



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE LARBI BEN MHIDI D'OUUM EL BOUAGHI



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE

Thèse
Présentée pour obtenir le diplôme de
Doctorat En Sciences
Option
Chimie des matériaux

THEME

***Composés organiques à transfert de protons: Synthèse,
Caractérisation
et étude théorique des sites de protonation***

Présenté par: Mme. Falek Wahiba

Soutenu le:/..../20....

Devant le Jury:

<i>Président:</i>	<i>Mr. BOUHENGUEL</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ. Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi.</i>
<i>Directeur de Thèse:</i>	<i>Mr. Nourredine. Benali- Cherif</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ. L'USTHB-Alger.</i>
<i>Examineurs:</i>	<i>Mr. BOUACIDA Sofiane</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ. Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi.</i>
	<i>Mr. BENDEIF El-Eulmi</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ. Lorraine-Nancy.</i>
	<i>Mr. MERAZIG Hocine</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ. Mentouri-Constantine 1.</i>
	<i>Mme. Lakhel Salima</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Univ. Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi.</i>

2019/2020

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à:

Mes très chers parents ;

« Qui ont été toujours pour moi, un grand soutien tout au long de mes études. »

Mon deuxième père Bachir ;

« Tu as été et tu seras toujours un exemple à suivre pour tes qualités humaines, ta persévérance et ton perfectionnisme. Un grand soutien tout au long de mes études. »

Ma deuxième mère saida ;

« Tu n'as pas cessé de me soutenir et de m'encourager, ton amour, ta générosité exemplaire et ta présence constante ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui. J'espère que tu trouveras dans ce modeste travail un témoignage de ma gratitude, ma profonde affection et mon profond respect. »

Mon cher et humble mari ;

« Tu étais toujours à mes côtés. Je ne pourrais jamais imaginer ma vie sans toi. Que dieu te garde, te protège et t'offre une vie pleine de bonheur et de succès! Que tu trouves dans ce travail mes vifs sentiments d'amour et d'affection! »

Aux lumières de ma vie
Rytedj, Malik et Charif

Mes adorables nièces et neveux ;

« Je vous dédie cette thèse tout en vous souhaitant une longue vie pleine de réussite, de santé et de bonheur. Et spécialement mon adorable fils RACHID ton amour est un don du dieu, aucune dédicace, aussi expressive qu'elle soit, ne saurait exprimer la profondeur de mes sentiments et l'estime que j'ai pour toi. »

Mon frère et mes sœurs;

« Je vous dédie ce travail en témoignage de mon amour et mon attachement vous restez pour moi le symbole d'un amour original et d'une parenté idéale.»

Ma belle-famille ;

« Je vous remercie, pour votre support et vos encouragements. »

Mes grands amies et collègues ;

« Avec toute mon affection et estime, je vous souhaite beaucoup de réussite et de bonheur, un grand merci pour votre soutien et vos encouragements. »

Et à tous ceux qui croient à l'importance de la cristallographie.

A tous je dédie ce modeste travail.

Remerciements

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

J'adresse tous mes remerciements et toute ma gratitude à *Mr. Nourredine BENALICHERIF* Professeur à l'USTHB-Alger. Qui m'a encadré tout au long de cette thèse et dont les thèmes de recherches ont fortement inspiré ce travail et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié car outre son appui scientifique il a toujours affiché une gentillesse, une disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués. Cette thèse est le fruit d'une collaboration de plusieurs années avec lui. C'est à ces côtés que j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire. Vous m'avez honoré par votre confiance en me confiant cet excellent sujet de travail.

J'adresse tous mes remerciements à *Mr. BOUHENGUEL Mustapha*, Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi vous nous avez accordé un grand honneur en acceptant de présider le juré de notre thèse

J'exprime ma gratitude à *Mr. BENDEIF El-Eulmi*, Professeur à l'Université de Lorraine-Nancy. et à *Mr. BOUACIDA Sofiane*, Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi et à *Mme. Lakhal Salima*, maître de conférences à l'Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi. et à *Mr. MERAZIG Hocine* Professeur à l'université Mentouri-Constantine 1, qui ont bien voulu accepté d'être examinateurs.

Je tiens évidemment à remercier *Pr. BENDEIF El-Eulmi*, pour sa précieuse collaboration et pour la diffraction des RX de mon cristal à l'Institut Jean Barriol Université de Lorraine-Nancy (France).

J'adresse mes sincères remerciements aux Professeurs *D. Luneau et MG. Pilet* de l'Université de Claude Bernard Lyon 1, qui m'ont permis de passer mon stage au sein de leur laboratoire. Ces grâce à eux que j'ai pu concilier avec bonheur recherche théorique et appliquée pendant cette thèse.

Je remercie, *Mr. boumaza Abdecherif*, Professeur à l'universitaire de Khenchela et *Mr. Abdalkader DJELLOUL*, Professeur à l'universitaire de Khenchela pour tous les spectres IR, Raman qui ont été réalisés.

Je remercie, l'université de Constantine I ou j'ai réalisé mes spectres Raman.

Sans oublier mes remerciements à *Mr. Ismaïl Daoud*, maître de conférences à l'universitaire de Biskra, pour sa collaboration.

Il m'est impossible d'oublier *Mme RYM. BENALI-CHEKIF*, maître de conférences à l'universitaire de Khenchela, pour son aide plus que précieuse pour ma recherche. Elle a toujours fait tout son possible pour m'aider et qui a pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi et qui a répondu avec calme et patience aux questions quotidiennes dont je l'accablais. Pour tout cela qu'elle en soit remerciée à tout jamais.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes chères sœurs et consœurs *zina, Lynda, salima* pour leurs encouragements incessants et qui m'ont aidé à réaliser ce modeste travail.

Je tiens aussi à remercier ma nièce *Asma. Belmeki* doctorante en anglais pour son aide précieuse. Elle a toujours fait son possible pour m'aider

Il m'est agréable d'exprimer mes remerciements à toutes mes amies et mes collègues qui se sont mobilisées en me portant leur soutien au cours de l'élaboration de ce travail.

Mes derniers remerciements vont à ma petite famille qui a tout fait pour m'aider, qui m'a soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris.



Le style est comme le cristal, sa pureté fait son éclat.

« Victor hugo »

Liste des figures

Figure	Titre	Page
CHAPITRE I		
Figure 1	Onde électromagnétique. Les champs électriques et magnétiques, E et B, l'onde se propageant dans la direction z.	8
Figure 2	Spectre électromagnétique.	9
Figure 3	Tube à rayons X.	10
Figure 4	Réflexion de Bragg dans un cristal.	11
Figure 5	Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X.	11
Figure 6	(a) Diffractomètre à rayons-X, BRUKER D8 venture.	12
Figure 7	La fenêtre de WINGX.	14
Figure 8	Exemple sur la détermination du groupe d'espace par le logiciel WINGX.	15
Figure 9	Programme de SHELXS sur la fenêtre de WINGX.	16
Figure 10	Exemple sur un fichier d'instruction d'une molécule.	18
Figure 11	Le programme d'une résolution structurale par WINGX.	18
Figure 12	(a) Fichier final, (b) figure final ORTEP, obtenu après la résolution.	19
Figure 13	L'affinement des atomes lourds sur WINGX.	21
Figure 14	Structure finale de Bis créatininium fumarate fumarique après l'affinement.	23
Figure 15	Un spectromètre infrarouge de l'université de Khenchela.	25
Figure 16	Un spectre de KBr.	26
Figure 17	La presse.	26
Figure 18	Pompe hydraulique	27
Figure 19	Feuille de calcul Excel.	29
Figure 20	(a) Coller les valeurs copiées de l'Excel dans la feuille de calcul de l'Origin. (b) feuille de calcul affiche uniquement les signes dièses.	30
Figure 21	Traçage du graphe dans l'Origin.	31
Figure 22	L'enregistrement du graphe dans un fichier.	32
Figure 23	Echantillon traversé par une onde incidente monochromatique.	35
Figure 24	Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique par la diffusion Raman et Rayleigh.	37
Figure 25	Rais de diffusion Raman.	37
Figure 26	Le spectromètre Raman de l'université de Constantine 1	38

CHAPITRE II

Figure 1	Les quatre types d'indicateurs.	44
Figure 2	Schéma descriptif de distances interatomiques..	45
Figure 3	Schéma descriptif d'un angle de valence.	46
Figure 4	Schéma descriptif d'un angle de torsion.	47
Figure 5	Exemple sur une surface vide.	48
Figure 6	Couleurs appropriées à d_{norm} dans la SH.	49
Figure 7	Représentation graphique en 3D de la surface de <i>Hirshfeld</i> .	50
Figure 8	Empreintes digitales des interactions intermoléculaires.	51
Figure 9	Fenêtre graphique après la lecture du cif par <i>CrystalExplorer</i> .	52
Figure 10	Menu graphique des outils disponibles dans le logiciel <i>CrystalExplorer</i> .	53
Figure 11	La barre d'outils illustrée sur la fenêtre graphique du <i>CrystalExplorer</i> .	53
Figure 12	Option de la surface.	54
Figure 13	Informations sur la surface.	55
Figure 14	Informations sur la propriété de surface.	55
Figure 15	Fenêtre d'empreintes digitales.	56
Figure 16	Empreinte digitale, (a)sans filtrage, (b) filtré avec des contacts proches indiqués pour les atomes O à l'intérieur de la surface et les atomes H à l'extérieur.	57
Figure 17	Représentation graphique de la molécule de <i>Bis créatininium fumarate acide fumarique</i> réalisée avec le logiciel <i>Gaussian09</i> .	64
Figure 18	Représentation graphique du menu de calcul du logiciel Gaussian09 .	65

CHAPITRE III

Figure 1	La molécule, (1) créatinine et (2) créatine.	71
Figure 2	Projection des Positions atomiques de la créatinine le long de [010].	72
Figure 3	Site de protonation de la créatinine.	73
Figure 4	L'acide fumarique.	75
Figure 5	La liaison hydrogène dans l'acide carboxylique.	75
Figure 6	La liaison hydrogène dans l'acide fumarique.	76
Figure 7	Monocristal transparent du composé (BCFF).	77
Figure 8	Platon unité asymétrique du composé (BCFF).	80
Figure 9	ORTEP Distances inter atomiques (a) en Å et (b) angles de liaisons dans le cation.	81
Figure 10	(a) et (b) présente l'empilement cristallin du composé (BCFF), le long de l'axe a, montrant la liaison hydrogène N—H ... O et O—H ... O représentées en pointillés.	83
Figure 11	Projection de l'entité cationique suivant le plan (a) (b c), (b) le plan (a c).	85
Figure 12	Projection de l'entité cationique suivant le plan (a c).	85

Figure 13	ORTEP Distances interatomiques en Å et angles de liaisons dans l'anion.	86
Figure 14	(a) Empilement cristallin du fumarate et l'acide fumarique du composé(BCFF) le long de l'axe a, (b) plan carré du fumarate centré par acide fumarique.	87
Figure 15	Projection des anions dans la maille du composé (BCFF).	88
Figure 16	Position de l'acide fumarique dans la maille du composé (BCFF).	89
Figure 17	Environnement du cation créatininium dans le composé (BCFF).	89
Figure 18	Environnement de l'anion fumarate dans le composé (BCFF).	90
Figure 19	Environnement de l'acide fumarique dans le composé (BCFF).	91
Figure 20	Chaîne infinie $C_1^1(7)$ de la liaison $O-H...O$.	92
Figure 21	Graphes unitaires de la liaison c et d.	92
Figure 22	Chaîne infinie $C_1^1(6)$, de la liaison $N-H...O$.	93
Figure 23	Chaîne finie $D_1^1(7)$, de la liaison $N-H...O$.	94
Figure 24	Cycle $R_2^2(8)$ formés par les liaisons c et d.	94
Figure 25	Chaîne finie $D_3^2(7)$, des liaisons a, d, et e.	95
Figure 26	Cycle $R_6^5(28)$ formés par les liaisons a, c, d et e.	95
Figure 27	Structure moléculaire optimisée du (CFF).	97
Figure 28	Orbitales frontières HOMO et LUMO au sein du composé (CFF).	101
Figure 29	Spectres IR (a) expérimental, (b) théoriques, (c) Spectre Raman du (CFF).	103

CHAPITRE IV

Figure 1	(a) Mésitylène, (b) Acide benzène-1,3,5-tricarboxylique (TMA).	112
Figure 2	Platon, unité asymétrique du composé (CTMA).	116
Figure 3	ORTEP, distances inter atomiques (a) en Å et (b) angles de liaisons dans le cation.	117
Figure 4	Empilement de bicouches moléculaires montrant une interaction intermoléculaire (lignes pointillées) entre les molécules.	118
Figure 5	Les molécules de la bicouche1 du (CTMA) connectés en pointillés.	119
Figure 6	Les molécules de la bicouche 2 du (CTMA) liée par des liaisons représentées en pointillés.	120
Figure 7	(a) L'entité cationique $C_4H_8N_3O^+$ forme un zig zag, (b) projection de l'entité cationique suivant l'axe c	121
Figure 8	(a) Projection de l'entité anionique $C_9H_5O_6^-$ suivant le plan (a c) (b) distances de liaisons de C—O dans l'anion du composé (CTMA).	122
Figure 9	(a) La molécule H_2O du composé (CTMA) dans la maille, (b) couches formées par l'eau suivant le plan (a c).	123
Figure 10	La géométrie trièdre de la molécule d'eau dans le composé (CTMA).	123
Figure 11	Environnement du cation créatininium dans le composé (CTMA).	124

Figure 12	Environnement de l'anion 3,5-dicarboxybenzoate dans le composé (CTMA).	125
Figure 13	(a) La molécule d'eau en sandwich de la bicouche 1, (b) environnement de la molécule d'eau dans (CTMA).	126
Figure 14	Les graphes cycliques du modèle des liaisons hydrogène du composé (CTMA).	127
Figure 15	(a) Chaîne infinie formée par la liaison hydrogène f , (b) Chaîne infinie formée par les liaisons hydrogène (a, b, c) dans le composé (CTMA).	127
Figure 16	Les graphes quaternaires des liaisons hydrogène du composé (CTMA).	128
Figure 17	L'interconnexion entre les différents graphes dans le composé (CTMA).	128
Figure 18	Structure moléculaire optimisée du (CTMA).	129
Figure 19	Orbitales frontières HOMO et LUMO au sein du composé (CTMA).	133
Figure 20	Spectres IR (a) expérimental, (b) théoriques, (c) Spectre Raman du (CTMA).	135
Figure 21	La planéité du cation créatininium dans les deux composés (BCFF), (CTMA).	139

