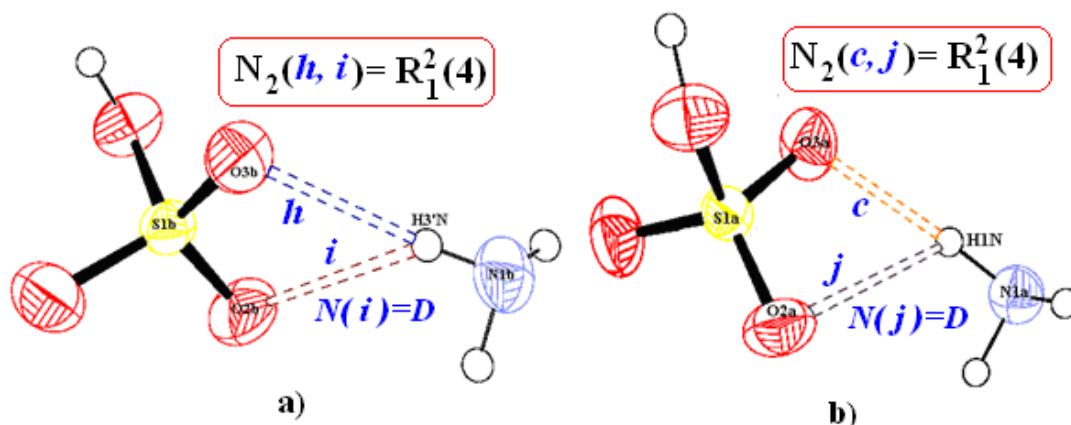


Figure 57 : Les interactions à trois centres :a) l'hydrogène H3'N, b) l'hydrogène H1N

Les hydrogènes H1N, H3N, H1'N et H2'N donnent naissance à quatre interactions intermoléculaires différentes c, e, f et g, de type N-H...O, le graphe unitaire correspondant est $N1 = D$ (Figure 58).

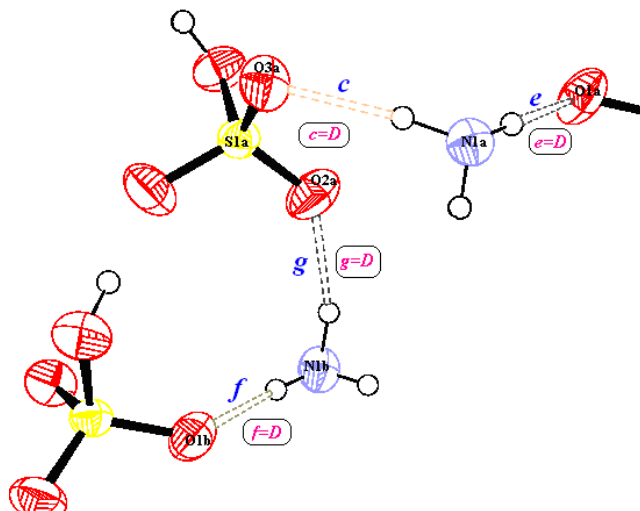


Figure 58: Graphes unitaires des liaisons c, e, f et g.

II-4-2-2-b- Les chaînes infinies :

La combinaison des deux liaisons hydrogène c et e conduit à une chaîne infinie () de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 59).

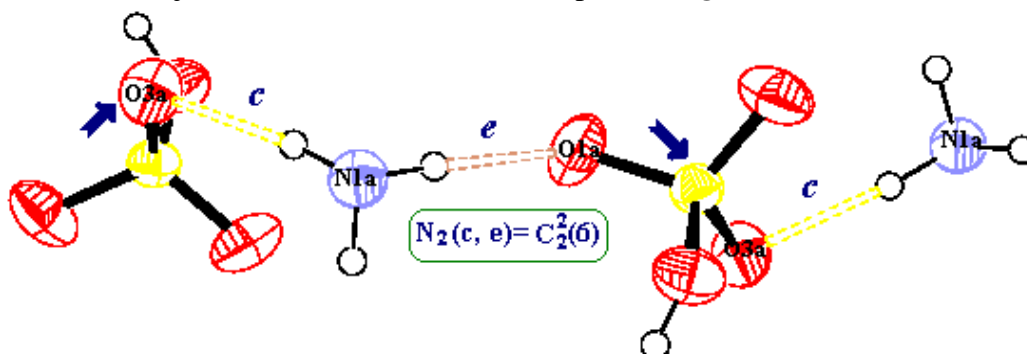


Figure 59: Chaîne infinie formée par les deux liaisons hydrogène c et e.

La combinaison des deux liaisons hydrogène *e* et *j* conduit à une chaîne infinie () de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (**Figure 60**).

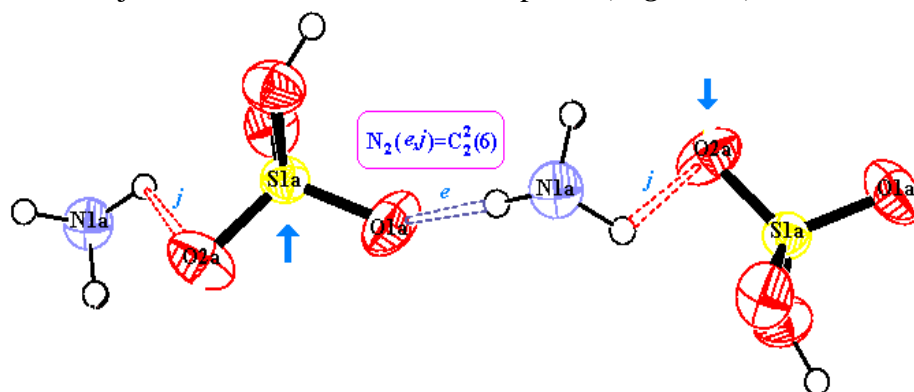


Figure 60: Chaîne infinie formée par les deux liaisons hydrogène *e* et *j*.

La combinaison des deux liaisons hydrogène (*g, f*) et (*e, d*) conduit à une chaîne finie () de cinq motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (**Figure 61**).

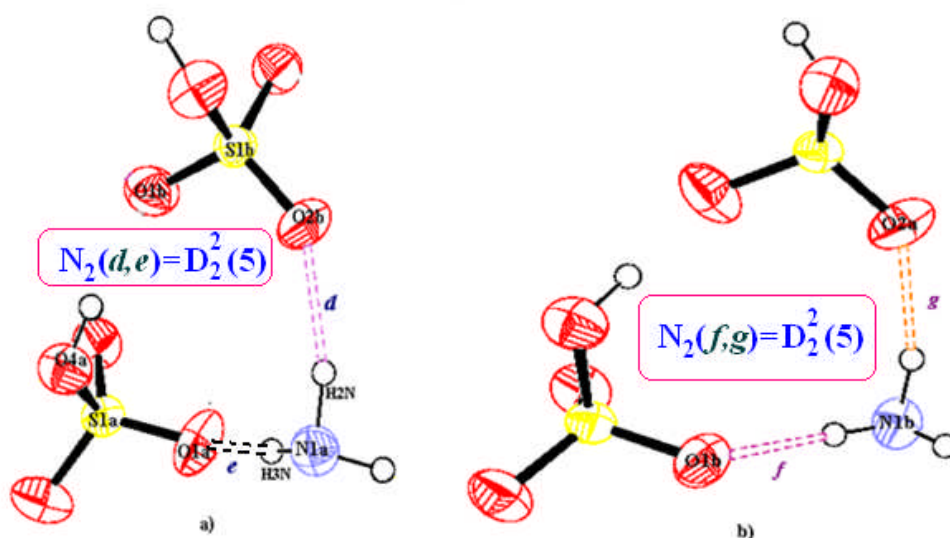


Figure 61: Chaîne finie (). a) les liaisons *d* et *e*, b) les liaisons *f* et *g*

La combinaison des deux liaisons hydrogène *h* et *f* conduit à une chaîne infinie () de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs. (**Figure 62**).

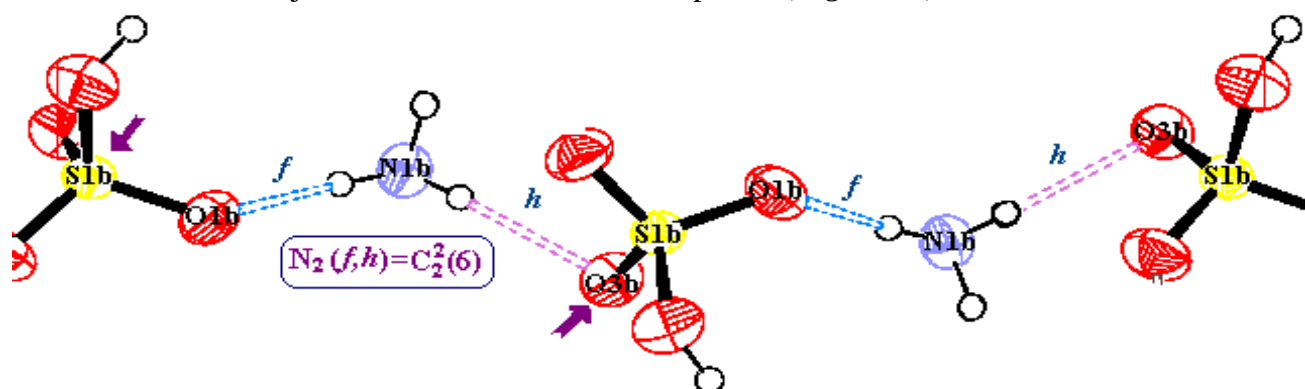


Figure 62 : Chaîne infinie formée par les deux liaisons hydrogène *f* et *h*.

II-4-2-2-c- Les cycles :

Les liaisons hydrogène de type $N-H...O$ (c , d , g et h), forment un cycle () de douze motifs, mettant en jeu quatre donneurs et quatre accepteurs. La combinaison entre les liaisons deux à deux (c , d) et (g , h) forment une chaîne finie () (Figure 63).