CHAPITRE V

Figure 1	A) Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld autour du composé (BCFF) dans l'intervalle de 0,5-1,5 Å. B) Rotation de 180°.	144
Figure 2	Entourage moléculaire de la Surface de Hirshfeld.	145
Figure 3	Empreintes digitales du composé (BCFF) montrant la totalité des contacts interatomiques.	146
Figure 4	Empreintes digitales dévoilant les pourcentages des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la SH dans le composé (BCFF).	150
Figure 5	Mode de représentation d_e de la SH visualisant l'environnement anionique.	151
Figure 6	Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la SH entourant les anions fumarate.	152
Figure 7	Construction du mode d_e de la SH autour du cation	153
Figure 8	Empreintes digitales représentant les points (d_i , d_e) découlant des différents contacts intermoléculaires.	154
Figure 9	A) Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld du composé (CTMA) dans l'intervalle de 0,5-1,5 Å avec attribution des interactions interatomiques les plus pertinentes. B) Rotation de 180°.	156
Figure 10	Environnement moléculaire de la SH englobant le composé (CTMA).	157
Figure 11	Surface de Hirshfeld illustrant les faibles interactions intermoléculaires.	158
Figure 12	Empreintes digitales du composé (CTMA) montrant la totalité des contacts interatomiques.	159
Figure 13	Empreintes digitales dévoilant les pourcentages des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la SH dans le composé (CTMA).	164

Figure 14	Mode de représentation d_e et d_i de la <i>SH</i> visualisant l'environnement de l'anion.	165
Figure 15	Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la <i>SH</i> entourant les anions.	167
Figure 16	Mode de représentation d_e et d_i de la <i>SH</i> visualisant l'environnement du cation.	167
Figure 17	Diagramme 2D représentant les points (d_i , d_e) des contacts interatomiques contribuant à la surface Hirshfeld englobant les cations dans le composé (CTMA).	168
Figure 18	Surface moléculaire d'Hirshfeld autour du composé (BCFF). (a) <i>Shape Index</i> (b) <i>Curvedness</i> .	170
Figure 19	Surface moléculaire d'Hirshfeld autour du composé (CTMA). (a) <i>Shape Index</i> (b) <i>Curvedness</i> .	171
Figure 20	Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires à la <i>SH</i> dans les composés (BCFF), (CTMA).	172

Liste des Schémas

Schéma	Titre	Page
CHAPITRE III		
Schéma 1	Réaction de protonation du composé (BCFF).	77
CHAPITRE IV		
Schéma 1	Réaction de protonation du composé (CTMA).	113

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
CHAPITRE III		
Tableau 01	Les énergies de stabilité des formes tautomériques pour le cation créatininium.	74
Tableau 02	Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement du composé (BCFF).	78
Tableau 03	Affinement de la structure du (BCFF).	79
Tableau 04	Comparaison des distances et angles de liaisons dans le cation de (BCFF) avec les composés similaires.	82
Tableau 05	Les liaisons hydrogène (Å) et angles (°) du composé (BCFF).	84
Tableau 06	Paramètres géométriques déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-311 + G (d, p) pour les composés (BCFF).	98
Tableau 07	Valeurs calculées d'énergie HOMO-LUMO par DFT / B3LYP / 6-311 + G. du (BCFF)	100
Tableau 08	Valeurs des nombres d'ondes de vibration (cm ⁻¹) du (BCFF) calculées par les méthodes expérimentales et de DFT.	105
CHAPITRE IV		
Tableau 01	Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement du (CTMA).	114
Tableau 02	Affinement de la structure du (CTMA).	115
Tableau 03	Distances et angles de liaisons dans le cation de (CTMA).	117
Tableau 04	Liaisons hydrogène (Å) et angles (°) du composé (CTMA)	119
Tableau 05	Paramètres géométriques déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-311 + G (d, p) pour les composés (CTMA).	130
Tableau 06	Valeurs calculées d'énergie HOMO-LUMO par DFT / B3LYP / 6-311 + G (d, p) du (CTMA).	132
Tableau 07	Valeurs des nombres d'ondes de vibration (cm ⁻¹) du (CTMA) calculées à l'aide des méthodes expérimentales et de DFT.	137

Liste des abréviations

- BCFF:** Bis créatininium fumarate acide fumarique.
- CTMA:** Créatininium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate.
- CSD:** Cambridge Structural Database.
- DFT:** Density Functional Theory; (La théorie de la fonctionnelle de la densité).
- LDA:** Approximation de la densité locale.
- GGA:** Approximation des gradients généralisée.
- B3LYP:** Becke 's – Three parameter - Lee, Yang and Parr.
- FMO:** frontier molecular Orbitals ; (Orbitales moléculaires frontières).
- HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital; (orbitale moléculaire la plus haute).
- LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital; (orbitale la plus basse en énergie non occupée).
- SH:** La surface de *Hirshfeld*.
- R facteur:** facteur de fiabilité non pondéré.
- RW :** facteur de fiabilité pondéré.
- GOF:** Estimé de la variance.
- SIR:** semi invariant Représentation.
- SHELX:** Programme d'analyse des structures cristallines.
- SHELXS:** solution (Solve).
- SHELXL:** Analyse par moindre carrées (Least Square).
- str:** stretching; (élongation).
- sym. Str:** symmetric stretching; (élongation symétrique).
- asym. Str:** asymmetric stretching; (élongation asymétrique).
- i.p.def:** in phase deformation; (en phase de déformation).
- asy. str. Combi:** asymmetric stretching combination; (combinaison d'élongation asymétrique).

asy.def: asymmetric deformation; (déformation asymétrique).

i.p.bend: in plane bending; (déformation dans le plan).

wag: wagging; (Agitation hors du plant).

rock: rocking; (basculé, rotation)

twist: twisting; (torsion).

sciss: scissoring: cisaillement.

Ring breathing: vibration dans le cycle.

Wag: Wagging; (balancement).

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	2
Références	5
Chapitre I: Méthodes expérimentales et logiciels.	
I. Introduction	7
II. Les rayons X.	7
II.1. Les rayons X.	9
II.2. Diffraction des rayons X sur un monocristal.	10
II.2.1. Principe de la diffraction des rayons X	10
II.2.2. Appareillage.	12
II.2.3. Choix du monocristal avec la collecte des images de diffraction.	13
II.3. Les étapes de la résolution complète d'une structure.	14
II.3.1. Recherche des paramètres de la maille.	15
II.3.2. Détermination du groupe d'espace.	15
II.3.3. Démarche de la résolution structurale.	16
a) Programme SHELXS.	16
b) Analyse des résultats de l'affinement structural.	19
b.1) Facteur de structure.	20
b.2) Facteur de reliabilité R.	20
c) L'affinement d'une molécule.	21
c.1) Les atomes lourds.	22
c.2) Les atomes d'hydrogène.	22
c.3) La structure complète.	22
c.4) Géométrie de la molécule.	22
III. La spectroscopie infrarouge.	24
III.1. Description.	24
III.2. Acquisition d'un spectre IR en pastille de KBr.	25

III.3. La presse.	26
III.4. Préparation d'une pastille.	27
III.5. Enregistrement d'un spectre.	28
IV. La spectroscopie Raman.	34
I V.1. Le principe de la spectroscopie Raman.	34
IV.2. Description d'un spectromètre Raman.	38
V. Conclusion.	38
VI. Références.	39

Chapitre II: Etude bibliographique sur la liaison hydrogène, la surface de *Hirshfeld* et la théorie (DFT).

I. Introduction	42
II. Liaisons hydrogène.	42
III. Méthode des graphes.	43
IV. Les paramètres géométriques.	45
IV.1. Distances interatomiques.	45
a) Angles de valence.	45
b) Angle de torsion.	46
V. La surface de <i>Hirshfeld</i> (<i>SH</i>).	47
V.1. Propriétés de La surface de <i>Hirshfeld</i> .	48
V.2. Analyse de la surface de <i>Hirshfeld</i> .	50
V.3. Empreintes digitales 2D des surfaces <i>Hirshfeld</i> .	51
VI. Utilisation du logiciel <i>CrystalExolrer</i> .	52
VI.1. La barre d'outils.	53
VI.2. Générer des surfaces.	54
VI.3. Affichage des tracés d'empreintes digitales.	55
VI.4. Tracés d'empreintes digitales filtrées.	56
VII. La théorie de la fonctionnelle de la densité.	58
VII.1. L'approximation de la densité locale.	59

VII.2. Forme mathématique de quelques potentiels de corrélation.	60
a) Forme de Hedin-Lundqvist.	60
VII.3. Approximation des gradients généralisée (GGA).	60
a) Description mathématique de l'échange en GGA.	61
VII.4. Nomenclature des fonctionnelles : l'exemple de B3LYP.	62
VIII. Logiciel Gaussian09 de calcul DFT.	62
VIII.1. L'utilisation du logiciel.	63
IX. Orbitales moléculaires frontières (FMO).	65
X. Conclusion.	66
XI. Références.	67

Chapitre III: Etude structurale du composé Bis créatininium fumarate acide fumarique (BCFF).

I. Introduction.	71
II. Partie Expérimentale.	76
II.1. Synthèse du composé (BCFF).	76
III. Etude Cristallographique.	77
III.1. Conditions d'enregistrement des intensités.	77
III.2. Résolution et affinement de la structure du (BCFF).	78
III.3. Unité asymétrique.	80
III.4. Description de la structure.	80
III.5. L'empilement des différentes entités:	84
III.5.1. Le cation créatininium ($C_4H_8N_3O^+$).	84
III.5.2. L'ion fumarate et l'acide fumarique du composé (BCFF).	86
III.5.3. L'anion fumarate ($C_4H_2O_4^{2-}$).	88
III.5.4. La molécule neutre d'acide fumarique ($C_4H_4O_4$).	88
III.6. Environnement des différentes entités.	89
III.6.1. Environnement du cation créatininium ($C_4H_8N_3O^+$).	89
III.6.2. Environnement de L'anion fumarate ($C_4H_2O_4^{2-}$).	90
III.6.3. Environnement de l'acide fumarique ($C_4H_4O_4$).	90
III.7. Graphes et Motifs des liaisons hydrogènes du composé (BCFF).	91
III.7.1. Liaisons hydrogènes de type O—H...O.	91

III.7.2. Liaisons hydrogène de type N—H...O.	92
a) Les graphes unitaires et la combinaison entre les graphes unitaires.	92
b) Les graphes binaires	94
III.7.3. Liaisons hydrogènes de type O—H...O et N—H...O.	94
IV. Calculs quantiques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	96
V. Etude des propriétés électroniques du (BCFF).	99
VI. Analyse des spectres vibrationnels.	102
VI.1. Caractérisation par spectroscopie IR et Raman.	102
VII. Conclusion.	106
VIII. Références.	107
Chapitre IV: Etude structurale du composé créatininium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (CTMA).	
I. Introduction.	112
II. Partie Expérimentale.	113
II.1. Synthèse du composé (CTMA).	113
III. Etude Cristallographique.	113
III.1. Conditions d'enregistrement des intensités.	113
III.2. Résolution et affinement de la structure (CTMA).	114
III.3. Unité asymétrique.	115
III.4. Description de la structure.	116
III.5. L'empilement des différentes entités:	120
III.5.1. Le cation créatininium ($C_4H_8N_3O^+$).	120
III.5. 2. L'anion 3,5-dicarboxybenzoate ($C_9H_5O_6^-$).	121
III.5.3. La molécule d'eau.	122
III.6. Environnement des différentes entités.	124
III.6.1. Environnement du cation créatininium ($C_4H_8N_3O^+$).	124
III.6.2. Environnement de L'anion 3,5-dicarboxybenzoate ($C_9H_5O_6^-$).	125
III.6.3. Environnement de la molécule d'eau.	125
III.7. Graphes et Motifs des liaisons hydrogènes du composé (CTMA).	126

IV. Calculs quantiques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	129
V. Etude des propriétés électroniques.	132
VI. Analyse des spectres vibrationnels (CTMA).	134
VI.1. Caractérisation par spectroscopie IR et Raman.	134
VII. Etude comparative entre (BCFF) et (CTMA).	138
VIII. Conclusion.	139
IX. Références.	141
Chapitre V: Etude des interactions intermoléculaires par l'analyse de la surface de Hirshfeld du composé (BCFF) et (CTMA).	
I. Introduction.	143
II. Etude des interactions intermoléculaires par l'analyse de la surface de Hirshfeld dans le composé (BCFF).	143
III. Représentation <i>de</i> de la <i>SH</i> autour des différentes entités dans le composé (BCFF).	150
III.1. Autour des anions.	150
III.2. Autour des cations.	152
IV Etude des interactions intermoléculaires par l'analyse de la surface de Hirshfeld dans le composé (CTMA).	154
IV.1. Contacts de type O···H/H···O.	160
IV.2. Contacts de type H···H.	160
IV.3. Contacts de type C···H/H···C.	160
IV.4. Contacts de type C···O/O···C	160
IV.5. Contacts de type N···H/H···N.	161
IV.6. Contacts de type C···C et O···O.	161
V Représentation <i>d_e</i> et <i>d_i</i> de la <i>SH</i> autour des différentes entités dans le composé (CTMA).	165
V.1. Autour des anions.	165
V.2. Autour des cations	167
VI Représentation des surfaces « <i>Shape Index</i> » et « <i>Curvedness</i> » autour des composés (BCFF) et (CTMA).	169
VII Etude comparative.	172
VIII Conclusion.	173

IX Références.	174
CONCLUSION GENERALE	176
ANNEXES	179
PUBLICATIONS	189

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L

a cristallographie est une science qui a joué depuis l'Antiquité un rôle clé pour répondre aux plus grands défis de l'humanité: la santé, l'énergie, les matériaux, l'environnement...

Cette science est omniprésente dans la vie quotidienne et indispensable à l'élaboration de tous les nouveaux matériaux, surtout ceux qui sont riches en liaisons hydrogènes.

La liaison hydrogène joue un rôle très important du point de vue structural, malgré sa faible énergie, car elle assure la cohésion inter moléculaire (glace, alcools, phénols, hydroxydes, sels hydratés, etc.), elle est responsable de l'associations entre les diverses bases fondamentales entrant dans l'édification des acides nucléiques ainsi qu'entre les protéines qui constituent les tissus vivants (réf. biologie-La biologie moléculaire, protéines).

Au cours des dernières années, de nouveaux types de liaisons hydrogènes ont été réalisés par des réactions de transfert de proton ^[1-2] entre les acides carboxyliques et des variétés de bases qui contiennent de l'azote, donnant parfois naissance à des propriétés intéressantes telles que le comportement optique non linéaire ^[3-4-5-6].

Les réactions de transfert de protons sont également utilisés dans la préparation des matériaux optoélectroniques ^[7-8]. En outre, les cristaux organiques ioniques sont des matériaux très importants. De plus, la non-linéarité optique photo-induite est également observée dans les cristaux ioniques centrosymétriques ^[9].

¹ A.A. Jahubar, S. Thangarasu, S. Athimoolam, B. Sridhar and S. Asath Bahadur, Arch. Phy. Res, 3 (5) (2012) 354-362.

² V. Thayanithi, P. Praveen Kumar, B. Gunasekaran, IUCrData 1, (2016) p. x160989.

³ R. Thirumurugan, K. Anitha, Mater. Lett. 206 (2017) 30–33.

⁴ R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, J. Mol. Struct, 1149 (2017) 48-57.

⁵ R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, Mater. Lett, 185 (2016) 214-217.

⁶ R. Thirumurugan, K. Anitha, J. Mol. Struct, 1146 (2017) 273-284.

⁷ R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, Optic Laser. Technol. 105 (2018)106-113.

⁸ R. Thirumurugan, K. Anitha, Mater. Lett, 206 (2017) 30-33.

⁹ M.K. Kumar, S. Sudhahar, P. Pandi, G. Bhagavannarayana, R.M. Kumar, Opt. Mater, 36 (2014) 988-995.

Dans la littérature récente il existe de nombreux exemples de molécules organiques fonctionnalisées avec des groupes donneurs-accepteurs de liaison hydrogène. Les acides carboxyliques^{10,11} sont quelques exemples qui illustrent d'excellents systèmes de modèles pour la préparation de nouveaux composés à transfert de protons, d'où notre intérêt d'étudier de nouveaux composés organiques à base de la créatinine et des acides organiques qui forment des complexes avec de nombreuses molécules organiques [12-13-14].

- **Structure de la thèse.**

La thèse se présente en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente une revue de la littérature concernant les: Principes des méthodes de caractérisation et leurs appareillages, ainsi que certains logiciels, dans le but de déterminer la géométrie des nouveaux cristaux organiques: les rayons X (diffractomètre pour mono cristaux), la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur la liaison hydrogène, les paramètres structuraux, la théorie des graphes et la surface de Hirshfeld. *La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* et les techniques de calcul théorique effectué par le logiciel **Gaussian 09**. et les orbitales frontières ont été abordés dans ce chapitre.

Le troisième et le quatrième chapitre sont consacrées à l'étude structurale détaillée par diffraction des RX sur monocristaux de deux nouveaux composés organiques à base de la créatinine, Bis creatininium fumarate acide fumarique (**BCFF**), créatininium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (**CTMA**), nous présentons une caractérisation par FT-IR et Raman. Les descripteurs de jeu de graphes des interactions de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires, la stabilisation des deux composés a également été rapportée et discutée. Ces chapitres, ont été complétés par des calculs théoriques (DFT) en utilisant les ensembles de base B3LYP / 6-311 +G (d, p). A la fin, pour comprendre le comportement moléculaire, nous avons calculé et visualisé l'HOMO et la LUMO avec Gaussian 09 et le logiciel GaussView 5.0.

¹⁰ G. Smith, C. H. L. Kennard, K. A. Byriel, Aust. J. Chem, 50 (1997) 1021.

¹¹ X. Mei, C. Wolf, Eur, J. Org. Chem, 21 (2004) 4340.

¹² R. Thomas, G.U. Kulkarni, J. Mol. Struct, 873 (2008) 160–167.

¹³ V. N. Yadav, C. H. Görbitz, Acta Cryst, C 70 (2014) 43-45.

¹⁴ M. Tabatabaee, M. Ghassemzadeh, P. Jafaria and H. R. Khavasic, Acta Cryst, E63 (2007) o1001–o1002.

Le cinquième chapitre est basé sur les interactions intermoléculaires des nouveaux composés, examinés par une approche complémentaire basée sur l'analyse de surface de *Hirshfeld*, au moyen des tracés (empreinte digitale 2D associés) qui ont permis de révéler des similitudes et des différences dans les structures cristallines.

Nous clôturons cette thèse par une conclusion générale rassemblant le bilan des travaux présentés.

Les résultats des mesures expérimentales des deux composés sont rassemblés dans des annexes.

Ce travail a fait l'objet d'une publication dans le journal international, *Molecular Structure* (ELSEVIER).

«A structural comparative study of charge transfer compounds: Synthesis, crystal structure, IR, Raman-spectroscopy, DFT computation and hirshfeld surface analysis» ^[15].

¹⁵ W. Falek, R. Benali-Cherif, L. Golea, S. Samai, N. Benali-Cherif, El. Bendeif, I. Daoud, J. Mol. Struct, 1192 (2019) 132-144.

Références.

- 1 A.A. Jahubar, S. Thangarasu, S. Athimoolam, B. Sridhar and S. Asath Bahadur, Arch. Phy. Res, 3 (5) (2012) 354-362.
- 2 V. Thayarithi, P. Praveen Kumar, B. Gunasekaran, IUCrData 1, (2016) p. x160989.
- 3 R. Thirumurugan, K. Anitha, Mater. Lett. 206 (2017) 30–33.
- 4 R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, J. Mol. Struct, 1149 (2017) 48-57.
- 5 R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, Mater. Lett, 185 (2016) 214-217.
- 6 R. Thirumurugan, K. Anitha, J. Mol. Struct, 1146 (2017) 273-284.
- 7 R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, Optic Laser. Technol. 105 (2018)106-113.
- 8 R. Thirumurugan, K. Anitha, Mater. Lett, 206 (2017) 30-33.
- 9 M.K. Kumar, S. Sudhahar, P. Pandi, G. Bhagavannarayana, R.M. Kumar, Opt. Mater, 36 (2014) 988-995.
- 10 G. Smith, C. H. L. Kennard, K. A. Byriel, Aust. J. Chem, 50 (1997) 1021.
- 11 X. Mei, C. Wolf, Eur, J. Org. Chem, 21 (2004) 4340.
- 12 R. Thomas, G.U. Kulkarni, J. Mol. Struct, 873 (2008) 160–167.
- 13 V. N. Yadav, C. H. Görbitz, Acta cryst, C 70 (2014) 43-45.
- 14 M. Tabatabaee, M. Ghassemzadeh, P. Jafaria and H. R. Khavasic, Acta Cryst, E63 (2007) o1001–o1002.
- 15 W. Falek, R. Benali-Cherif, L. Golea, S. Samai, N. Benali-Cherif, El. Bendeif, I. Daoud, J. Mol. Struct, 1192 (2019) 132-144.

Chapitre I

Méthodes expérimentales et logiciels

I. Introduction.

La cristallographie est la branche des sciences exactes qui se consacre à l'étude de la structure de la matière à l'échelle atomique, détermination, classification et interprétation des structures géométriques des solides et en particulier celle des cristaux ^[1].

Les solides cristallins sont constitués d'arrangements tridimensionnels périodiques d'atomes, reliés entre eux par des liaisons chimiques qui constituent autant d'oscillateurs atomiques.

Les spectroscopies vibrationnelles, sont des outils précieux porteurs d'informations cristallographiques et dynamiques. Aussi, la diffraction des rayons X est une méthode expérimentale permettant de déterminer la structure cristalline.

Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X, monochromatique sur un mono-cristal et de détecter l'intensité des rayons diffractés par celui-ci. Les rayons X utilisés dans la diffraction ont une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques et permettent ainsi d'obtenir des informations structurales sur le composé étudié.

II. Les rayons X.

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il nomme les rayons qu'il a découverts "Rayons X" ("X" comme l'inconnue en Mathématiques). Les rayons X traversent les parois opaques et révèlent l'intérieur du corps humain a immédiatement donné un grand retentissement populaire à cette découverte scientifique.

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique, au même titre que la lumière visible, l'ultra-violet, l'infra-rouge, les micro-ondes, les ondes radio ou les rayons gamma.

Une onde électromagnétique est due à un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires oscillants en phase (**figure 1**). Elle se propage dans le vide à la vitesse de la lumière ($c = 299792458$ m/s). Dans le cas d'une onde sinusoïdale ou monochromatique, elle a une fréquence ν définie et une période $T = 1/\nu$. La longueur d'onde λ est la distance parcourue par l'onde en une période, soit $\lambda = c T = c/\nu$.

¹ R. Bousseboua, Influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène dans de nouveaux composés hybrides, Mémoire de Magistère, Université Mentouri-Constantine, (2010).

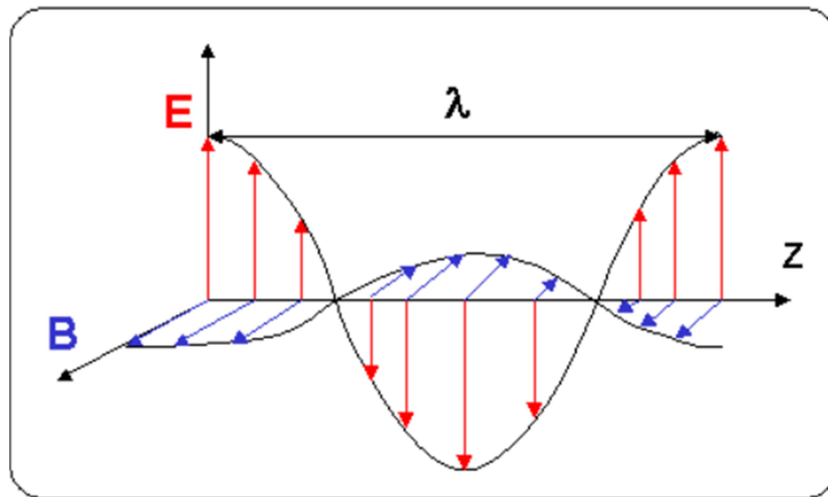


Figure 1: Onde électromagnétique. Les champs électriques et magnétiques, E et B, l'onde se propageant dans la direction z.

Les ondes électromagnétiques sont classées et nommées en fonction de leur domaine de fréquence (**figure 2**). Bien que de même nature, les ondes d'un domaine de fréquence à l'autre correspondent à des mécanismes d'émission différents et exigent des techniques différentes de détection.

On appelle rayons X les ondes électromagnétiques dont les fréquences sont comprises entre 10^{16} Hz et 10^{20} Hz. Les longueurs d'ondes sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-12} m, et les énergies des photons X sont comprises entre 40 et 4×10^5 eV. Ces énergies sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison des électrons des couches internes des atomes (de l'ordre du keV). Le domaine des rayons X se situe entre l'ultra-violet et les rayons gamma ^[1].

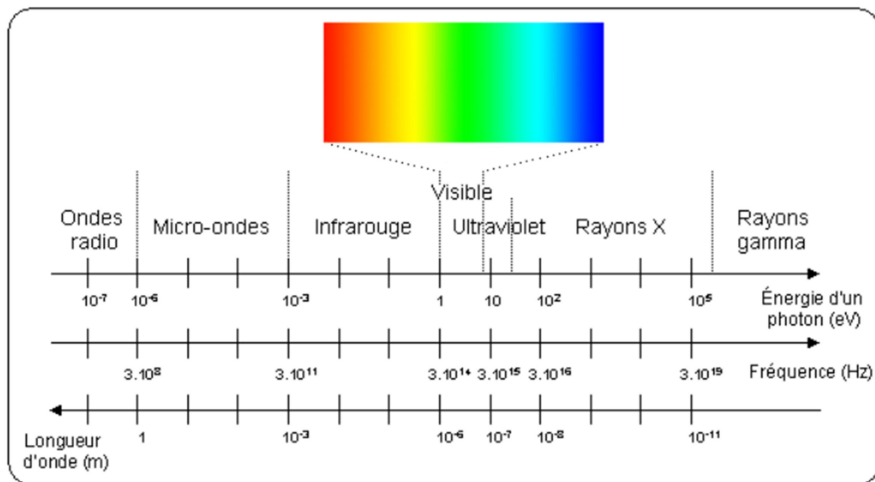


Figure 2: Spectre électromagnétique.

II.1. Production de rayons X.

Les rayons X sont produits dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge (**figure 3**). Le principe est le suivant : des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 kV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (Cu, Mo, W, Ag, Fe). Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung) dont une partie dans le domaine des rayons X.
- les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental.

Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique perdue par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique.

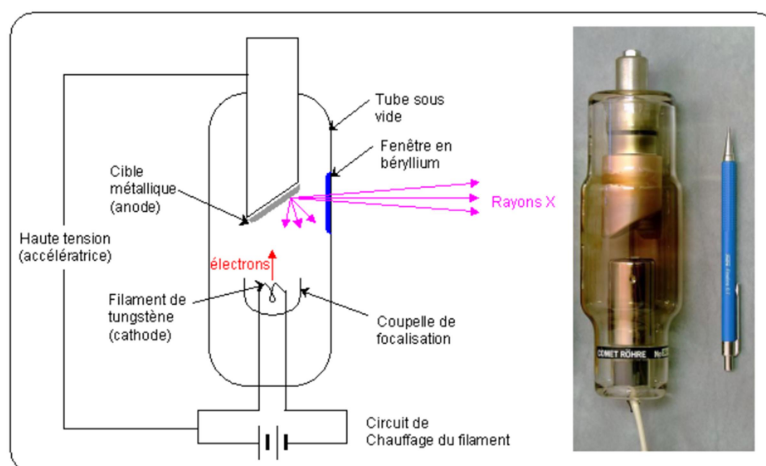


Figure 3 : Tube à rayons X.

II.2. Diffraction des rayons X sur un monocristal.

II.2.1. Principe de la diffraction des rayons X.