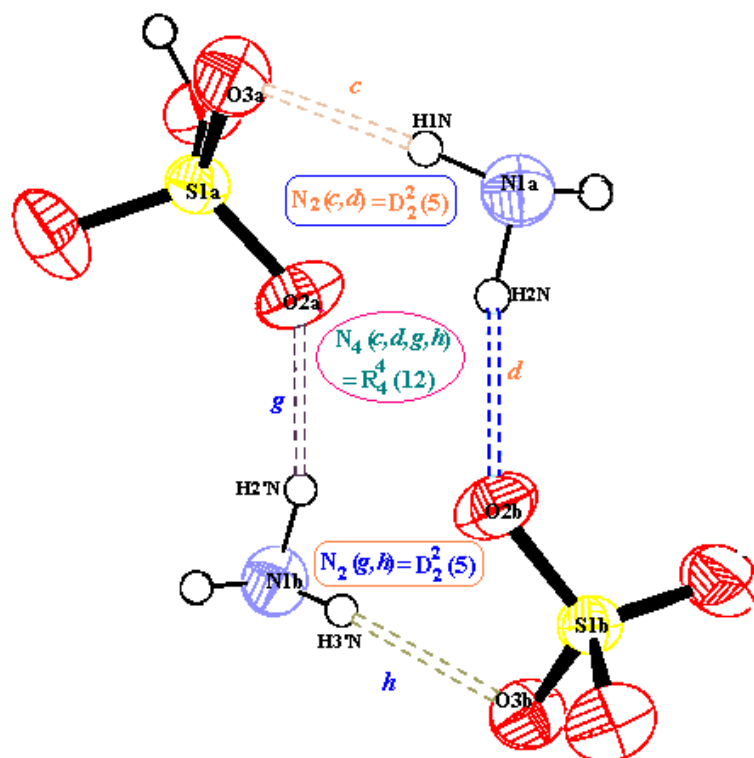


Figure 63 : Cycle () formés par les liaisons c , d , g et h .

La combinaison entre les liaisons d , i , j et g , forme un cycle () de huit motifs, mettant en jeu quatre donneurs et deux accepteurs (Figure 64).

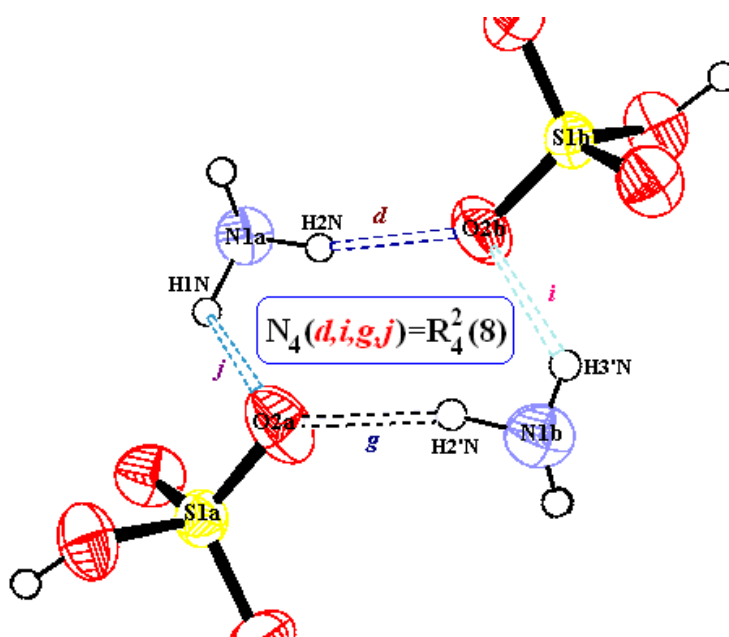


Figure 64 : Cycle () formé par les liaisons d , i , j et g .

La combinaison entre les deux groupes de liaisons (d, j, g et b) et (d, c, g et i) forment deux cycles () de dix motifs, mettant en jeu quatre donneurs et trois accepteurs. (Figures 65).

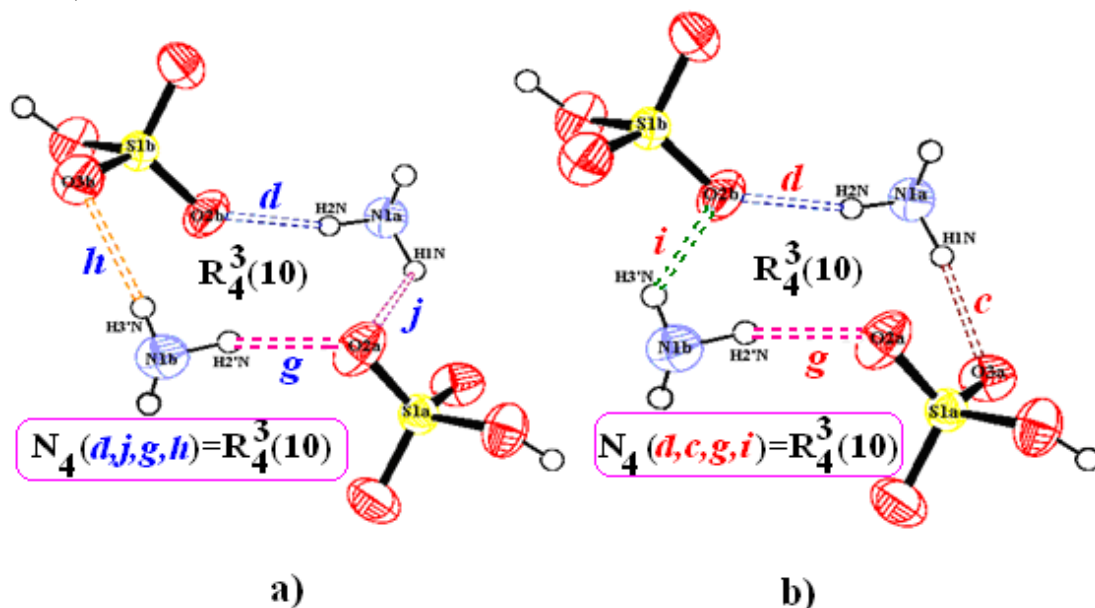


Figure 65: Cycles () formés par les liaisons : a) : d, j, g et h , b) : d, c, g et i

La combinaison des liaisons hydrogènes de type $N-H...O$ et $O-H...O$ (d, e, a) et (f, g, b) forment des cycles (), entre les deux anions (A, B) et le cation A ou B constitués de trois donneurs et trois accepteurs (Figure 66).

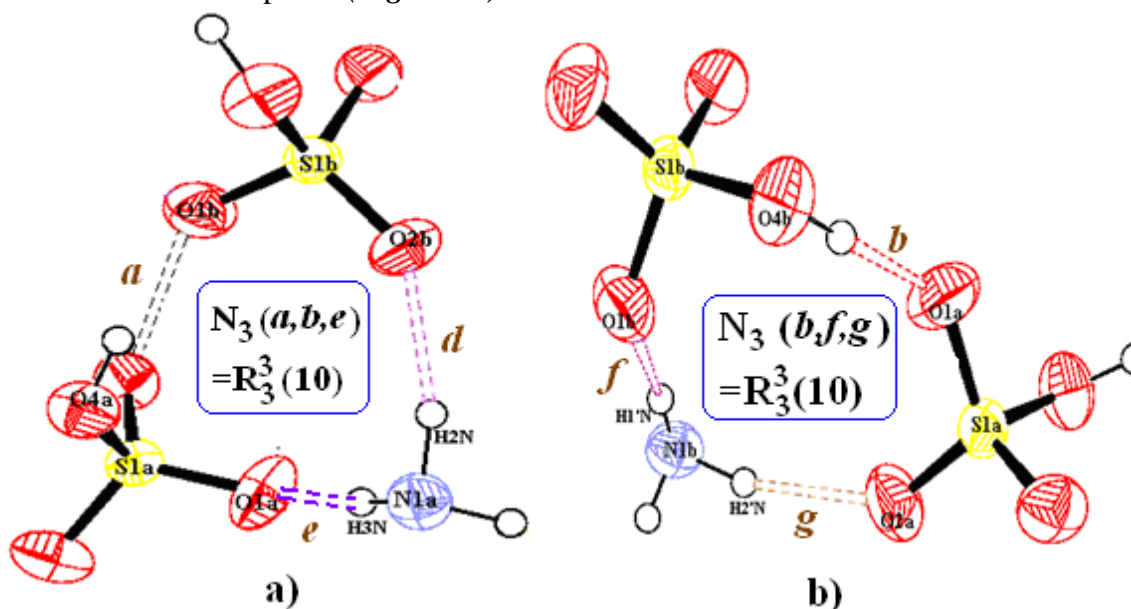


Figure 66 : Cycles () formés par les liaisons: a) a, d et e , b) : b, g et f .

Un cycle () constitué de six donneurs et de quatre accepteurs est formé par les liaisons hydrogènes *a, b, c, e, f* et *h* des deux anions et deux cations *A, B* (Figure 67)

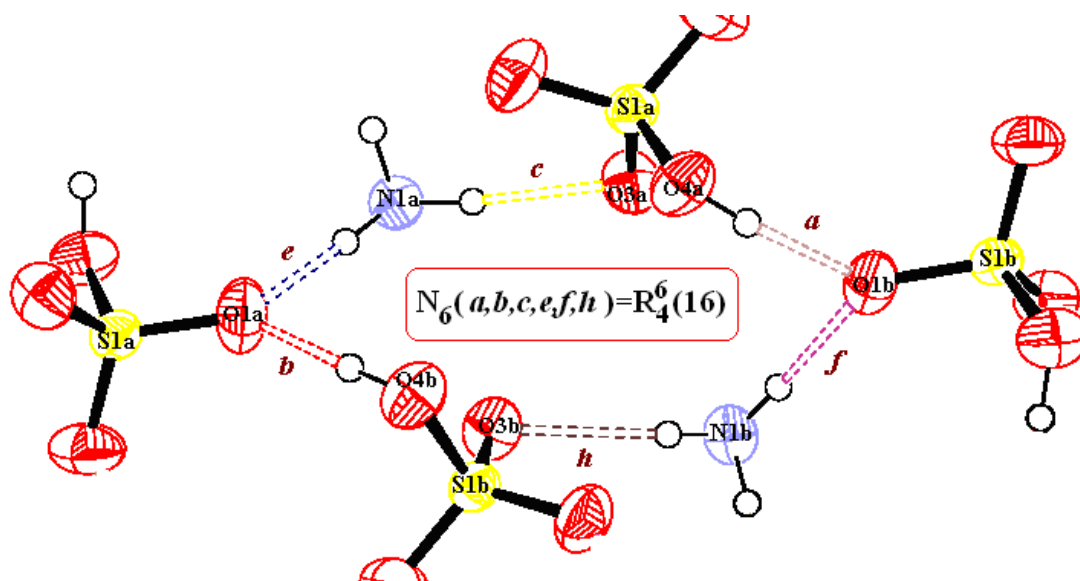


Figure 67 : Cycle () formé par les liaisons *a, b, c, e, f* et *h*.

Un autre cycle () est observé entre quatre anions et les deux cations *A, B*. Les liaisons hydrogènes (*h, f, a, j, e* et *b*) et (*i, f, a, c, e* et *b*) forment un cycle constitué de six donneurs et de quatre accepteurs (Figure 68).

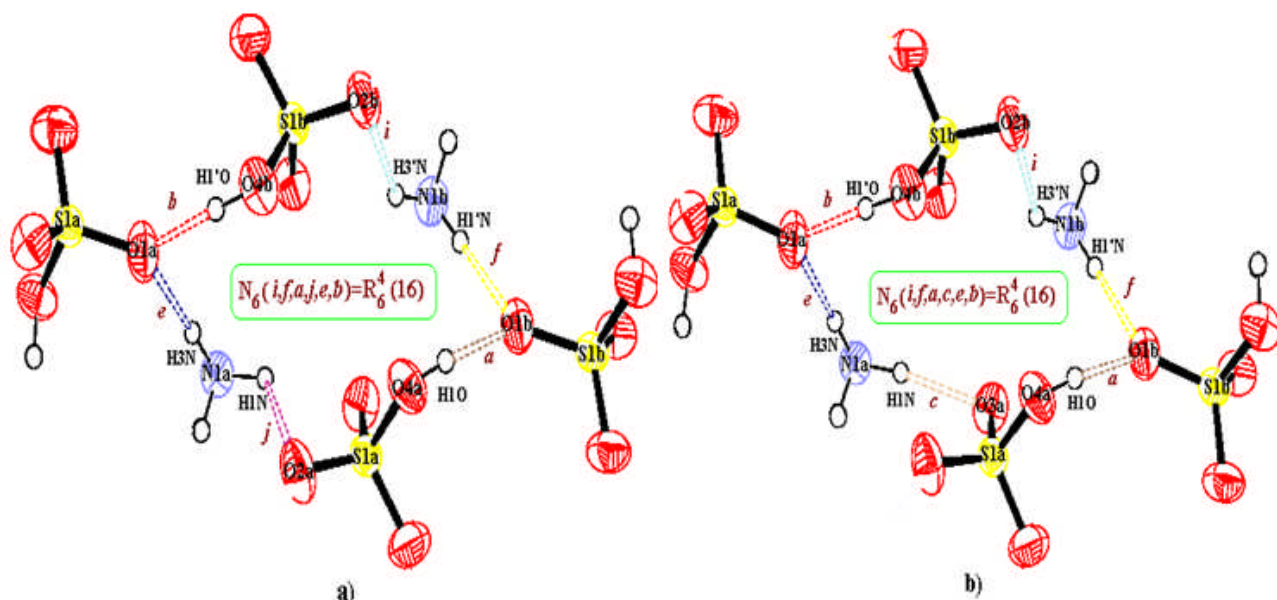


Figure 68 : Cycles () formé par les liaisons : (a) *h, f, a, j, e, et b*, (b) *i, f, a, c, e et b*.

Le graphe unitaire du composé *Bis-ANBS*, $N1 = DDDDDDDDDDD$, est caractérisé par dix dimères avec un seul accepteur et un seul donneur.

Les deux liaisons hydrogènes à trois centres respectivement avec les anions *A* et *B*. la combinaison entre les deux liaisons (*c, j*) et (*h, i*) donne un cycle ().

Le graphe binaire de base caractérisant la structure du bis-(anilinium bisulfate) est formée par une chaîne finie de cinq motifs ()

Quant au graphe binaire complexe, il contient un cycle de dix motifs () mettant en jeu trois donneurs et trois accepteurs et un cycle de 16 motifs () mettant en jeu quatre donneurs et six accepteurs.

Les différents graphes binaires présents dans la structure étudiée sont sous forme de cycles et de chaînes infinies et sont représentés sur la *figure 69* et dans le *Tableau 16*.

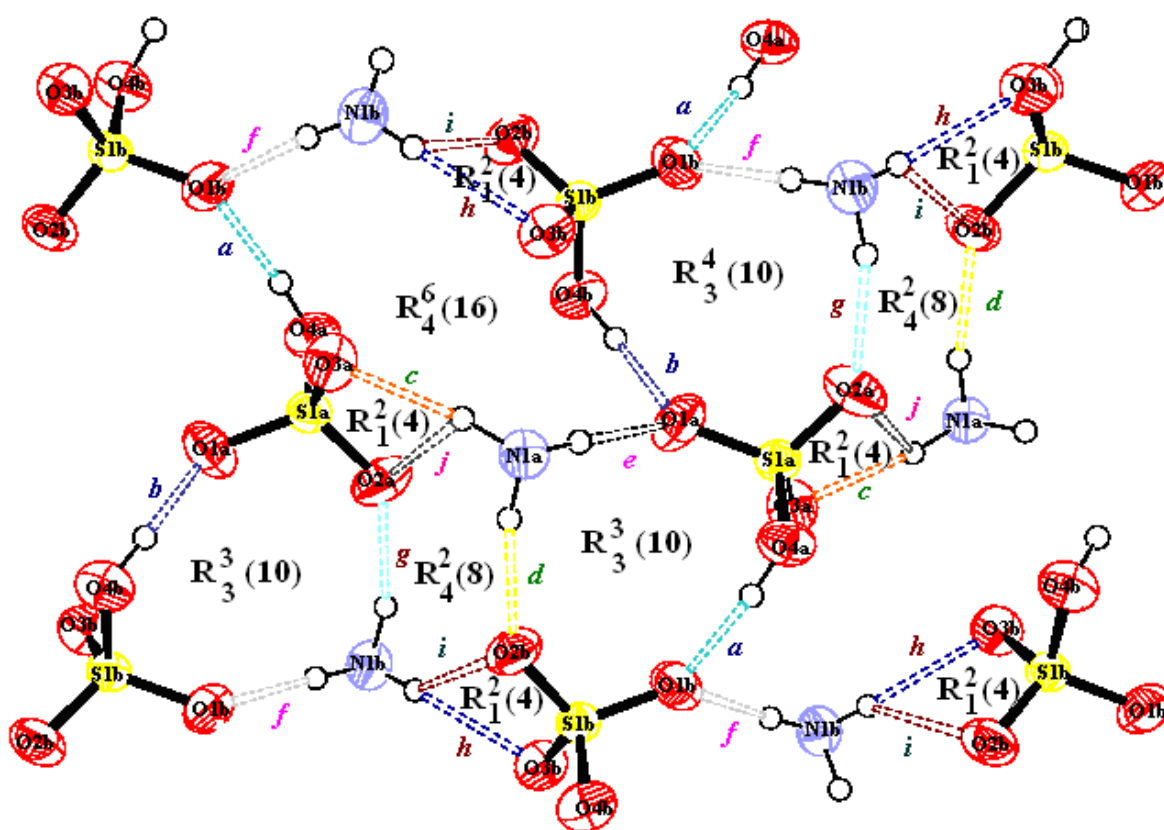


Figure 69 : Graphes binaires du modèle de liaison hydrogène dans Bis-ANBS

Tableau 16: Motifs unitaires et graphes binaires dans la structure étudiée

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
<i>O4A-H1N...O1B</i> <i>a</i>	D	()	()	()	()	()	()	()	()	()
<i>O4B-H1'O...O1A</i> <i>b</i>		D	()	Pas de contact	()	()	()	()	()	()
<i>N1A-H1N...O3A</i> <i>c</i>	()	()	D	()	()	Pas de contact	()	Pas de contact	Pas de contact	()
<i>N1A-H2N...O2B</i> <i>d</i>	()	Pas de contact	()	D	()	()	Pas de contact	()	()	()
<i>N1A-H3N...O1A</i> <i>e</i>	()	()	()	()	D	Pas de contact	()	Pas de contact	Pas de contact	()
<i>N1B-H1'N...O1B</i> <i>f</i>	()	()	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	D	()	()	()	Pas de contact
<i>N1B-H2'N...O2A</i> <i>g</i>	()	()	()	Pas de contact	()	()	D	()	()	()
<i>N1B-H3'N...O3A</i> <i>h</i>	()	()	Pas de contact	()	Pas de contact	()	()	D	()	Pas de contact
<i>N1B-H3'N...O2B</i> <i>i</i>	()	()	Pas de contact	()	Pas de contact	()	()	()	D	Pas de contact
<i>N1A-H1N...O2A</i> <i>j</i>	()	()	()	()	()	Pas de contact	()	Pas de contact	Pas de contact	D

II-6 Conclusion :

La structure cristalline du composé bis (*bisulfate d'anilinium*), *Bis-ANBS* ($C_6H_9NO_4S$) cristallise dans le groupe d'espace *Pc21b* du système Orthorhombique, est construite à la base d'une unité asymétrique constituée de deux cations anilinium ($C_6H_5-NH_3^+$) et deux anions bisulfate (HSO_4^-).

La structure du composé *Bis-ANBS* est formée de feuillets constitués par les cations organiques anilinium entre lesquels se situent les anions minéraux bisulfate. Ces ions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes et forment d'une part des chaînes infinies $[(H_2S_2O_8)]^{2-}$ le long de l'axe b. La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène forte entre les deux anions minéraux bisulfate (*O-H...O*), modéré entre les cations organiques anilinium et les anions (*N-H...O*).

Dans la structure une étude détaillée des différentes liaisons hydrogène, assurant la cohésion dans l'édifice cristallin, nous a permis de déterminer leurs graphes binaires, formés principalement par des cycles et des chaînes infinies, ainsi que les graphes d'ordre supérieurs entre plusieurs types de liaisons.

Conclusion Générale

Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène. Les investigations sur matériaux hybrides "organique inorganique" visent à produire des propriétés et des fonctionnalités souhaitables, mettre en évidence ou optimiser les caractéristiques optiques, électrochimiques, magnétiques ou électroniques et en même temps réduire ou supprimer complètement des effets indésirables. Le but de ce travail est la préparation de nouveaux composés avec des propriétés entièrement nouvelles. Des recherches sur les composés hybrides à matrice organique et anion minéral nous a permis de synthétiser et caractériser par diffraction des **RX** de nouveaux composés très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène entre entités cationiques et anioniques.