Si un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les électrons de ce dernier commencent à osciller et sont soumis à une accélération. Par conséquent chaque électron émet des ondes électromagnétiques de même énergie, qui interfèrent soit de manière constructive, soit de manière destructive. Les atomes du cristal étant arrangés périodiquement les rayons transmis sortent du cristal dans des directions privilégiées et leurs intensités sont amplifiées ^[2].

Le phénomène de diffraction est donné de manière simple dans le réseau direct par la relation dite loi de Bragg (Figure 4).

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

où

n est l'ordre de la diffraction.

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

d la distance entre deux plans réticulaires (hkl) Chaque cristal est caractérisé par la distance d plans atomiques de sa maille principale.

θ l'angle d'incidence des rayons X.

² R. Takouachet, Composés hybrides et complexes organométalliques à base d'amines et de bases azotées, Thèse de Doctorat, Université Abbes Laghrour, Khenchela, (2016).

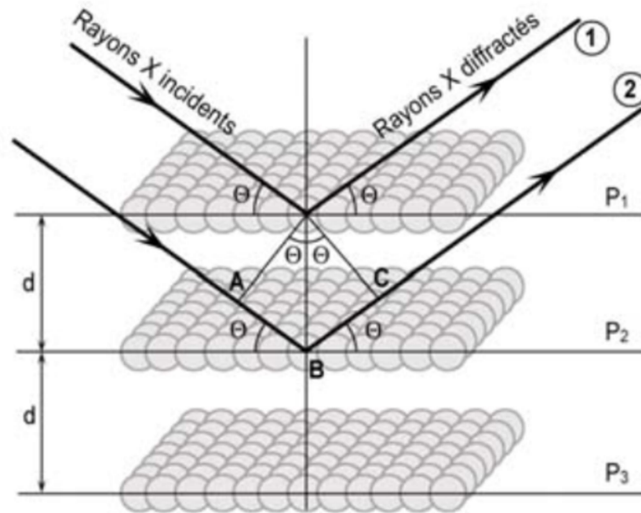


Figure 4: Réflexion de Bragg dans un cristal.

Les rayons diffractés sont détectés sur un cliché de diffraction (**Figure 5**) qui est constitué de taches ou pics de Bragg. Le cliché de diffraction contient plusieurs informations, la position des pics de Bragg est caractéristique des paramètres de la maille du cristal tandis que leur intensité est fonction des atomes qui constituent le plan diffractant.

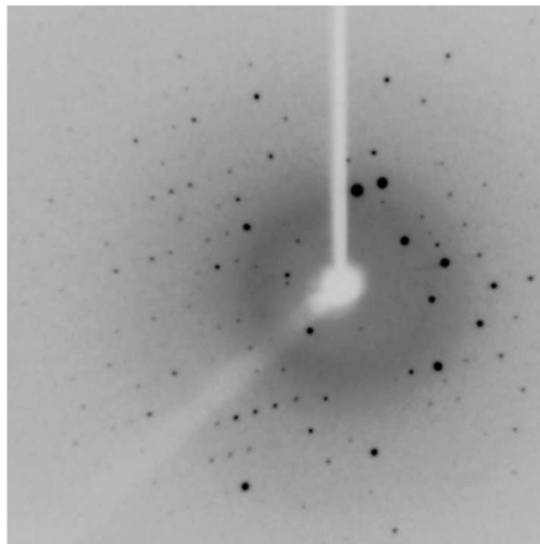


Figure 5: Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X.

II.2.2. Appareillage.

Pour l'acquisition des données utilisées dans les affinements structuraux, nous avons utilisé un diffractomètre BRUKER D8 venture équipé de de micro-source de rayons X (*Mo*) (**Figure 6**). Le diffractomètre est piloté par un PC. A note que toutes les données de diffraction ont été enregistrées avec la longueur d'onde du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

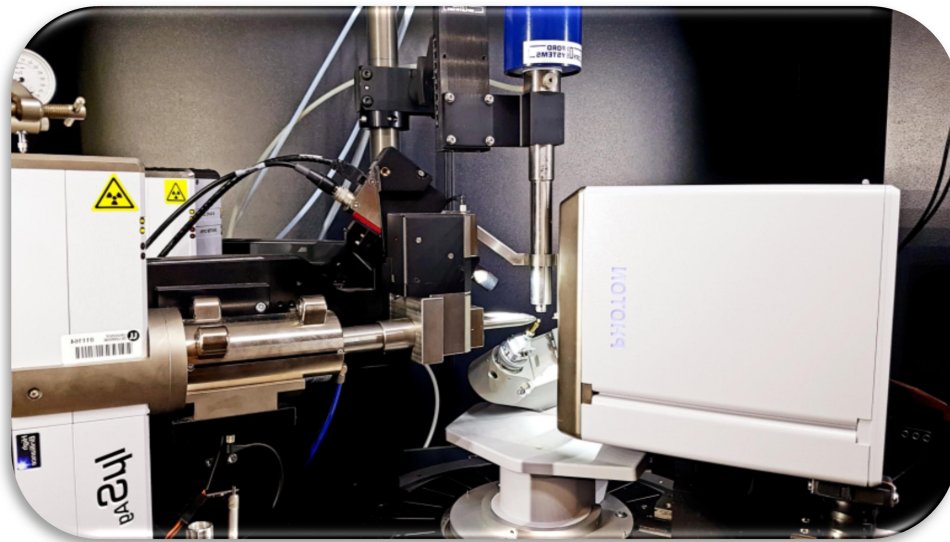


Figure.6: (a) Diffractomètre à rayons-X, BRUKER D8 venture.

II.2.3. Choix du monocristal avec la collecte des images de diffraction ^[3].

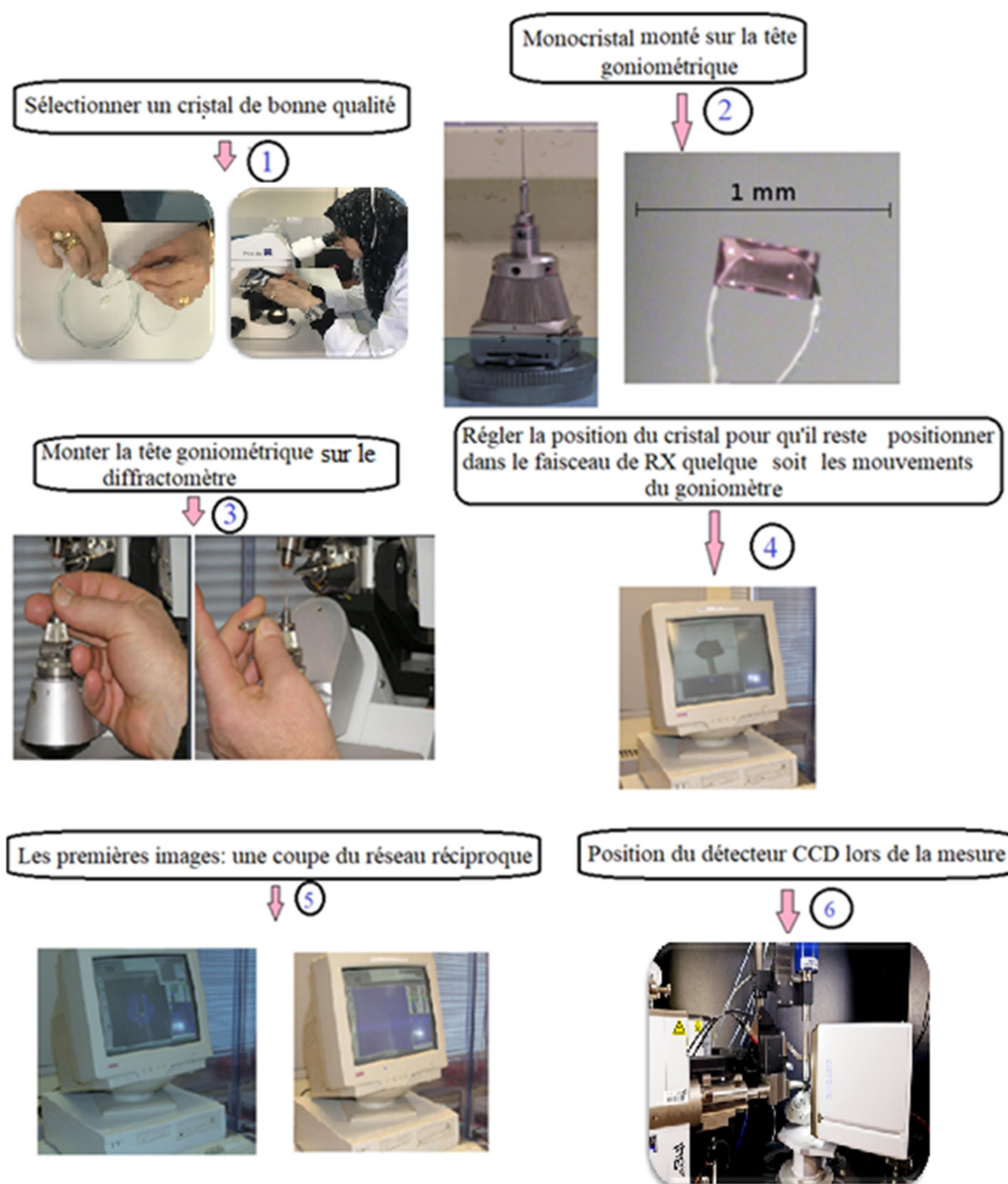


Diagramme 1: Résumant les principales étapes de la diffraction d'un monocristal.

³ H. Athmani, Interactions interatomiques dans les composés à base d'éléments IVA, VA et VIA. Thèse de Doctorat, Université Abbes Laghrour Khenchela, (2019).

➤ **La septième étape de la collecte des images.**

- Mesurer 10 images (coupes dans le réseau réciproque) pour déterminer la maille élémentaire.
- Lancer la mesure des données complètes (toute la sphère d'Ewald ou une fraction selon la symétrie cristalline).
- Intégrer les données et résoudre la structure.

II.3. Les étapes de la résolution complète d'une structure.

La détermination structurale est faite à l'aide du programme WINGX^[4] qui est une interface Windows regroupant les logiciels nécessaires à la résolution des structures cristallines (**figure 7**).

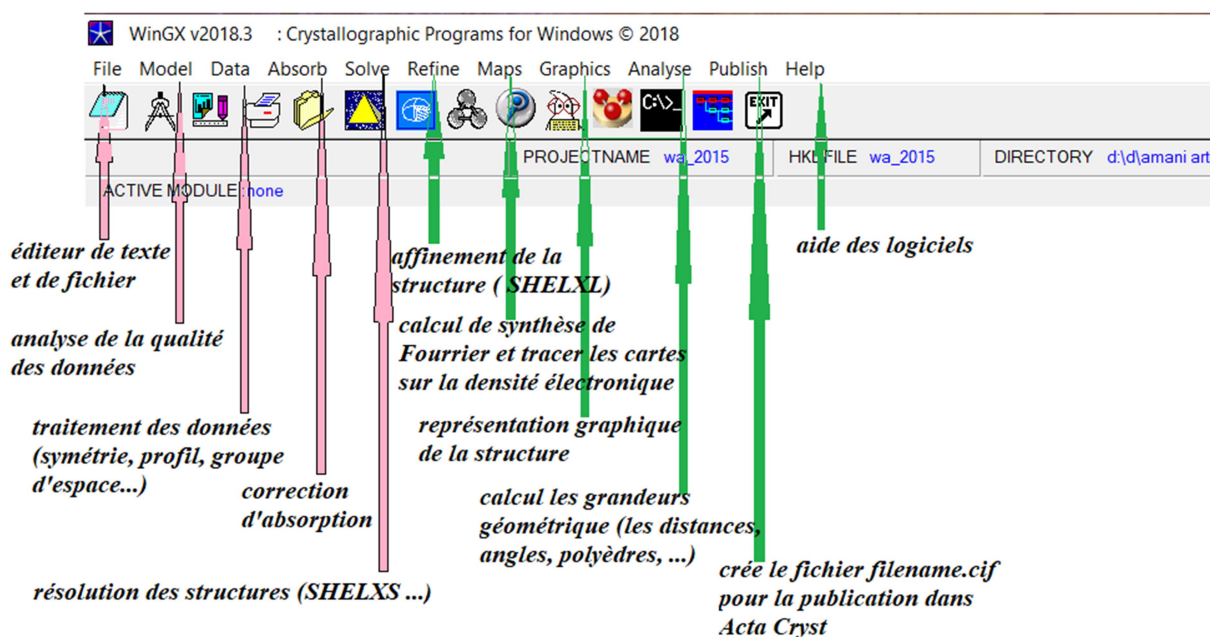


Figure. 7: La fenêtre de WINGX.

⁴ L. J. Farrugia, J. Appl, Cryst, 45 (2012) 849-854.

II.3.1. Recherche des paramètres de la maille.

L'analyse par diffraction des rayons X d'un monocristal a conduit à un système cristallin d'une maille (monoclinique,...) avec les paramètres suivants : a, b, c (Å) et α , β , γ (°).

Le nombre de molécules par maille (Z), est calculé par l'expression suivante:

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécul}} = \frac{\rho V N}{M}$$

M: Masse Moléculaire ;

V: Volume de la maille;

N: Nombre d'Avogadro;

P : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

$$V = a b c \sqrt{(1 + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)}$$

II.3.2. Détermination du groupe d'espace.

Le groupe d'espace peut être déterminé directement par le logiciel WING X (menu DATA puis HKL TOOL ensuite sur SpaceGroup (**figure 8**)) qui tient compte des extinctions systématiques.