La synthèse des composés hybrides a conduit à deux nouveaux composés en utilisant l'aniline et un dérivé de l'aniline (para-toluidine ou 4-méthyle aniline) avec l'acide sulfurique et l'acide phosphoreux.

Le premier composé étudié est le **Bis (bisulfate d'anilinium) : Bis-ANBS**. La diffraction des rayons X prouve qu'un transfert de proton s'est produit et met en évidence les liaisons hydrogène dans la forme cristalline du **Bis-ANBS**. La structure étudiée est formée d'une entité anionique HSO_4^- et d'une entité cationique monoprotinée $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$. La jonction entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par des liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{O}$ et $\text{O-H}\dots\text{O}$. La structure est formée par une alternance de couches anioniques et de couche cationiques, la projection de la structure suivant l'axe **a** montre que celle-ci est formée de feuillets dont l'orientation est celle de la face (100). Ces feuillets sont constitués par les cations organiques $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$ entre lesquels sont intercalés les anions minéraux bisulfate HSO_4^- , les anions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes et forment ainsi des chaînes infinies $[(\text{HSO}_4)_n]^{n-}$ dans la direction de l'axe **a**. La construction des graphes des liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{O}$ et $\text{O-H}\dots\text{O}$ et leurs combinaisons binaires, conduit à des chaînes finies et infinies. Le graphe unitaire du composé **Bis-ANBS** ($\text{NI} = \text{DDDDDDDDDD}$) est caractérisé par dix dimères avec un seul accepteur et un seul donneur. Le graphe binaire de base caractérisant la structure du **Bis-ANBS** est formée par une chaîne finie de cinq motifs (). Quant au graphe binaire complexe, il contient un cycle de 16 motifs () mettant en jeu quatre donneurs et six accepteurs.

Le deuxième composé obtenu est le **Bis (hydrogèphosphite de 4-méthyle anilinium) : Bis-p-MEANPx**. La jonction entre ses entités est assurée par des liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles. Les deux liaisons fortes de type $\text{O-H}\dots\text{O}$ sont établies entre deux anions. Les distances et les angles relatifs aux six liaisons $\text{N-H}\dots\text{O}$, formées entre anions et cations, prouvent leur caractère énergétique modéré. Une étude structurale détaillée a permis de mettre en évidence les différents réseaux de liaisons hydrogène dans la structure du **Bis-p-MEANPx**, ainsi que les graphes d'ordre supérieurs entre plusieurs types de liaisons ainsi que les graphes binaires, formés principalement par des cycles et des chaînes infinies.

Les deux anions de deux composés **Bis-ANBS** et **Bis-p-MEANPx** sont formés de chaînes infinies $[(\text{HSO}_4)_n]^{n-}$ et $[(\text{H}_2\text{PO}_4)_n]^{n-}$.

On a observé dans les deux structures des liaisons hydrogène à deux et trois centres ainsi que des graphes de types chaînes finies, chaînes infinies et cycles.

Ensemble des Références du manuscrit

Références

1. A. I. Gubin, G. D. Khakimzhanova, N. N. Nurakhmetov, M. Zh .Buranbaev, R. Sh. Erkasov *Kristallografiya (Russ.)(Crystallogr.Rep.)* (1989), 34, 240
2. A.C. Warden, M. Warren, A.R.Battle, M.T.W.Hearn, L. Spiccia *CrystEngComm* (2004), 6, 52
3. Aakeroy, C. B., Beatty, A. M. & Leinen, D. S. (1999). A versatile route to porous solids: organic-inorganic hybrid materials assembled through hydrogen bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 1815–1819.
4. Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993). *J. Appl.*
5. Amini, Mostafa M., Mohammadnezhad Sh., Gholamhossein, Khavasi, & Hamid Reza (2008), *Acta cryst*, 64, o203
6. Aniline- Notice technique et fiche de données de sécurité. Paris, Compagnie française BASF, 1985, 1988
7. Aoki, K. Nagano, K. Iitaka, Y. (1971). *Acta. Cryst.* B27, 11.
8. Athimoolam, S. & Rajaram, R. K. (2006). Thiaminium bis(bisulfate) monohydrate. *Acta Cryst.* E62, o410-o413.
9. Averbuch-Pouchot, M. T. (1993a). *Acta Cryst.* C49, 815–818.
10. Averbuch-Pouchot, M. T. (1993b). *Z. Kristallogr.* 208, 257–258.
11. Averbuch-Pouchot, M. T. (1993b). *Z. Kristallogr.* 208, 257–258.
12. Averbuch-Pouchot, M. T. (1993f). *Z. Kristallogr.* 207, 111–120.
13. Averbuch-Pouchot, M. T. (1993f). *Z. Kristallogr.* 207, 111–120.
14. Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. & Guitel. J. C. (1988). *Acta. Cryst.*, C44, 99
15. Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. Guitel, J. C. (1988). *Acta. Cryst.* (1988), C44, 1968.
16. Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. Guitel. J. C. (1988). *ActaCryst.* C44, 890.
17. B. Sridhar, N. Srinivasan, R. K. Rajaram. (1996), *Acta cryst*, C52, 2665
18. Baran, J. Bator, G. Jakubas, R. Sledz, M (1996). *J. Phys. Condens. Matter.* 8, 10647-10658.
19. Baran, J., Czaplá, Z., Drozd, M. K., Ilczyszyn, M. M., Marchewka, M. & Ratajczak, H. (1997). *J. Mol. Struct.* 403, 17–37.
20. Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A., Boukli-H-Benmenni, L. & Soudani, K. (2007). *Acta Cryst.* E63, o2643–o2645
21. Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A., Boukli-H-Benmenni, L. & Soudani, K. (2007). *Acta Cryst.* E63, o2643–o2645
22. Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A., Boukli-H-Benmenni, L. & Soudani, K. (2007). *Acta Cryst.* E63, o2643–o2645
23. Benali-Cherif, N., Kateb .A, Boussekine. H, Boutobba. Z & Messai. A (2007),*Acta cryst* 63, o3251.

Références

24. Benali-Cherif, N, Direm, A., Allouche, F, Boukli-H-Benmenni, L & Soudani, K (2007), *Acta Cryst*, 63, o2054
25. Bendheif, L, Bouchouit, K. & Benali-Cherif, N., (2003). *Acta Cryst. E59*, 1407-1409.
26. Bendheif, L., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bouchouit, K. & Merazig, H., (2003). *Acta Cryst. E59*, 141-142.
27. Bendheif, L., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bouchouit, K. & Merazig, H. (2003). *Acta Cryst. E59*, o141–o142.
28. Bendheif, L., Dahaoui, S., Françoise, M., Benali-Cherif, N. & Lecomte, C., (2005). *Acta Cryst. B61*, 700–709.
29. Bendjeddou, L. *du grade de docteur d'état en chimie des matériaux, Synthèse Et Caractérisation Par Diffraction Des RX De Nouveaux Composés Hybrides, L'université Mentouri Constantine*
30. Bernal, J. D. & Crowfoot, D. (1934). *X-ray photographs of crystalline pepsin. Nature (London)*. 133, 794-795.
31. Blessing, R. H. (1986). *Acta. Cryst. B42*, 613.
32. Bragg, W. L. (1913). *The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. Proc. R. Soc. London Ser. A* 89, 248-277.
33. Cherif, N., Abouimrane, A., Sbai, K., Merazig, H., Cherouana, A. & Bendjeddou, L, (2002). *Acta Cryst, E58*, o160–o161
34. Cherouana, A. *Thèse d'état 2004, Synthèse Et Etude Structurale Par Diffraction des Rayons X De Nouveaux Composés Riches En Liaisons Hydrogène Ayant Un Intérêt Biologique Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.*
35. Cherouana, A. (2004). *Synthèse et Etude Structurale par Diffraction des Rayons X de Nouveaux Composés Riches en Liaisons Hydrogène Ayant un Intérêt Biologique. Thèse de Doctorat. Université de Constantine. pp. 71-92.*
36. Cherouana, A., Bendjeddou, L. & Benali-Cherif, N. (2003). *Hydrogen bonding in m-carboxyphenylammonium bisulfate. Acta Cryst. E59*, o1790-o1792.
37. Cherouana, Aouatef, Bendjeddou, Lamia, & Nourredine Benali-Cherif, (2003), *Acta Cryst* 59, o1790
38. Cooperman, B. S. & Chiu, N. Y. (1973). *Yeast inorganic pyrophosphatase. 3. Active-site mapping by electrophilic reagents and binding measurements. Biochemistry*. 12, 1676-1682
39. Direm, A. *Magister en Chimie des Matériaux, Option Chimie du Solide, Composés Hybrides: les Liaisons Hydrogène dans les Dérivés de l'Acide p-Aminobenzoïque, Centre Universitaire de Khenchela Institut des Sciences Exactes et de Technologie.*