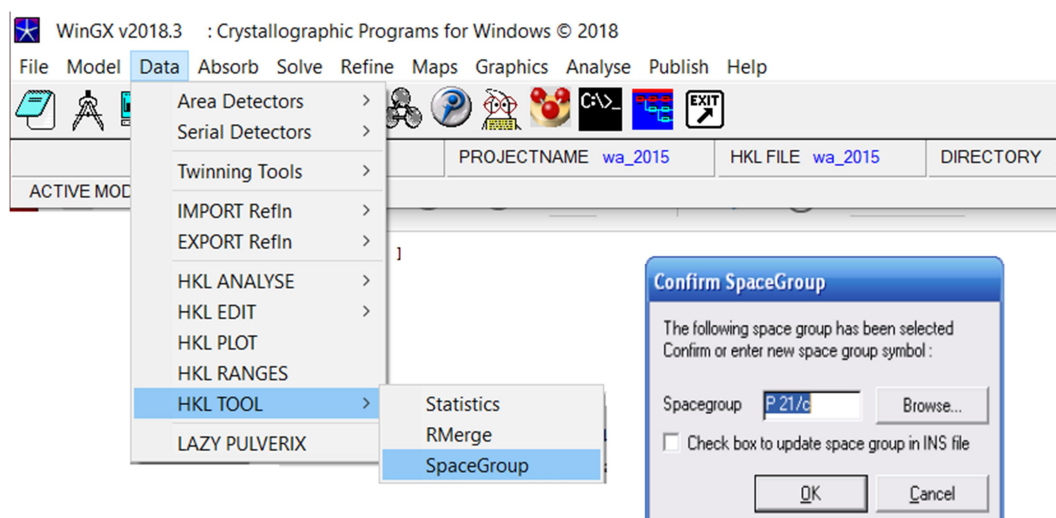


Figure 8: Exemple sur la détermination du groupe d'espace par le logiciel WING X.

II.3.3. Démarche de la résolution structurale ^[5].

a) Programme SHELXS.

Le programme SHELXS est un programme de résolution des structures cristallines utilisant les méthodes directes et la méthode de Patterson. Ce programme permet non seulement de résoudre les petites structures dites structures simples mais aussi celles des macromolécules. En ce sens, il permet de localiser les atomes "lourds". Le programme SHELXS fait un calcul approché des facteurs de structures normalisées E et sélectionne par la suite les réflexions qui ont une valeur de E élevée.

Ensuite, le programme calcule la densité électronique dans la maille par synthèse de Fourier ainsi que les distances de liaisons et les angles de valence entre les pics définis par leurs densités électroniques. Enfin, le programme choisit les pics susceptibles de définir les positions atomiques sur une carte dite carte de Fourier, la **figure 9** montre le programme de SHELXS sur la fenêtre de WINGX.

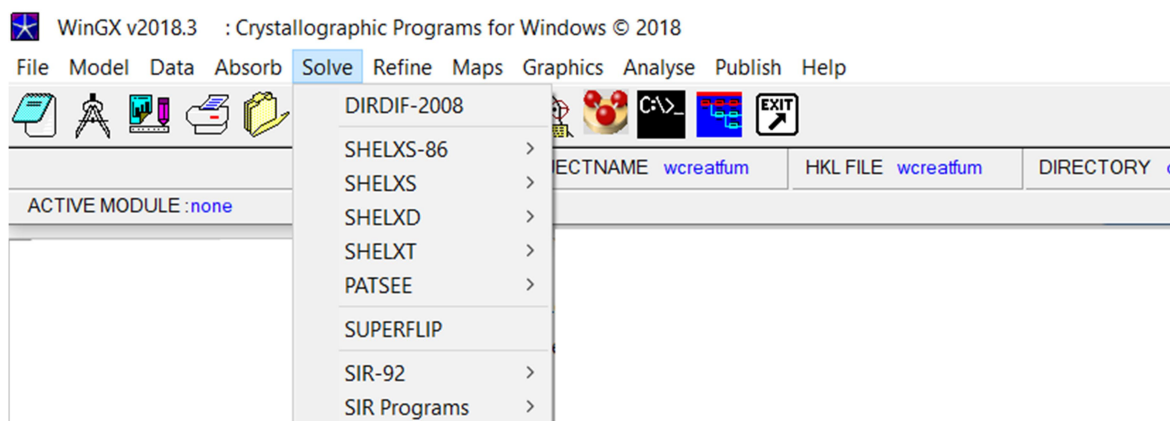


Figure 9: Programme de SHELXS sur la fenêtre de WINGX.

Avant d'entamer la résolution structurale, il est nécessaire de créer un fichier d'instruction Fichier .ins (input file) et "nom.hkl" qui contient les réflexions hkl, les facteurs de structure observés et leurs écart-types.

Le fichier "nom.ins" présenté sur la **figure 10** contient les instructions suivantes :

⁵ A. Dadi, Etude Structurale De L'aniline, Mémoire de Master, université Dr Moulay Tahar, Saida, (2014).

- **TITL**: titre de 76 caractères tout au plus. Ce titre inclut la formule chimique et le groupe d'espace du composé à étudier.
- **CELL**: λ a b c α β γ
 λ : représente la longueur d'onde de la radiation utilisée
- a , b, c, α , β , γ sont les paramètres de la maille cristalline
- **ZERR** : Z $\sigma(a)$ $\sigma(b)$ $\sigma(c)$ $\sigma(\alpha)$ $\sigma(\beta)$ $\sigma(\gamma)$
Z représente le nombre de molécules dans la maille.
 $\sigma(a)$, $\sigma(b)$, $\sigma(c)$, $\sigma(\alpha)$, $\sigma(\beta)$ et $\sigma(\gamma)$ sont les écarts-types sur les paramètres de la maille.
- **LATT** : N Cette instruction définit le mode de réseau du système cristallin suivant les valeurs de N. En effet, +N pour les groupes centrosymétriques et -N pour les groupes non centrosymétriques :
- **SYMM** : L'instruction SYMM définit les positions équivalentes suivant la Table International de Cristallographie et sont séparées par des virgules. Les opérations de symétrie peuvent être écrites avec des décimaux ou des fractions.
- **SFAC** : Cette instruction définit les symboles des différents atomes constituant le composé. De manière générale, on commence par le carbone (C), l'hydrogène (H) suivis des symboles des autres atomes dans l'ordre établi par le tableau périodique.
- **UNIT** : n1, n2, n3...
L'instruction UNIT définit le nombre de chaque espèce atomique dans la maille et suivant l'ordre des éléments atomiques défini par la carte SFAC.
- **OMIT** : Supprimer les mauvaises réflexions.
- **TREF** : np
Par cette instruction, on définit le nombre (np) de fois que la méthode directe a été utilisée dans la résolution de la structure. Ainsi la valeur par défaut de np est 100 mais, pour les structures complexes il est nécessaire d'augmenter np jusqu'à 500.
- **HKLF** : Lire les paramètres h, k, l, F_o

```
File Edit Search Help
TITL SIR2011 run in space group P 21/c
CELL 0.71073 5.8987 21.7947 7.8782 90.000 90.345 90.000
ZERR 4.00 0.0007 0.0021 0.0010 0.000 0.012 0.000
LATT 1
SYMM - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O
UNIT 32 44 12 20
MERG 2
FMAP 2
PLAN 10
ACTA
BOND $H
CONF
LIST 4
WGHT 0.06740 0.50130
L.S. 6
TEMP 25.00
FVAR 5.09877
```

Figure.10: Exemple sur un fichier d'instruction d'une molécule.

La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

- Dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur les menus suivants :

-SOLVE

-SHELXS-86

-DIRECT

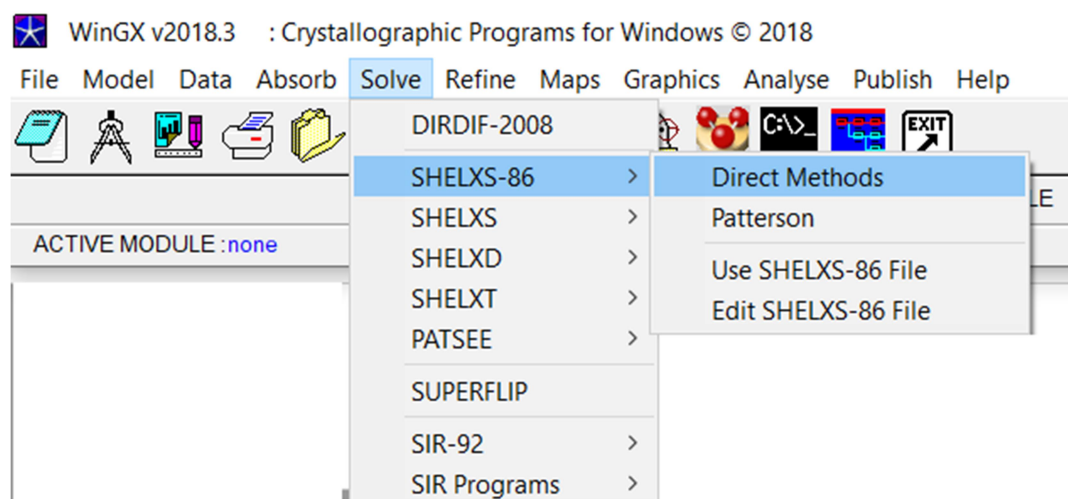


Figure.11: Le programme d'une résolution structurale par WINGX.

A la fin de cette étape, on trouve les différents atomes par simple examen des pics générés dans le fichier de sortie en s'inspirant de la formule développée proposée précédemment.

L'élimination des pics parasites se base sur les distances et les angles de liaisons.

Ainsi l'achèvement du processus d'identification et d'élimination des positions atomiques hors structure conduit au fichier final «fichier.res » contenant tous les atomes constituant une structure cohérente avec la formule chimique brute.

Nous procédons ensuite à l'identification des pics. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute.

Le fichier final obtenu ainsi que le dessin de la molécule (**figure 12**) sont donnés ci-dessous:

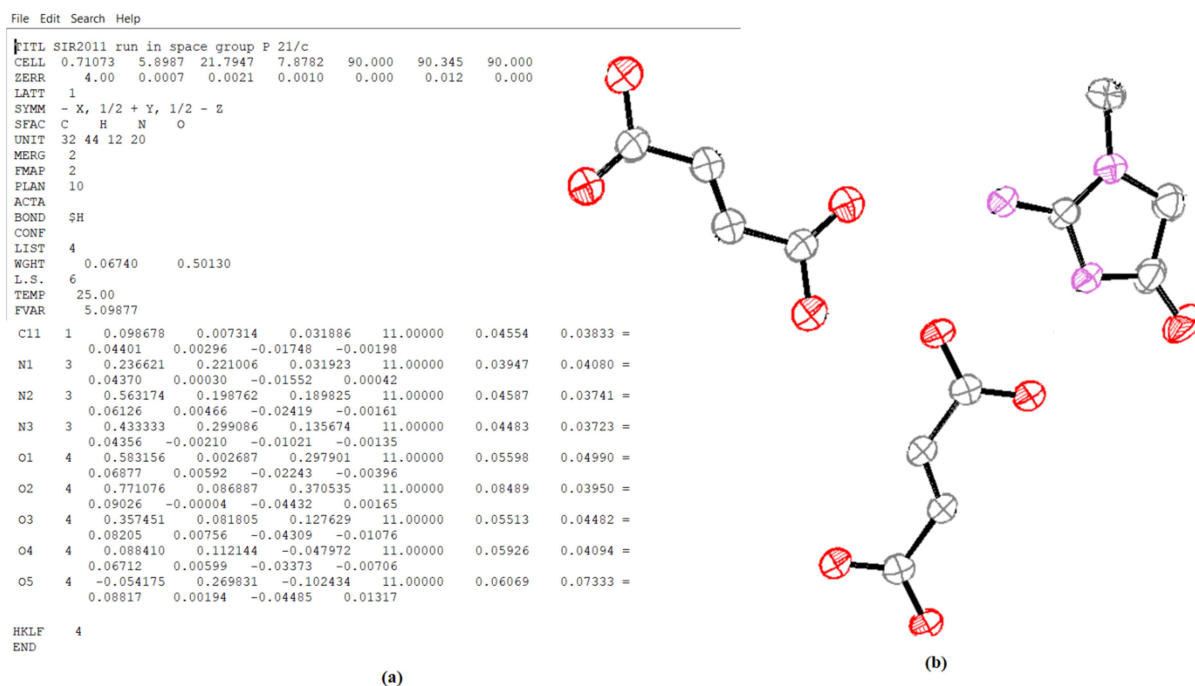


Figure 12: (a) Fichier final, (b) figure final ORTEP, obtenu après la résolution.

b) Analyse des résultats de l'affinement structural.

Pour évaluer l'affinement, plusieurs facteurs ont été introduits qui permettent de connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle observé les facteurs les plus utilisés sont :

b.1) Facteur de structure.

Les facteurs de structure sont calculés avec un facteur de température isotrope pour tous les atomes, donnant un facteur résiduel (R) supérieur à 20% au début de l'affinement. A la fin de cette phase, on connaît de manière approchée la position des atomes constituant l'unité asymétrique ; en outre, la qualité du modèle dépend d'autres paramètres tels que le facteur de remise à l'échelle des intensités observées, les intensités calculées et les facteurs d'agitation thermique. Ces grandeurs permettent de recalculer les facteurs de structure à partir d'une certaine forme analytique incorporant des facteurs de température anisotrope et d'avoir ainsi les valeurs de leurs phases.

L'expression analytique du facteur de structure est la suivante ^[6].

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-2\pi^2 \begin{vmatrix} B_{11}h^2 & B_{22}h^2 & B_{33}h^2 \\ 2B_{12}hk & 2B_{13}hl & 2B_{23}kl \end{vmatrix}\right]$$

Avec:

f_j : facteur de diffusion atomique.

x_j, y_j, z_j : coordonnées de l'atome j.

B_{ij} : Facteur de température.

La précision de la structure est vérifiée par le processus de l'affinement des paramètres de structure précédemment cités, en utilisant le programme SHELXL à travers la méthode des moindres carrés consiste à minimiser les écarts entre les intensités observées et celles calculées, en d'autres termes, à minimiser la somme des carrés d'erreurs à savoir :

$$\sum W \left| |F_{obs}| - |F_{cal}| \right|^2$$

b.2) Facteur de reliabilité R^[6].

Les facteurs de reliabilité R et R_w guident et valident l'avancement de l'affinement.

⁶ R. Ouahes, Revue, Eléments de Radiocristallographie, 2ème édition, Office des publications universitaires, Alger, (1995) 197.

$$R = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{cal}||}{\sum |F_{obs}|}$$

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

Où

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

W : le facteur de pondération défini par :

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

σ est l'écart type et $p_{hkl} = \frac{1}{3} [\text{Max}((F_{hk}^2)_{obs}, 0) + 2(F_{hkl}^2)_{cal}]$

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

c) L'affinement d'une molécule.

L'affinement a pour but de trouver les meilleurs paramètres de position et de déterminer les paramètres d'agitation thermique pour des atomes non hydrogènes d'une molécule. L'affinement permet aussi de repérer les atomes d'hydrogènes (les paramètres de positions), pour lancer l'affinement des atomes lourds en utilisant toujours le package WINGX sont dans la fenêtre de WINGX (**figure 13**).

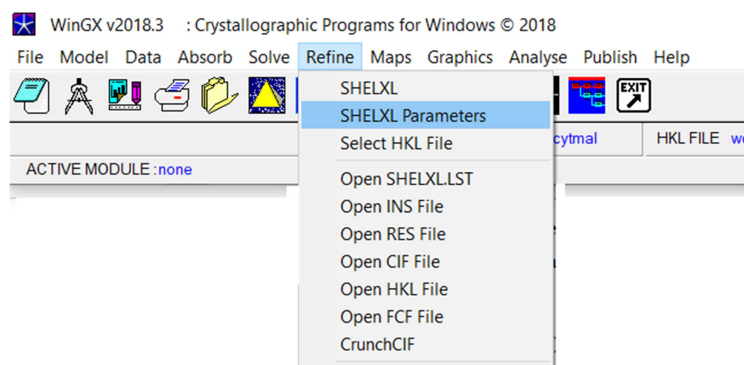


Figure 13: L'affinement des atomes lourds sur WINGX.

c.1) Les atomes lourds.

Les coordonnées des atomes "lourds" localisés par SHELXS sont complétées par un facteur d'agitation thermique isotrope des atomes et affinées jusqu'à la stabilisation des valeurs (affinement isotrope). L'agitation thermique est alors rendue anisotrope et l'affinement se poursuit jusqu'à une nouvelle stabilisation des valeurs. Cette stabilisation est considérée effective lorsque les variations des paramètres concernés sont inférieures à leur écart-type.

c.2) Les atomes d'hydrogène.

Les atomes d'hydrogène sont ceux qui correspondent aux pics résiduels importants de la différence des densités électroniques observées et calculées après la localisation des atomes "lourds". L'identification des atomes d'hydrogène se fait par Fourier-différence mais au cas où cette méthode présenterait des insuffisances, les atomes d'hydrogène sont placés à leurs positions théoriques.

c.3) La structure complète.

Les coordonnées des atomes d'hydrogène précédemment localisés sont introduites et affectées du coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes "lourds" auxquels, ils sont liés.

Le programme procède à un affinement anisotrope des paramètres des atomes "lourds", ceux des atomes d'hydrogène n'étant pas affinés. La structure est considérée comme satisfaisante lorsque le facteur de reliabilité est inférieur à 10% les écart-types sur les coordonnées et sur l'agitation thermique sont supérieurs aux variations de ces paramètres entre deux cycles successifs.

c.4) Géométrie de la molécule.

Les coordonnées des atomes étant connues, le programme SHELXL calcule les distances interatomiques, les distances intra et intermoléculaires, les plans moyens des atomes, les angles de valence et les angles dièdres.

L'affinement se termine avec une convergence de R à une valeur plus basse et un facteur « goodness of fit » Goof ou S voisine de un.

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right]^2}{N_{obs} - N_{var}}}$$

N_{obs} et N_{var} représentent le nombre de données et de variable respectivement.

Si le schéma de pondération est bien choisi, donc la molécule est bien affinée (**figure14**).

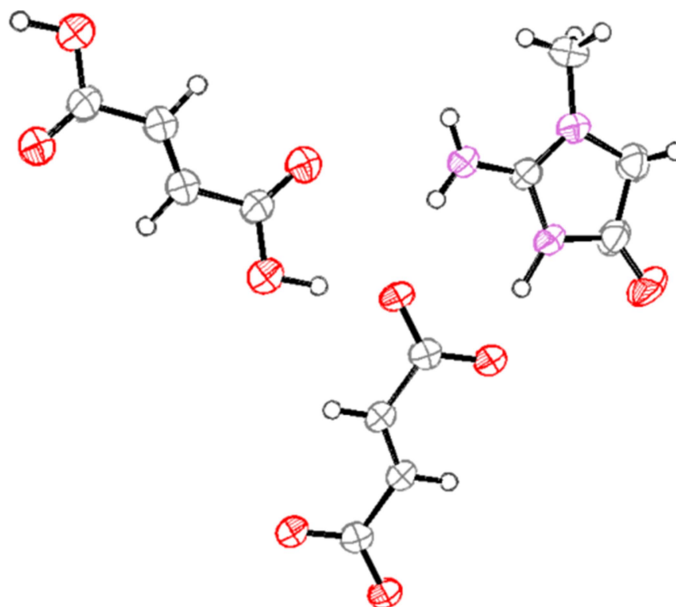


Figure 14: Structure finale de Bis créatininium fumarate fumarique après l'affinement.

Une structure correctement affinée se traduit par ^[7]:

1. Une certaine homogénéité des paramètres de déplacements thermiques.
2. L'absence de message de type « non-positive définit » lors de l'affinement des paramètres de déplacements thermiques anisotropes.
3. L'absence de résidus de densité électronique significatifs dans la synthèse de Fourier-différence finale.
4. L'absence de réflexion de forte intensité dans la liste des intensités les plus mal calculées.
5. Un facteur S voisin de l'unité.
6. La structure doit être chimiquement correcte.

⁷ F. Allouche, Etude théorique et expérimentale d'un nouveau composé hybride riche en liaison Hydrogène : 2-carboxyanilinium hypophosphite, Thèse de Doctorat, Université. Des Frères Mentouri. Constantine. (2019).

La dernière étape de la résolution structurale consiste à la tabulation des différents paramètres de la structure :

- Les tables des $F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}$.
- Les tables des coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes.
- Les tables des principales distances et angles intra et inter molécules.
- La table de Fourier final.

III. La spectroscopie infrarouge.

La spectroscopie infrarouge permet de donner des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement selon la fréquence du rayonnement incident (c'est-à-dire son énergie), l'interaction matière rayonnement concerne divers types de niveaux d'énergie de la matière, le type d'information obtenue dépendra de la sensibilité de l'appareillage et de la nature de l'échantillon (état physique).

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée). Les bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde ν (cm^{-1}). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

Nous présenterons les principales approches utilisées pour l'enregistrement d'un spectre c'est-à-dire les techniques permettant l'enregistrement d'un spectre selon que l'échantillon étudié est solide ^[8].

III.1. Description.

Un spectromètre infrarouge dispersif comporte (**figure 15**):

- Une source IR.
- Un emplacement échantillon.
- Un monochromateur avec réseaux et filtres passe bandes.

⁸ Y. Mazouz, L'utilisation De La Spectroscopie Infrarouge Pour La Caractérisation Des Minéraux, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi), (2011).

- Un détecteur.
- Une unité électronique.
- Un enregistreur.



Figure 15: Un spectromètre infrarouge de l'université de Khenchela.

L'échantillon est placé entre la source et le monochromateur de façon que l'émission propre de l'échantillon soit éliminée. Avec un tel instrument, l'obtention du spectre de transmission d'un échantillon nécessite trois étapes :

- L'enregistrement du spectre **référence** obtenu sous l'échantillon.
- L'enregistrement du spectre **échantillon** obtenu avec l'échantillon.
- Le calcul point par point, du rapport de ces deux courbes précédentes.

III.2. Acquisition d'un spectre IR en pastille de KBr.

Les halogénures des métaux alcalins ont la propriété de former un verre transparent sous haute pression (7-1 bar). KBr est utilisé le plus couramment, parce qu'il est transparent jusqu'à 400 cm^{-1} . La **figure 16** montre le spectre de KBr. L'absorption vers 3500 cm^{-1} résulte de l'humidité. KBr est hygroscopique (Qui absorbe l'humidité de l'air).

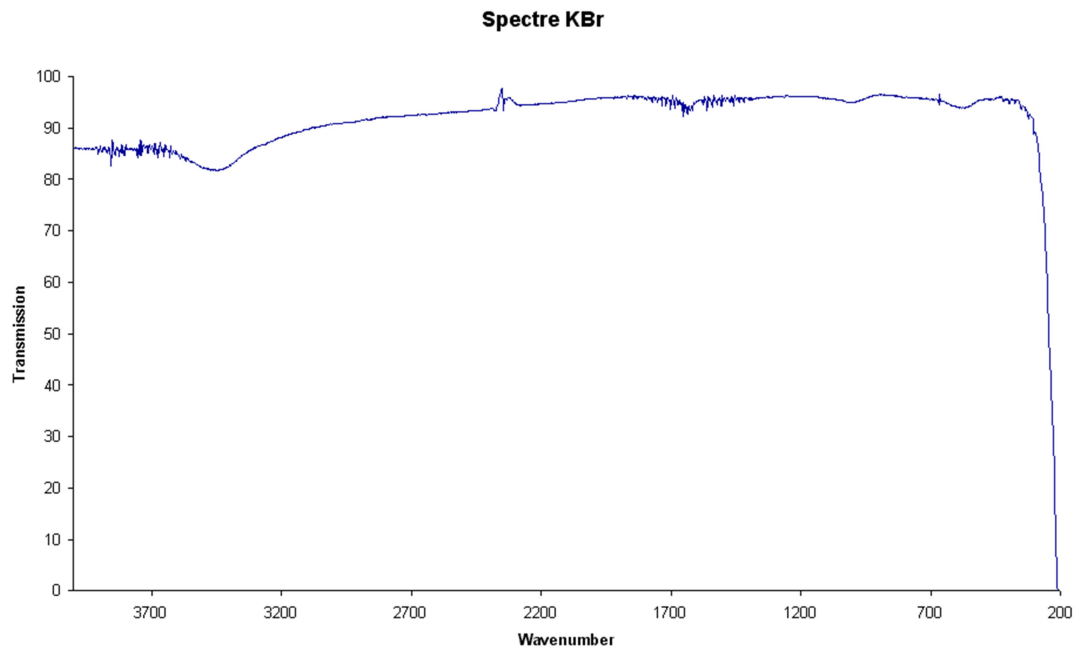


Figure 16: Un spectre de KBr.

III.3. La presse.

Une presse hydraulique est utilisée pour préparer la pastille (**figure 17**). La connexion latérale sert à évacuer l'air, ce qui est nécessaire afin d'éviter l'inclusion de bulles qui provoqueraient la cristallisation du KBr.



Figure 17: Une presse hydraulique

III.4. Préparation d'une pastille.

- Dans un mortier mélanger 0,5 à 1,5 mg de la substance à analyser avec 100 mg de KBr, le mélange est broyé très finement.
- La presse est assemblée : le cylindre est placé sur son socle et une pastille est introduite avec la face polie vers le haut.
- ajouter la poudre que l'on étale d'une manière homogène.
- La deuxième pastille est posée sur la poudre avec la face polie vers le bas. Il est impératif de placer la poudre entre les deux faces polies.
- La pompe à vide est branchée et l'ensemble est mis sous une pression de 10 tonnes à l'aide d'une pompe hydraulique (**figure 18**).



Figure 18: Pompe hydraulique

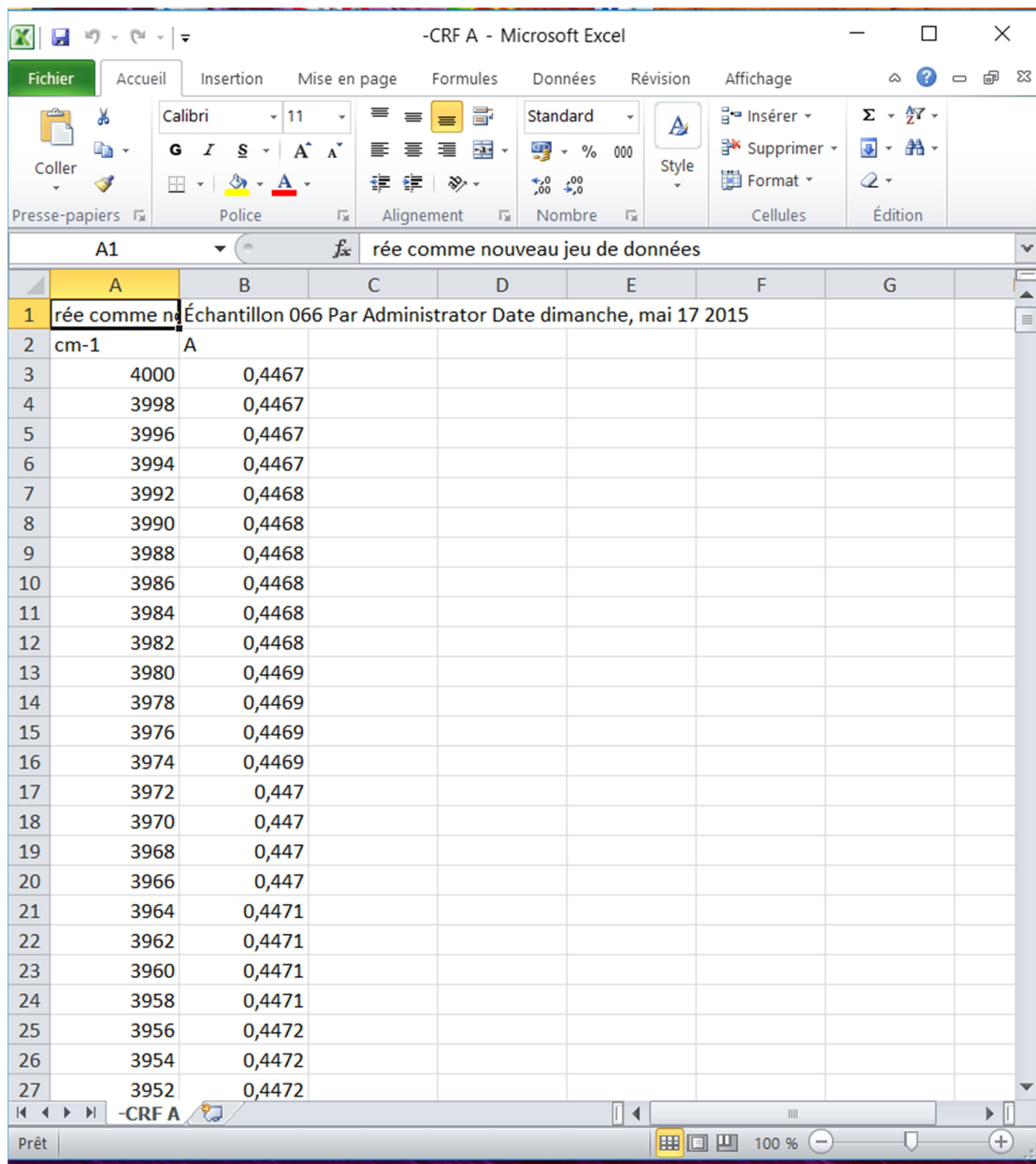
La formation du verre de KBr prend 2 à 5 minutes. Au bout de ce temps, la pastille est sortie de la presse et placée dans un support adapté au spectromètre .