Références

40. *Encyclopedia of occupational health and safety*, 3^e éd., vol. 1 Genève, BIT, 1983, pp. 153-155.
41. Espinosa, E. Veintemillas, S. Miravittles, C. Molins, E. (1995). *Z. Kristallogr.*, 210, 195.
42. Farrujia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838. *Cryst.* 26, 343-350.
43. Farrujia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
44. Freeman, G. R. Hearn, R. A. Bugg, C. E. (1972). *Acta. Cryst.* (1972), B28, 2906.
45. G. Ferguson, B. Kaitner, D. Lloyd, H. McNab *J. Chem. Res.* (1984), 184, 1760
46. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: Oxford University Press.
47. Gordon, L. E. & Harrison, W. T. A. (2003). *Acta Cryst.* E59, o195–o197
48. Hagrman, J. P., Hagrman, D. & Zubieta, J. (1999). *Organic-inorganic hybrid materials: From "simple" coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 2638–2684.
49. Harrison, W. T. A. (2003a). *Acta Cryst.* E59, o1351–o1353.
50. Harrison, W. T. A. (2004). *Acta Cryst.* E60, o1577–o1579.
51. Huo, F. -J., Yin, C. -X. & Yang, P. (2005). *An oxonium hydrogen sulfate of 3 α ,6 α -diphenylglycoluril*. *Acta Cryst.* C61, o500-o502.
52. I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, N. N. Bystrykh, B. I. Buzikin *Khim. Get. Soedin., SSSR* (Russ.) (*Chem. Hetero. Compnd*) (1982), 57, 1100
53. Idrissi, A. K., Saadi, M., Rafiq, M. & Holt, E. M. (2002). *Acta Cryst.* C58, o604–o605.
54. Jeffrey, G. A. & Saenger, W. (1991). *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Berlin: Springer Verlag. pp. 245-250.
55. Kotsyubynskyy, D., Molchanov, S. & Gryff-Keller. (2004). *Creatinine and creatininium cation in water solution. Tautomerism and quantitative interpretation of the solution acidity effect on ^1H , ^{13}C and ^{14}N NMR chemical shifts*. *Polish J. Chem.* 78, 239-248.
56. M. F. C. Ladd & R. A. Palmer. *Structure determination by X-Ray crystallography*. 1977. Plenum Press, New York. ISBN: 0-306-30844-4. p (153-155)
57. Masse, R. Durif, A. (1990). *Z. Kristallogr.* 190, 19.
58. Masse, R. Durif, A. (1990). *Z. Kristallogr.* 190, 19.
59. Matos Beja, A., Ramos Silva, M., Martin-Gil, J., *Acta Cryst.*, (2000) C 56 o1132-o1135
60. Melanie, Radmeyer, *Acta Cryst* (2004) E60 o958-o960
61. *Notes for the Tenth Summer School " Course In Crystallography"*. (2001). *Structure Analysis by X-Ray Crystallography*. (4th ed.). American Crystallographic Association: University of Georgia.
62. P. H. Toma, M. P. Kelley, T. B. Borchardt, S. R. Byrn, B. Kahr *Chem. Mater.* (1994), 6, 1317
63. Paixao, J. A. Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. (2000b). *Z. Kristallog. NCS.* 215, 352–354

Références

64. Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. (2001). *Z. Kristallogr. NCS.* 216, 416–418.
65. Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. (2000a). *Acta Cryst. C56*, 1132–1135.
66. Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. (2000a). *Acta Cryst. C56*, 1132–1135.
67. Pecaut, J. & Bagieu-Beucher, M. (1993). *Acta Cryst. C49*, 834–837.
68. *Présentation simplifiée d'après le livre de R. OUAHES, Eléments de radiocristallographie 2ème ed. Publisud 1990 ISBN : 2-86600-224-5*
69. R. D. Rogers, C. B. Bauer *J. Chem. Cryst.* (1994), 24, 285
70. Ravi, G., Anbukumar, S. & Ramasamy, P. (1994). *Mater. Chem. Phys.* 37, 180–183
71. Ravikumar, B. Sridhar, B. Rajaram, R. K. (2001). *Acta Cryst. E57*, o1078.
72. Saenger, W. Wagner, K. G. (1972). *Acta Cryst. B28*, 2237.
73. Sanchez, C. & Ribot, F. (1994). *Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. New J. Chem.* 18, 1007-1047.
74. Sanchez, C. & Ribot; F. (1994). *New J. Chem.* 18, 1007-1047.
75. Smolin, Yu. I. Lapshin, A. E. Pankova, G. A. (2003). *Kristallografiya (Russ)(Crystallogr.Rep.)*. 48, 318
76. Sridhar, B., Srinivasan, N. & Rajaram, R. K. (2001). *Tri(L-isoleucinium) sulfate bisulfate. Acta Cryst. E57*, o558-o560.
77. Swaminathan, P & Sundaralingam, M. (1992). *Acta Cryst. C48*, 379-382.
78. T. Dahl, D. Fossli, I. Rasmussen *Acta Chem. Scand.* (1996), 50, 24
79. Thulasidhass, R. Rao, J. K. M. Chibber, & S. S. Sharma, R. P. Dutt, S. K. (1979). *Curr.Sci.* 48, 626.
80. V. V. Sharutin, A. P. Pakusina, I.V.Egorova, T.P.Platonova, A.V.Gerasimenko, E. A. Gerasimenko, L.N.Zakharov, G.K.Fukin *Zh. Obshch.Khim. (Russ.) (Russ.J.Gen.Chem.)* (2003), 73, 569
81. Van Meerssche, Maurice & Janine Feneau-Dupont. *Introduction à la cristallographie et à la chimie structure 3^e éd., revue et augmentée. Leuven; Louvain-la-Neuve; Paris: Editions Peeters. ISBN: 90-6831-006-2. p (618-634)*
82. Watson, J. D. & Crick, F. H. C. (1953). *Molecular structure of nucleic acids: a structure for deoxyribose nucleic acid. Nature (London).* 171, 737-738. Amani
83. Weiss G.- *hazardous chemicals data book, 2^e éd. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1986, p.123*
84. Wen, J and Wilkes, G. L. (1996). *Chem. Mater*, 8, 1667-1681.
85. Y. Le Fur, R. Masse, & J.-F. Nicoud. *New J. Chem.* (1998), 22, 159
86. Yu. I. Lapshin, A. E. Pankova, G. A. (2003). *Fiz.Tverd.Tela (Leningrad) (Russ). Solid State Phys.* 45, 1803



Annexes

Annexe 2

Bis(4-méthyle anilinium dihydrogènephosphite)

Tableau 1. Positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants ($\text{\AA}^2 \times 10^3$ U (eq) est définie comme le 1/3 du tenseur.

Atome	x	y	z	U (eq) [Ang ²]
N1A	0.2518(2)	0.0568(2)	0.29224(19)	0.0539(7)
C1A	0.2498(3)	0.1473(2)	0.1601(2)	0.0486(7)
C2A	0.1239(3)	0.2321(3)	0.1299(2)	0.0579(8)
C3A	0.1188(3)	0.3115(3)	0.0040(3)	0.0625(9)
C4A	0.2376(3)	0.3090(3)	-0.0936(3)	0.0598(9)
C5A	0.3639(3)	0.2251(3)	-0.0607(3)	0.0620(9)
C6A	0.3698(3)	0.1443(3)	0.0661(2)	0.0577(8)
C7A	0.2281(5)	0.3928(4)	-0.2316(3)	0.0895(13)
N1B	0.7454(2)	0.0453(2)	0.29139(19)	0.0541(7)
C1B	0.7467(3)	0.1428(3)	0.1603(2)	0.0488(7)
C2B	0.6828(3)	0.2854(3)	0.1376(2)	0.0580(8)
C3B	0.6852(3)	0.3778(3)	0.0124(2)	0.0620(9)
C4B	0.7472(3)	0.3276(3)	-0.0898(3)	0.0581(8)
C5B	0.8081(3)	0.1837(3)	-0.0643(2)	0.0632(9)
C6B	0.8085(3)	0.0909(3)	0.0608(2)	0.0588(8)
C7B	0.7474(5)	0.4284(4)	-0.2249(3)	0.0903(13)
P1A	0.05077(7)	0.24078(6)	0.52603(6)	0.0514(2)
O1A	0.20532(19)	0.2082(2)	0.46661(18)	0.0602(6)
O2A	-0.0134(2)	0.12148(19)	0.64489(16)	0.0579(6)
O3A	-0.0414(3)	0.2820(3)	0.4198(2)	0.0892(8)
P1B	0.55541(7)	0.24684(7)	0.53080(6)	0.0519(2)

Annexes

<i>O1B</i>	<i>0.4904(2)</i>	<i>0.1262(2)</i>	<i>0.64858(16)</i>	<i>0.0582(6)</i>
<i>O2B</i>	<i>0.7003(2)</i>	<i>0.2052(2)</i>	<i>0.46197(18)</i>	<i>0.0630(6)</i>
<i>O3B</i>	<i>0.4525(3)</i>	<i>0.3099(3)</i>	<i>0.4336(2)</i>	<i>0.0944(9)</i>
<i>H2A</i>	<i>0.04369</i>	<i>0.23543</i>	<i>0.19377</i>	<i>0.0695</i>
<i>H3A</i>	<i>0.03400</i>	<i>0.36803</i>	<i>-0.01638</i>	<i>0.0750</i>
<i>H5A</i>	<i>0.44503</i>	<i>0.22297</i>	<i>-0.12405</i>	<i>0.0744</i>
<i>H6A</i>	<i>0.45453</i>	<i>0.08836</i>	<i>0.08733</i>	<i>0.0693</i>
<i>H11</i>	<i>0.33893</i>	<i>0.00877</i>	<i>0.29785</i>	<i>0.0647</i>
<i>H12</i>	<i>0.23512</i>	<i>0.11537</i>	<i>0.34053</i>	<i>0.0647</i>
<i>H13</i>	<i>0.18249</i>	<i>-0.0091</i>	<i>0.31909</i>	<i>0.0647</i>
<i>H31</i>	<i>0.20594</i>	<i>0.32525</i>	<i>-0.27027</i>	<i>0.1343</i>
<i>H32</i>	<i>0.32012</i>	<i>0.43580</i>	<i>-0.27628</i>	<i>0.1343</i>
<i>H33</i>	<i>0.15225</i>	<i>0.47063</i>	<i>-0.23568</i>	<i>0.1343</i>
<i>H2B</i>	<i>0.63880</i>	<i>0.31922</i>	<i>0.20513</i>	<i>0.0696</i>
<i>H3B</i>	<i>0.64470</i>	<i>0.47476</i>	<i>-0.00345</i>	<i>0.0743</i>
<i>H5B</i>	<i>0.84939</i>	<i>0.14829</i>	<i>-0.13143</i>	<i>0.0758</i>
<i>H6B</i>	<i>0.85020</i>	<i>-0.00565</i>	<i>0.07688</i>	<i>0.0706</i>
<i>H21</i>	<i>0.79017</i>	<i>-0.04233</i>	<i>0.29115</i>	<i>0.0649</i>
<i>H22</i>	<i>0.79209</i>	<i>0.08706</i>	<i>0.33016</i>	<i>0.0649</i>
<i>H23</i>	<i>0.65325</i>	<i>0.03156</i>	<i>0.33281</i>	<i>0.0649</i>
<i>H41</i>	<i>0.71350</i>	<i>0.37589</i>	<i>-0.27108</i>	<i>0.1355</i>
<i>H42</i>	<i>0.84514</i>	<i>0.45859</i>	<i>-0.26524</i>	<i>0.1355</i>
<i>H43</i>	<i>0.68380</i>	<i>0.51502</i>	<i>-0.22442</i>	<i>0.1355</i>
<i>H3A</i>	<i>-0.11852</i>	<i>0.23929</i>	<i>0.44822</i>	<i>0.1339</i>
<i>H2P</i>	<i>0.06280</i>	<i>0.35900</i>	<i>0.55390</i>	<i>0.0500</i>
<i>H1P</i>	<i>0.5813</i>	<i>0.35750</i>	<i>0.56070</i>	<i>0.0500</i>
<i>H3B</i>	<i>0.38116</i>	<i>0.25842</i>	<i>0.45603</i>	<i>0.1417</i>