III.5. Enregistrement d'un spectre.

La pastille de KBr détermine la qualité du spectre, elle est placée dans le spectromètre, puis le spectre est enregistré sur papier, ou enregistré sous forme de feuilles de calculs Excel (**figure.19**).

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde où l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants.

Dans notre travail on a tracé et ajusté des spectres IR et Raman par Origin 6.0 qui est l'un des nombreux logiciels conçus spécifiquement pour tracer et analyser des données quantitatives.



The screenshot shows the Microsoft Excel interface with the following data in the spreadsheet:

	A	B	C	D	E	F	G
1	rée comme n	Échantillon 066 Par Administrator Date dimanche, mai 17 2015					
2	cm-1	A					
3	4000	0,4467					
4	3998	0,4467					
5	3996	0,4467					
6	3994	0,4467					
7	3992	0,4468					
8	3990	0,4468					
9	3988	0,4468					
10	3986	0,4468					
11	3984	0,4468					
12	3982	0,4468					
13	3980	0,4469					
14	3978	0,4469					
15	3976	0,4469					
16	3974	0,4469					
17	3972	0,447					
18	3970	0,447					
19	3968	0,447					
20	3966	0,447					
21	3964	0,4471					
22	3962	0,4471					
23	3960	0,4471					
24	3958	0,4471					
25	3956	0,4472					
26	3954	0,4472					
27	3952	0,4472					

Figure 19: Feuille de calcul Excel.

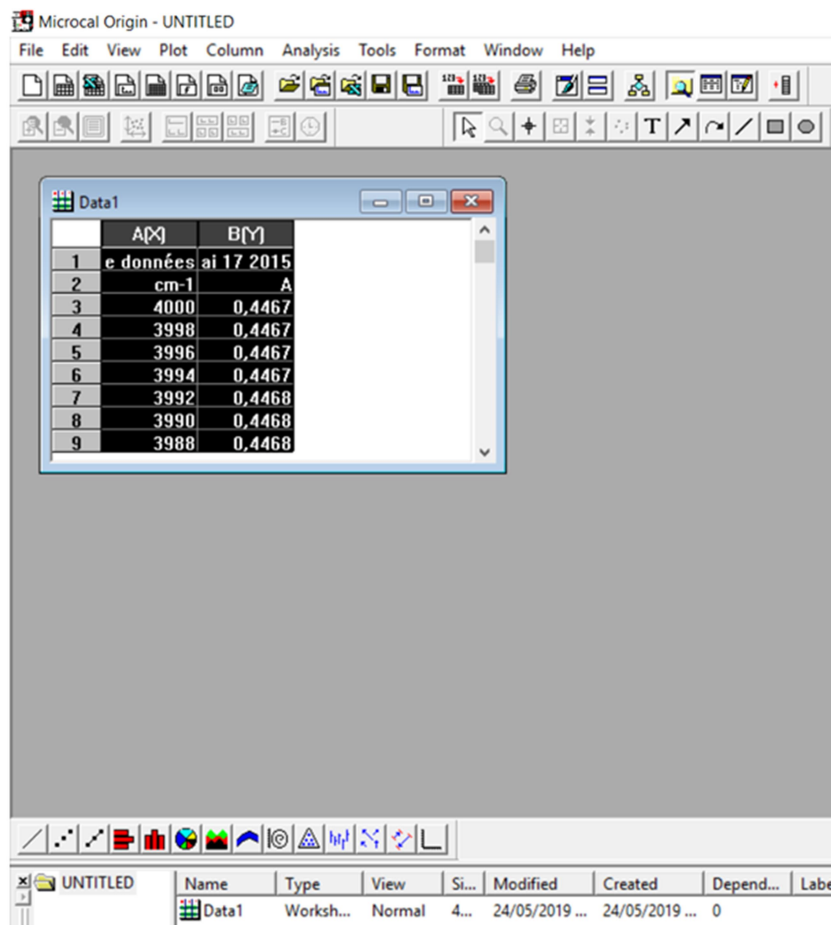
Pour tracer des graphes sur Origin, il y a trois étapes rapides:

1. Sélectionnez vos données du tableau Excel.
2. Coller les valeurs copiées du presse-papiers vers la destination Sélectionnée Coller dans le menu Edition, ou cliquez sur le bouton droit de la souris et sélectionnez Coller (**figure 20 a**).

Les valeurs sélectionnées sont collées à partir du presse-papiers.

Remarque: il se peut que votre feuille de calcul n'indique pas les données, mais affiche uniquement les signes dièses, (**figure 20 b**).

Les données sont disponibles pour des manipulations mais ne sont pas affichées parce que la colonne n'est pas assez large. Vous pouvez augmenter la largeur de la colonne en déplaçant le curseur sur le bord droit de l'en-tête de la colonne (le curseur se transformera en double en-tête) puis en cliquant et en faisant glisser le curseur sur le fait un clic droit sur l'en-tête de colonne, sélectionnez propriétés, puis augmentez le nombre correspondant à la largeur de la colonne.



a

	A[X]	B[Y]
1	0.09681	#####
2	0.19391	#####
3	0.29129	-12967.3443
4	0.38896	#####
5	0.48692	#####
6	0.58517	#####
7	0.6837	#####
8	0.78252	#####
9	0.88163	-9740.91693
10	0.98103	-7922.79781
11	1.08072	-6013.36964
12	1.18069	-4256.64162

b

Figure 20: (a) Coller les valeurs copiées de l'Excel dans la feuille de calcul de l'Origin.

(b) feuille de calcul affiche uniquement les signes dièses.

Sélectionnez une commande de menu ou cliquez sur un bouton de la barre d'outils pour créer votre graphique (**figure 21**).

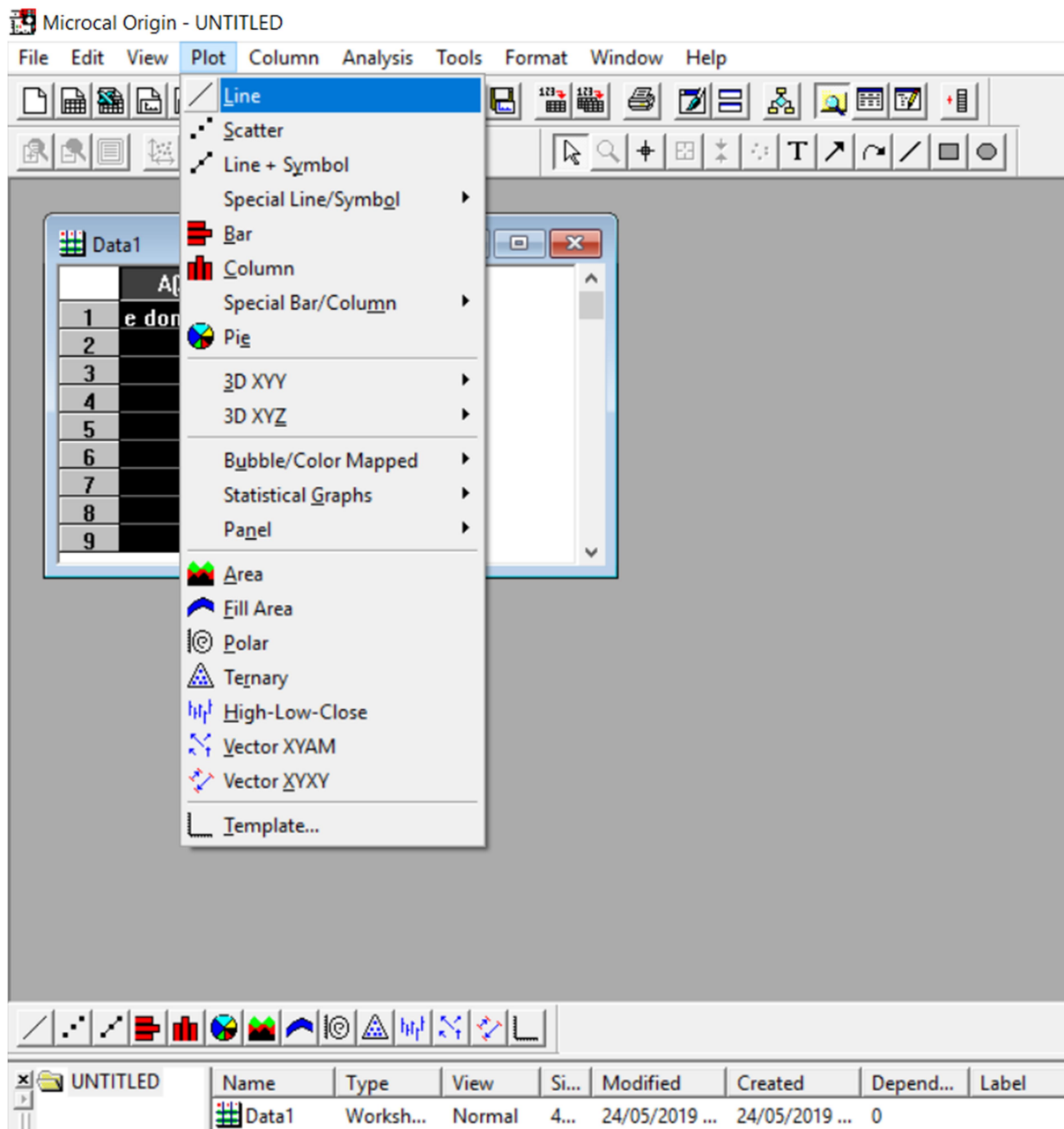


Figure 21: Traçage du graphe dans l'Origin.

Une fois que vous avez créé votre graphique, vous pouvez le modifier et enregistrer vos modifications (**figure 22**). Une fois enregistré, votre modèle de graphique fait partie de votre bibliothèque de modèles de graphique et vous pouvez le récupérer à tout moment si vous souhaitez créer un graphique d'apparence similaire.

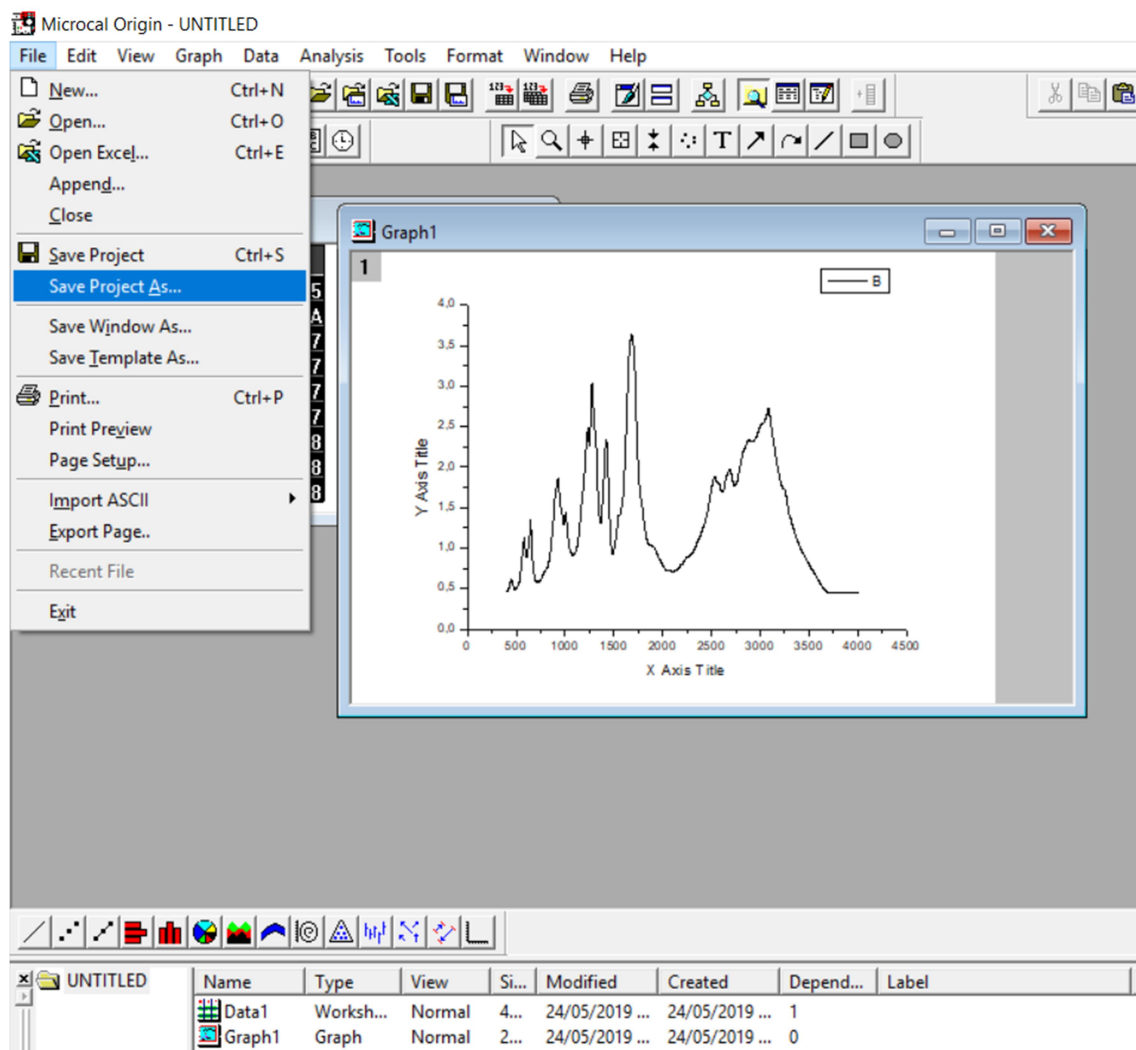
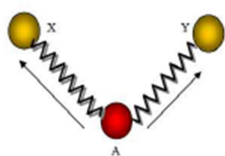


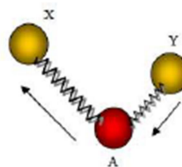
Figure 22: L'enregistrement du graphe dans un fichier.