Annexes

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

<i>Atome</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
<i>N1A</i>	0.0530(12)	0.0554(11)	0.0457(11)	-0.0043(9)	-0.0129(9)	-0.0041(9)
<i>C1A</i>	0.0508(13)	0.0461(11)	0.0451(13)	-0.0075(9)	-0.0112(10)	-0.0070(10)
<i>C2A</i>	0.0499(13)	0.0615(14)	0.0567(15)	-0.0123(11)	-0.0116(11)	0.0002(11)
<i>C3A</i>	0.0614(16)	0.0567(13)	0.0667(17)	-0.0106(12)	-0.0257(13)	0.0030(11)
<i>C4A</i>	0.0757(19)	0.0512(13)	0.0503(15)	-0.0083(11)	-0.0206(14)	-0.0037(12)
<i>C5A</i>	0.0668(16)	0.0633(15)	0.0515(15)	-0.0145(12)	-0.0068(12)	-0.0072(12)
<i>C6A</i>	0.0527(14)	0.0595(13)	0.0568(15)	-0.0121(11)	-0.0146(11)	0.0000(11)
<i>C7A</i>	0.132(3)	0.0744(19)	0.0530(18)	-0.0040(14)	-0.032(2)	0.005(2)
<i>N1B</i>	0.0510(12)	0.0549(11)	0.0471(12)	-0.0017(9)	-0.0150(9)	-0.0023(9)
<i>C1B</i>	0.0472(13)	0.0476(12)	0.0444(13)	-0.0031(10)	-0.0123(10)	-0.0049(9)
<i>C2B</i>	0.0618(15)	0.0568(13)	0.0524(14)	-0.0134(11)	-0.0152(12)	0.0033(11)
<i>C3B</i>	0.0652(16)	0.0523(13)	0.0626(16)	-0.0071(11)	-0.0227(13)	0.0032(11)
<i>C4B</i>	0.0602(16)	0.0606(14)	0.0470(14)	-0.0033(11)	-0.0173(12)	-0.0079(12)
<i>C5B</i>	0.0757(18)	0.0646(15)	0.0494(15)	-0.0180(12)	-0.0111(13)	-0.0078(13)
<i>C6B</i>	0.0674(16)	0.0491(12)	0.0581(15)	-0.0136(11)	-0.0144(12)	-0.0032(11)
<i>C7B</i>	0.110(3)	0.089(2)	0.0552(18)	0.0082(16)	-0.0273(18)	-0.016(2)
<i>P1A</i>	0.0486(4)	0.0502(4)	0.0474(4)	-0.0035(3)	-0.0132(3)	-0.0026(3)
<i>O1A</i>	0.0464(10)	0.0706(11)	0.0584(11)	-0.0129(9)	-0.0118(8)	-0.0043(8)
<i>O2A</i>	0.0581(11)	0.0610(10)	0.0457(10)	-0.0032(8)	-0.0128(8)	-0.0072(8)
<i>O3A</i>	0.0559(12)	0.1252(18)	0.0571(13)	0.0178(12)	-0.0210(10)	-0.0175(12)
<i>P1B</i>	0.0462(4)	0.0525(4)	0.0495(4)	-0.0043(3)	-0.0134(3)	-0.0038(3)
<i>O1B</i>	0.0536(10)	0.0621(10)	0.0480(10)	-0.0019(8)	-0.0124(8)	-0.0048(8)
<i>O2B</i>	0.0472(10)	0.0808(12)	0.0565(11)	-0.0169(9)	-0.0092(8)	-0.0047(8)
<i>O3B</i>	0.0588(12)	0.1101(17)	0.0784(15)	0.0323(13)	-0.0318(11)	-0.0241(11)

Tableau 4: Distances interatomiques [\AA]

<i>PIA-O3A</i>	<i>1.550(3)</i>	<i>C4A-C7A</i>	<i>1.513(5)</i>
<i>PIA-O1A</i>	<i>1.503(2)</i>	<i>C5A-C6A</i>	<i>1.391(4)</i>
<i>PIA-O2A</i>	<i>1.4970(19)</i>	<i>C2A-H2A</i>	<i>0.9300</i>
<i>PIA-H2P</i>	<i>1.3000</i>	<i>C3A-H3A</i>	<i>0.9300</i>
<i>PIB-O2B</i>	<i>1.494(2)</i>	<i>C5A-H5A</i>	<i>0.9300</i>
<i>PIB-O1B</i>	<i>1.4992(19)</i>	<i>C6A-H6A</i>	<i>0.9300</i>
<i>PIB-O3B</i>	<i>1.542(3)</i>	<i>C7A-H32</i>	<i>0.9600</i>
<i>PIB-H1P</i>	<i>1.2800</i>	<i>C7A-H33</i>	<i>0.9600</i>
<i>O3A-H3A</i>	<i>0.8200</i>	<i>C7A-H31</i>	<i>0.9600</i>
<i>O3B-H3B</i>	<i>0.8200</i>	<i>C1B-C6B</i>	<i>1.376(4)</i>
<i>N1A-C1A</i>	<i>1.456(3)</i>	<i>C1B-C2B</i>	<i>1.382(4)</i>
<i>N1A-H12</i>	<i>0.8900</i>	<i>C2B-C3B</i>	<i>1.390(3)</i>
<i>N1A-H11</i>	<i>0.8900</i>	<i>C3B-C4B</i>	<i>1.393(4)</i>
<i>N1A-H13</i>	<i>0.8900</i>	<i>C4B-C7B</i>	<i>1.506(5)</i>
<i>N1B -C1B</i>	<i>1.459(3)</i>	<i>C4B-C5B</i>	<i>1.381(4)</i>
<i>N1-H23</i>	<i>0.8900</i>	<i>C5B-C6B</i>	<i>1.394(3)</i>
<i>N1B -H21</i>	<i>0.8900</i>	<i>C2B-H2B</i>	<i>0.9300</i>
<i>N1B -H22</i>	<i>0.8900</i>	<i>C3B-H3B</i>	<i>0.9300</i>
<i>C1A -C6A</i>	<i>1.377(4)</i>	<i>C5B-H5B</i>	<i>0.9300</i>
<i>C1A-C2A</i>	<i>1.384(4)</i>	<i>C6B-H6B</i>	<i>0.9300</i>
<i>C2A-C3A</i>	<i>1.379(4)</i>	<i>C7B-H41</i>	<i>0.9600</i>
<i>C3A-C4A</i>	<i>1.394(4)</i>	<i>C7B-H42</i>	<i>0.9600</i>
<i>C4A-C5A</i>	<i>1.392(4)</i>	<i>C7B-H43</i>	<i>0.9600</i>

Tableau 5: Angles De Liaisons [°]

<i>O2A-P1A-O3A</i>	<i>113.11(13)</i>	<i>C2A-C1A-C6A</i>	<i>120.6(2)</i>
<i>O1A-P1A-O3A</i>	<i>106.70(13)</i>	<i>C1A-C2A-C3A</i>	<i>119.2(2)</i>
<i>O1A-P1A-O2A</i>	<i>115.60(11)</i>	<i>C2A-C3A-C4A</i>	<i>121.6(3)</i>
<i>O3A-P1A-H2P</i>	<i>109.00</i>	<i>C5A-C4A-C7A</i>	<i>121.0(3)</i>
<i>O1A-P1A-H2P</i>	<i>102.00</i>	<i>C3A-C4A-C5A</i>	<i>118.2(3)</i>
<i>O2A-P1A-H2P</i>	<i>109.00</i>	<i>C3A-C4A-C7A</i>	<i>120.8(3)</i>
<i>O2B-P1B-O3B</i>	<i>107.93(12)</i>	<i>C4A-C5A-C6A</i>	<i>120.6(3)</i>
<i>O1B-P1B-O2B</i>	<i>115.11(11)</i>	<i>C1A-C6A-C5A</i>	<i>119.8(3)</i>
<i>O1B-P1B-O3B</i>	<i>113.35(13)</i>	<i>C3A -C2A-H2A</i>	<i>120.00</i>
<i>O2B-P1B-H1P</i>	<i>104.00</i>	<i>C1A -C2A-H2A</i>	<i>120.00</i>
<i>O3B-P1B-H1P</i>	<i>106.00</i>	<i>C2A-C3A-H3A</i>	<i>119.00</i>
<i>O1B-P1B-H1P</i>	<i>110.00</i>	<i>C4A-C3A-H3A</i>	<i>119.00</i>
<i>P1A-O3A-H3A</i>	<i>109.00</i>	<i>C4A-C5A-H5A</i>	<i>120.00</i>
<i>P1B-O3B-H3B</i>	<i>109.00</i>	<i>C6A-C5A-H5A</i>	<i>120.00</i>
<i>C1A-N1A-H12</i>	<i>110.00</i>	<i>C5A-C6A-H6A</i>	<i>120.00</i>
<i>C1A-N1A-H13</i>	<i>109.00</i>	<i>C1A-C6A-H6A</i>	<i>120.00</i>
<i>H11-N1A-H12</i>	<i>109.00</i>	<i>C4A-C7A-H32</i>	<i>109.00</i>
<i>C1A-N1A-H11</i>	<i>109.00</i>	<i>C4A-C7A-H31</i>	<i>109.00</i>
<i>H11-N1A-H13</i>	<i>109.00</i>	<i>H32-C7A-H33</i>	<i>109.00</i>
<i>H12-N1A-H13</i>	<i>109.00</i>	<i>H31-C7A-H32</i>	<i>110.00</i>
<i>C1B-N1B-H21</i>	<i>109.00</i>	<i>H31-C7A-H33</i>	<i>110.00</i>
<i>H21-N1B-H22</i>	<i>109.00</i>	<i>C4A-C7A-H33</i>	<i>109.00</i>
<i>C1B-N1B-H22</i>	<i>109.00</i>	<i>N1B-C1B-C6B</i>	<i>119.8(2)</i>
<i>H22-N1B-H23</i>	<i>109.00</i>	<i>C2B-C1B-C6B</i>	<i>120.7(2)</i>
<i>H21-N1B-H23</i>	<i>109.00</i>	<i>N1B-C1B-C2B</i>	<i>119.5(2)</i>
<i>C1B-N1B-H23</i>	<i>110.00</i>	<i>C1B-C2B-C3B</i>	<i>119.1(2)</i>
<i>N1A-C1A-C6A</i>	<i>120.3(2)</i>	<i>C2B-C3B-C4B</i>	<i>121.1(3)</i>
<i>N1A-C1A-C2A</i>	<i>119.0(2)</i>	<i>C3B-C4B-C7B</i>	<i>120.5(3)</i>
<i>C3B-C4B-C5B</i>	<i>118.5(3)</i>	<i>C4B-C5B-H5B</i>	<i>120.00</i>
<i>C5B-C4B-C7B</i>	<i>121.0(3)</i>	<i>C1B-C6B-H6B</i>	<i>120.00</i>

Annexes

<i>C4B-C5B-C6B</i>	<i>120.9(3)</i>	<i>C5B-C6B-H6B</i>	<i>120.00</i>
<i>C1B-C6B-C5B</i>	<i>119.7(3)</i>	<i>H42-C7B-H43</i>	<i>109.00</i>
<i>C3B-C2B-H2B</i>	<i>120.00</i>	<i>C4B-C7B-H41</i>	<i>109.00</i>
<i>C1B-C2B-H2B</i>	<i>120.00</i>	<i>C4B-C7B-H42</i>	<i>109.00</i>
<i>C2B-C3B-H3B</i>	<i>119.00</i>	<i>C4B-C7B-H43</i>	<i>109.00</i>
<i>C4B-C3B-H3B</i>	<i>119.00</i>	<i>H41-C7B-H4</i>	<i>109.00</i>
<i>C6B-C5B-H5B</i>	<i>120.00</i>	<i>H41-C7B-H43</i>	<i>110.00</i>

Tableau 6 : les liaisons hydrogène

<i>O3A--H3A...O2B</i>	<i>0.8200</i>	<i>1.7300</i>	<i>2.511(3)</i>	<i>159.00</i>	<i>1_455</i>
<i>O3B--H3B...O1A</i>	<i>0.8200</i>	<i>1.7400</i>	<i>2.522(3)</i>	<i>159.00</i>	<i>...</i>
<i>N1A--H11...O1B</i>	<i>0.8900</i>	<i>1.9900</i>	<i>2.865(3)</i>	<i>166.00</i>	<i>2_656</i>
<i>N1A--H12...O1A</i>	<i>0.8900</i>	<i>1.8900</i>	<i>2.767(3)</i>	<i>170.00</i>	<i>...</i>
<i>N1A--H13...O2A</i>	<i>0.8900</i>	<i>1.9100</i>	<i>2.792(3)</i>	<i>169.00</i>	<i>2_556</i>
<i>N1B--H21...O2A</i>	<i>0.8900</i>	<i>2.3200</i>	<i>2.896(3)</i>	<i>123.00</i>	<i>2_656</i>
<i>N1B--H22...O2B</i>	<i>0.8900</i>	<i>2.1500</i>	<i>2.793(3)</i>	<i>128.00</i>	<i>...</i>
<i>N1B--H23...O1B</i>	<i>0.8900</i>	<i>2.0700</i>	<i>2.736(3)</i>	<i>131.00</i>	<i>2_656</i>

Annexe 1

Bis(anilinium bisulfate)

Tableau 1. Positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants ($\text{\AA}^2 \times 10^3 U(eq)$ est définie comme le 1/3 du tenseur.

Atome	x	y	z	$U(eq)$ [\AA^2]
N1A	0.7026(3)	0.3943(2)	0.47135(15)	0.0407(7)
C1A	0.8608(3)	0.4111(3)	0.46617(19)	0.0337(9)
C2A	0.9146(4)	0.4991(3)	0.4234(2)	0.0500(11)
C3A	1.0654(4)	0.5126(4)	0.4177(3)	0.0610(16)
C4A	1.1594(4)	0.4384(4)	0.4534(3)	0.0624(14)
C5A	1.1042(4)	0.3516(4)	0.4969(3)	0.0594(14)
C6A	0.9540(4)	0.3376(3)	0.5030(3)	0.0458(11)
N1B	0.3082(3)	0.2296(2)	0.28271(17)	0.0433(8)
C1B	0.1494(4)	0.2124(3)	0.2871(2)	0.0365(9)
C2B	0.0550(4)	0.2840(3)	0.2507(3)	0.0473(11)
C3B	-0.0939(4)	0.2664(4)	0.2551(3)	0.0566(13)
C4B	-0.1477(4)	0.1779(4)	0.2962(3)	0.0643(14)
C5B	-0.0509(5)	0.1059(4)	0.3327(3)	0.0637(14)
C6B	0.0987(4)	0.1219(3)	0.3281(3)	0.0540(11)
S1A	0.50298(7)	0.16884(6)	0.02361(6)	0.0356(3)
O1A	0.5070(3)	0.0627(3)	-0.0127(3)	0.0617(14)
O2A	0.5612(3)	0.2456(2)	-0.03920(15)	0.0596(9)
O3A	0.3609(2)	0.19559(19)	0.06074(17)	0.0500(7)
O4A	0.6141(2)	0.1691(2)	0.10603(15)	0.0491(7)
S1B	0.50862(7)	0.45601(5)	0.22564(6)	0.0343(3)
O1B	0.4930(3)	0.5610(3)	0.2610(3)	0.0570(11)
O2B	0.5695(3)	0.3858(2)	0.29289(14)	0.0546(8)
O3B	0.3742(2)	0.4191(2)	0.18374(15)	0.0480(7)
O4B	0.6268(2)	0.4606(2)	0.14750(15)	0.0497(7)

Annexes

<i>H1N</i>	<i>0.67000</i>	<i>0.33160</i>	<i>0.50630</i>	<i>0.0500</i>
<i>H2A</i>	<i>0.85079</i>	<i>0.54850</i>	<i>0.39887</i>	<i>0.0600</i>
<i>H2N</i>	<i>0.64830</i>	<i>0.37990</i>	<i>0.41450</i>	<i>0.0500</i>
<i>H3A</i>	<i>1.10357</i>	<i>0.57197</i>	<i>0.38971</i>	<i>0.0730</i>
<i>H3N</i>	<i>0.64360</i>	<i>0.45250</i>	<i>0.48630</i>	<i>0.0500</i>
<i>H4A</i>	<i>1.26057</i>	<i>0.44723</i>	<i>0.44804</i>	<i>0.0751</i>
<i>H5A</i>	<i>1.16783</i>	<i>0.30249</i>	<i>0.52213</i>	<i>0.0712</i>
<i>H6A</i>	<i>0.91601</i>	<i>0.27870</i>	<i>0.53180</i>	<i>0.0547</i>
<i>H2'N</i>	<i>0.35270</i>	<i>0.24840</i>	<i>0.34030</i>	<i>0.0500</i>
<i>H1'N</i>	<i>0.35860</i>	<i>0.17150</i>	<i>0.26980</i>	<i>0.0500</i>
<i>H2B</i>	<i>0.09107</i>	<i>0.34427</i>	<i>0.22315</i>	<i>0.0566</i>
<i>H3'N</i>	<i>0.34070</i>	<i>0.28070</i>	<i>0.25780</i>	<i>0.0500</i>
<i>H3B</i>	<i>-0.15876</i>	<i>0.31471</i>	<i>0.22992</i>	<i>0.0680</i>
<i>H4B</i>	<i>-0.24863</i>	<i>0.16655</i>	<i>0.29943</i>	<i>0.0772</i>
<i>H5B</i>	<i>-0.08715</i>	<i>0.04598</i>	<i>0.36075</i>	<i>0.0764</i>
<i>H6B</i>	<i>0.16412</i>	<i>0.07302</i>	<i>0.35183</i>	<i>0.0648</i>
<i>H1O</i>	<i>0.57970</i>	<i>0.13520</i>	<i>0.15470</i>	<i>0.0500</i>
<i>H1'O</i>	<i>0.57320</i>	<i>0.49860</i>	<i>0.09960</i>	<i>0.0500</i>

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes
($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Atome	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
<i>N1A</i>	<i>0.0334(12)</i>	<i>0.0444(12)</i>	<i>0.0444(13)</i>	<i>-0.0001(10)</i>	<i>-0.0031(10)</i>	<i>-0.0001(10)</i>
<i>C1A</i>	<i>0.0314(15)</i>	<i>0.0385(15)</i>	<i>0.0311(15)</i>	<i>-0.0045(12)</i>	<i>-0.0039(10)</i>	<i>-0.0004(12)</i>
<i>C2A</i>	<i>0.0485(19)</i>	<i>0.0481(18)</i>	<i>0.0534(19)</i>	<i>0.0080(17)</i>	<i>0.0031(16)</i>	<i>-0.0013(16)</i>
<i>C3A</i>	<i>0.057(3)</i>	<i>0.066(3)</i>	<i>0.060(2)</i>	<i>-0.003(2)</i>	<i>0.007(2)</i>	<i>-0.023(2)</i>
<i>C4A</i>	<i>0.0353(19)</i>	<i>0.096(3)</i>	<i>0.056(2)</i>	<i>-0.023(2)</i>	<i>-0.0002(16)</i>	<i>-0.010(2)</i>
<i>C5A</i>	<i>0.045(2)</i>	<i>0.081(3)</i>	<i>0.0521(19)</i>	<i>-0.004(2)</i>	<i>-0.0074(17)</i>	<i>0.020(2)</i>
<i>C6A</i>	<i>0.048(2)</i>	<i>0.049(2)</i>	<i>0.0405(16)</i>	<i>0.0039(15)</i>	<i>-0.0017(18)</i>	<i>0.0094(17)</i>
<i>N1B</i>	<i>0.0345(13)</i>	<i>0.0434(13)</i>	<i>0.0521(14)</i>	<i>0.0024(10)</i>	<i>-0.0045(10)</i>	<i>-0.0055(10)</i>
<i>C1B</i>	<i>0.0337(16)</i>	<i>0.0423(16)</i>	<i>0.0336(14)</i>	<i>-0.0011(12)</i>	<i>-0.0029(11)</i>	<i>-0.0052(12)</i>

Annexes

C2B	0.047(2)	0.049(2)	0.0459(16)	0.0044(16)	-0.0002(19)	-0.0025(17)
C3B	0.0428(18)	0.071(3)	0.0559(19)	0.001(2)	-0.0076(17)	0.0098(18)
C4B	0.0389(19)	0.099(3)	0.055(2)	-0.007(2)	-0.0006(15)	-0.022(2)
C5B	0.056(2)	0.066(3)	0.069(2)	0.014(2)	0.001(2)	-0.024(2)
C6B	0.0503(19)	0.0517(19)	0.060(2)	0.0117(18)	-0.0058(17)	-0.0099(18)
S1A	0.0352(5)	0.0391(6)	0.0326(6)	0.0002(5)	0.0011(2)	0.0038(3)
O1A	0.075(2)	0.052(3)	0.058(2)	-0.019(2)	-0.0181(12)	0.0217(12)
O2A	0.0547(16)	0.0725(16)	0.0515(13)	0.0223(11)	0.0123(12)	0.0042(13)
O3A	0.0360(11)	0.0508(13)	0.0633(14)	0.0032(11)	0.0062(10)	0.0066(9)
O4A	0.0430(11)	0.0648(13)	0.0395(11)	0.0053(10)	-0.0072(9)	-0.0074(11)
S1B	0.0345(5)	0.0379(5)	0.0304(6)	0.0015(4)	-0.0019(2)	-0.0021(3)
O1B	0.074(2)	0.050(2)	0.0470(19)	-0.0115(18)	-0.0079(11)	0.0089(10)
O2B	0.0627(17)	0.0583(14)	0.0428(12)	0.0140(10)	-0.0113(11)	0.0020(12)
O3B	0.0371(11)	0.0570(13)	0.0498(12)	0.0052(10)	-0.0071(9)	-0.0094(9)
O4B	0.0371(11)	0.0644(13)	0.0476(11)	0.0075(11)	0.0042(9)	0.0021(10)

Tableau 3 : Distances interatomiques [\AA]

S1A-O2A	1.437(3)	C2A-C3A	1.384(5)
S1A-O3A	1.438(2)	C3A-C4A	1.380(6)
S1A-O4A	1.553(2)	C4A-C5A	1.374(7)
S1A-O1A	1.463(4)	C5A-C6A	1.380(5)
S1B-O3B	1.442(2)	C 2A-H2A	0.9300
S1B-O1B	1.451(4)	C3A-H3A	0.9300
S1B-O4B	1.552(2)	C4A-H4A	0.9300
S1B-O2B	1.432(2)	C5A-H5A	0.9300
O4A-H1O	0.8800	C6A-H6A	0.9300
O4B-H1'O	0.9700	C1B-C6B	1.384(5)
N1A-C1A	1.456(4)	C1B-C2B	1.363(5)
N1A-H2N	0.9700	C2B-C3B	1.374(5)
N1A-H1N	1.0000	C3B-C4B	1.373(7)

Annexes

<i>N1A-H3N</i>	<i>0.9500</i>	<i>C4B-C5B</i>	<i>1.381(7)</i>
<i>N1B-C1B</i>	<i>1.462(5)</i>	<i>C5B-C6B</i>	<i>1.377(6)</i>
<i>N1B-H3'N</i>	<i>0.8000</i>	<i>C2B-H2B</i>	<i>0.9300</i>
<i>N1B-H2'N</i>	<i>0.9500</i>	<i>C3B-H3B</i>	<i>0.9300</i>
<i>N1B-H1'N</i>	<i>0.9000</i>	<i>C4B-H4B</i>	<i>0.9300</i>
<i>C1A-C6A</i>	<i>1.375(5)</i>	<i>C5B -H5B</i>	<i>0.9300</i>
<i>C1A-C2A</i>	<i>1.378(5)</i>	<i>C6B -H6B</i>	<i>0.9300</i>

Tableau 4: Angles de liaisons [°]

<i>O3A-S1A-O4A</i>	<i>107.60(13)</i>	<i>C2A-C1A-C6A</i>	<i>121.2(3)</i>
<i>O1A-S1A-O4A</i>	<i>104.82(18)</i>	<i>C1A-C2A-C3A</i>	<i>118.8(4)</i>
<i>O1A-S1A-O2A</i>	<i>114.26(19)</i>	<i>C2A-C3A-C4A</i>	<i>120.3(4)</i>
<i>O1A-S1A-O3A</i>	<i>112.18(15)</i>	<i>C3A-C4A-C5A</i>	<i>120.3(4)</i>
<i>O2A-S1A-O3A</i>	<i>113.40(15)</i>	<i>C4A-C5A-C6A</i>	<i>119.7(4)</i>
<i>O2A-S1A-O4A</i>	<i>103.57(14)</i>	<i>C1A-C6A-C5A</i>	<i>119.7(4)</i>
<i>O3B-S1B-O4B</i>	<i>107.40(12)</i>	<i>C3A-C2A-H2A</i>	<i>121.00</i>
<i>O1B-S1B-O3B</i>	<i>111.69(16)</i>	<i>C1A-C2A-H2A</i>	<i>121.00</i>
<i>O1B-S1B-O4B</i>	<i>106.49(17)</i>	<i>C2A-C3A-H3A</i>	<i>120.00</i>
<i>O1B-S1B-O2B</i>	<i>113.04(19)</i>	<i>C4A-C3A-H3A</i>	<i>120.00</i>
<i>O2B-S1B-O4B</i>	<i>103.97(14)</i>	<i>C5A-C4A-H4A</i>	<i>120.00</i>
<i>O2B-S1B-O3B</i>	<i>113.53(15)</i>	<i>C3A-C4A-H4A</i>	<i>120.00</i>
<i>S1A-O4A-H1O</i>	<i>112.00</i>	<i>C6A-C5A-H5A</i>	<i>120.00</i>
<i>S1B-O4B-H1'O</i>	<i>100.00</i>	<i>C4A-C5A-H5A</i>	<i>120.00</i>
<i>C1A-N1A-H2N</i>	<i>119.00</i>	<i>C5A-C6A-H6A</i>	<i>120.00</i>
<i>C1A-N1A-H3N</i>	<i>117.00</i>	<i>C1A-C6A-H6A</i>	<i>120.00</i>
<i>C1A-N1A-H1N</i>	<i>116.00</i>	<i>N1B-C1B-C2B</i>	<i>120.2(3)</i>
<i>H1N-N1A-H3N</i>	<i>111.00</i>	<i>N1B-C1B-C6B</i>	<i>118.3(3)</i>
<i>H2N-N1A-H3N</i>	<i>93.00</i>	<i>C2B-C1B-C6B</i>	<i>121.5(3)</i>
<i>H1N-N1A-H2N</i>	<i>97.00</i>	<i>C1B-C2B-C3B</i>	<i>119.4(4)</i>
<i>C1B-N1B-H2'N</i>	<i>115.00</i>	<i>C2B-C3B-C4B</i>	<i>120.5(4)</i>
<i>C1B-N1B-H1'N</i>	<i>113.00</i>	<i>C3B-C4B-C5B</i>	<i>119.5(4)</i>
<i>C1B-N1B-H3'N</i>	<i>120.00</i>	<i>C4B-C5B-C6B</i>	<i>120.7(4)</i>

Annexes

<i>H2'N-N1B-H1'N</i>	<i>100.00</i>	<i>C1B-C6B-C5B</i>	<i>118.4(4)</i>
<i>H2'N-N1B-H3'N</i>	<i>91.00</i>	<i>C3B-C2B-H2B</i>	<i>120.00</i>
<i>H1'N-N1B-H3'N</i>	<i>114.00</i>	<i>C1B-C2B-H2B</i>	<i>120.00</i>
<i>N1A-C1A-C6A</i>	<i>119.1(3)</i>	<i>C2B-C3B-H3B</i>	<i>120.00</i>
<i>N1A-C1A-C2A</i>	<i>119.7(3)</i>	<i>C4B-C3B-H3B</i>	<i>120.00</i>
<i>C3B-C4B-H4B</i>	<i>120.00</i>	<i>C4B-C5B-H5B</i>	<i>120.00</i>
<i>C5B-C4B-H4B</i>	<i>120.00</i>	<i>C5B-C6B-H6B</i>	<i>121.00</i>
<i>C6B-C5B-H5B</i>	<i>120.00</i>	<i>C1B-C6B-H6B</i>	<i>121.00</i>

Tableau 5 : les liaisons hydrogène

<i>N1B--H2'N...O2A</i>	<i>0.9500</i>	<i>1.9000</i>	<i>2.821(3)</i>	<i>164.00</i>	<i>4_655</i>
<i>N1A-- H1N...O2A</i>	<i>1.0000</i>	<i>2.4600</i>	<i>3.072(4)</i>	<i>119.00</i>	<i>4_655</i>
<i>N1A--H1N...O3A</i>	<i>1.0000</i>	<i>1.9400</i>	<i>2.919(3)</i>	<i>168.00</i>	<i>4_655</i>
<i>O4A--H1O...O1B</i>	<i>0.8800</i>	<i>1.7300</i>	<i>2.603(5)</i>	<i>171.00</i>	<i>3_545</i>
<i>N1B--H1'N...O1B</i>	<i>0.9000</i>	<i>1.9300</i>	<i>2.815(4)</i>	<i>171.00</i>	<i>3_545</i>
<i>N1A--H2N...O2B</i>	<i>0.9700</i>	<i>1.8800</i>	<i>2.830(3)</i>	<i>164.00</i>	<i>...</i>
<i>N1B--H3'N...O2B</i>	<i>0.8000</i>	<i>2.5300</i>	<i>3.116(4)</i>	<i>131.00</i>	<i>...</i>
<i>N1B--H3'N...O3B</i>	<i>0.8000</i>	<i>2.1000</i>	<i>2.885(4)</i>	<i>167.00</i>	<i>...</i>
<i>N1A--H3N...O1A</i>	<i>0.9500</i>	<i>1.9200</i>	<i>2.866(4)</i>	<i>174.00</i>	<i>3_555</i>
<i>O4B--H1'O...O1A</i>	<i>0.9700</i>	<i>1.6600</i>	<i>2.633(4)</i>	<i>176.00</i>	<i>2_655</i>