Dans le cadre de notre travail, l'analyse des spectres IR distingue deux types principaux de modes de vibrations.

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

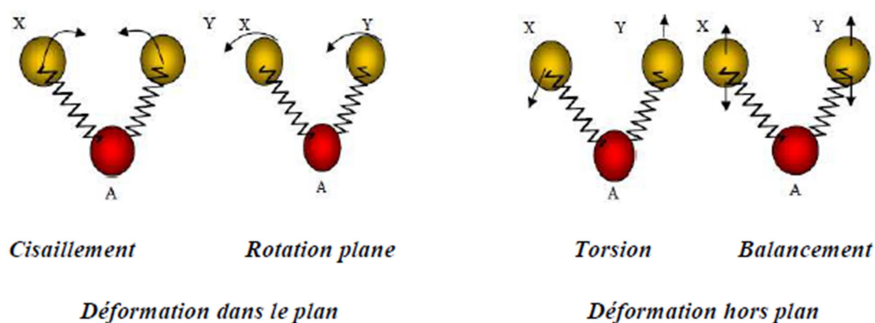


Vibration d'élongation symétrique ν_s ,



Vibration d'élongation asymétrique ν_{as}

2. Les vibrations de déformation angulaire (Bending).



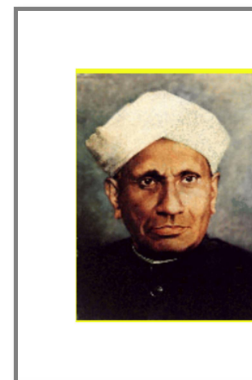
Cette vibration due à l'animation des mouvements de translation, de rotation et de vibrations des liaisons chimiques d'une molécule sous l'agitation thermique. Ces vibrations se font à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des ν_{vib} de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permettent, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

IV. La spectroscopie Raman.

Spectroscopie Raman (du nom de physicien indien Chandrasekhar Venkata Raman, prix Nobel de physique en 1930), est une technique de spectroscopie moléculaire qui repose sur l'interaction de la lumière avec la matière.

Donc, les informations obtenues par spectroscopie Raman résultent d'un processus de diffusion de la lumière, alors que la spectroscopie IR repose sur l'absorption de lumière.

Elle permet d'obtenir des informations sur les vibrations intra- et intermoléculaires et peut fournir des données complémentaires pour mieux comprendre la réaction. Les spectroscopies FTIR et Raman définissent le spectre caractéristique des vibrations d'une molécule («empreinte moléculaire»), dans le but d'identifier une substance.



IV.1. Le principe de la spectroscopie Raman.

En spectroscopie Raman, une onde monochromatique ν_0 intense est focalisée sur l'échantillon (poudre...), la quasi-totalité du rayonnement incident est réfléchi sur la surface de l'échantillon ou bien traverse l'échantillon sans interagir avec les atomes constitutifs. Un millième environ de l'intensité incidente subit une diffusion. L'analyse en énergie de cette fraction diffusée montre que la quasi-totalité de la lumière diffusée à la même énergie que l'onde incidente a subi une diffusion élastique, appelée diffusion Rayleigh^[9] (figure 23).

⁹ D. Neuville, D. de Ligny, Utilisation de la Spectrométrie Raman dans l'étude de la cristallisation, Université Lyon 1, Paris.

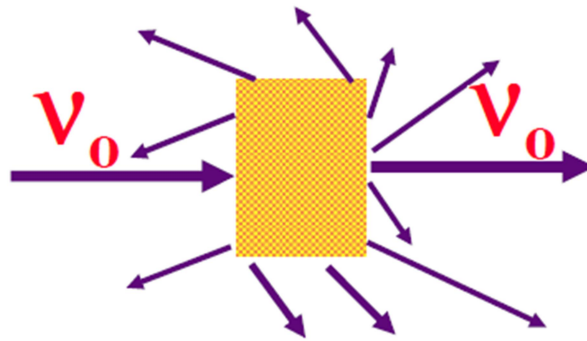


Figure 23: Echantillon traversé par une onde incidente monochromatique.

Environ millionième de l'intensité du faisceau incident a perdu ou gagné de l'énergie de façon symétrique par rapport à l'incident. Cette variation d'énergie résulte d'un processus de diffusion inélastique de la lumière dans l'échantillon : c'est l'effet Raman. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires. Pour que la diffusion Raman se produise il faut aussi que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Elles sont basées sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle). Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

Nous avons dit que seulement 1 photon sur 10^9 , sera diffusé inélastiquement dans la diffusion Raman ^[3], donc:

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 . Suivant la fréquence des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la spectroscopie infrarouge.

- Si le photon incident a une énergie très supérieure au niveau d'énergie de vibration, on observe un phénomène de diffusion: (Rayleigh, Raman stock et Raman antistock).
- \Rightarrow RAYLEIGH, si le photon incident et le photon diffusé ont la même énergie.
- \Rightarrow RAMAN STOCKES, si le photon diffusé est de plus faible énergie.

Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_i à l'état excité E_f ^[10].

On pose : $E_0 + h\nu_m = E_f$ et $E_0 = E_i$

$$h\nu_0 < h\nu_m \text{ tel que } E_f - E_i = h\nu_m - h\nu_0 > 0$$

- \Rightarrow RAMAN ANTI-STOCKES, si le photon diffusé est de plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_f à l'état fondamental E_i ^[8].

$$h\nu_0 > h\nu_m \text{ tel que } E_f - E_i = h\nu_m - h\nu_0 < 0$$

[11]

D'une manière plus générale, lors de l'excitation par un photon d'énergie $h\nu$, la molécule transite dans un état virtuel et redescend sur un niveau réel. La relaxation se fait alors selon trois processus comme le montre la (**figure 24**).

¹⁰ S. Zaydoun, Cours spectroscopie de vibration par diffusion Raman, Université Mohamed 5 Agdal Rabat, (2015).

¹¹ C. Delhaye, Spectroscopie Raman et micro fluidique : application à la diffusion Raman exaltée de surface, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2009).

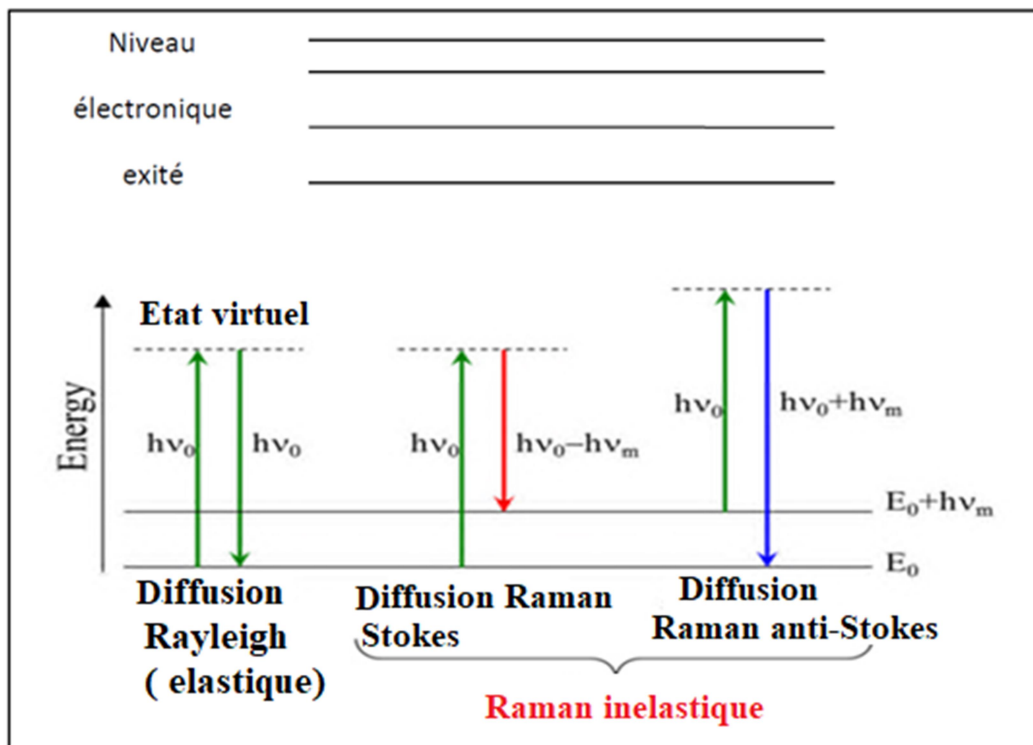


Figure 24: Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique par la diffusion Raman et Rayleigh.

Cela se traduit par des raies de diffusion (**figure 25**) :

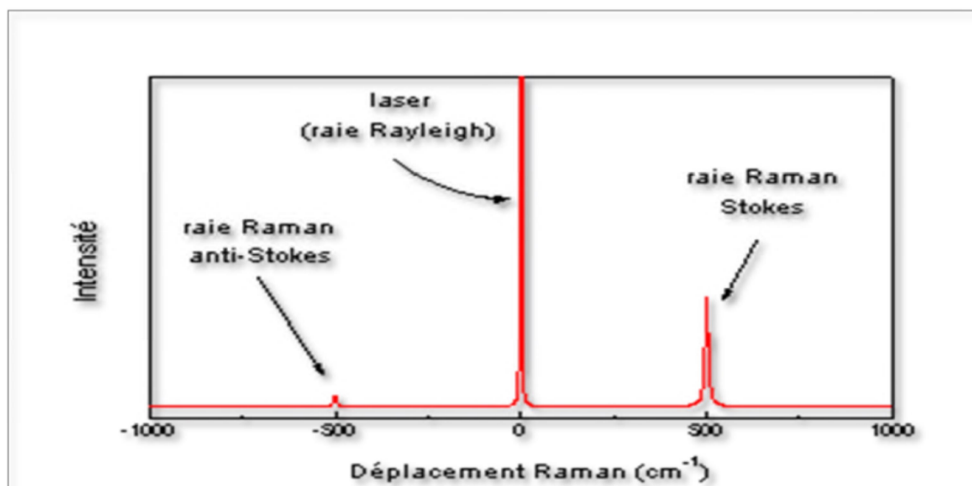


Figure 25: Raies de diffusion Raman.

IV.2. Description d'un spectromètre Raman.

Un spectromètre Raman est constitué de: (1) une source laser, (2) un porte échantillon, (3) une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre), (4) un spectromètre, (5) un détecteur de lumière très sensible, et (6) une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales (**figure 26**).

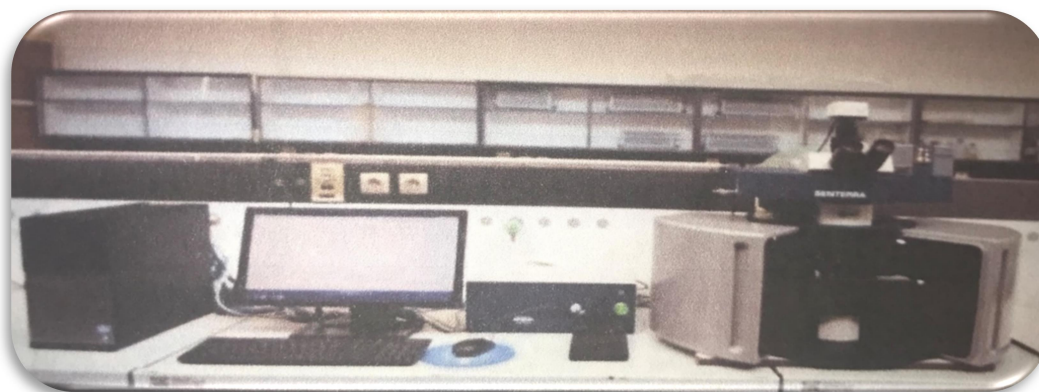
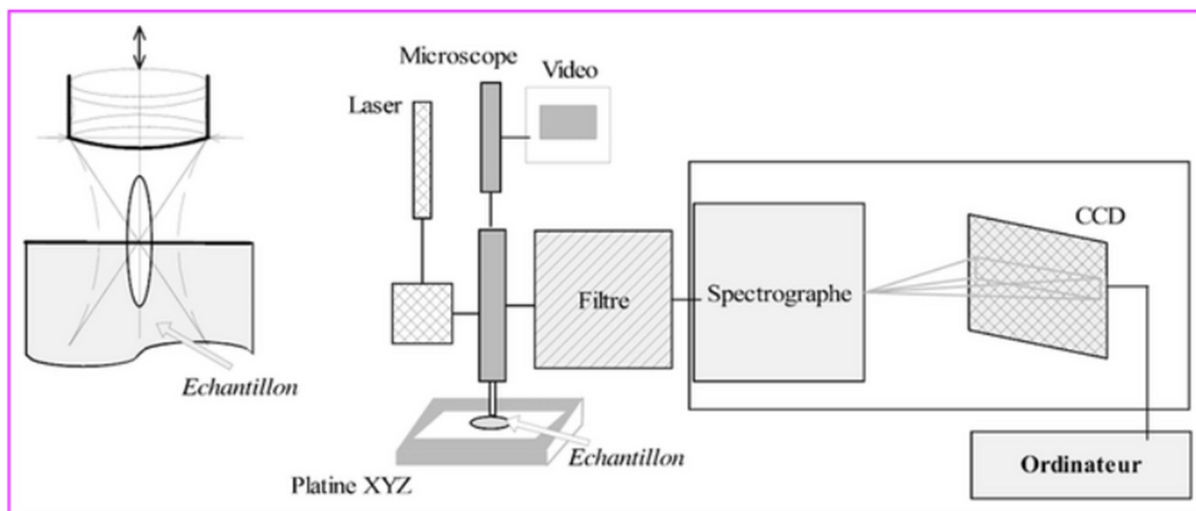


Figure 26: Le spectromètre Raman de l'université de Constantine 1 et ses constituants.

V. Conclusion.

Nous avons présenté dans ce chapitre les techniques de caractérisation structurale ainsi que les différents logiciels qui seront utilisés dans la partie pratique, afin de déterminer et d'assurer avec précision que les structures des nouveaux composés organiques obtenus après la réaction de protonation sont bien ceux attendus.

VI. Références

- 1 R. Bousseboua, Influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène dans de nouveaux composés hybrides, Mémoire de Magistère, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- 2 R. Takouachet, Composés hybrides et complexes organométalliques à base d'amines et de bases azotées, Thèse de Doctorat, Université Abbes Laghrour, Khenchela, (2016).
- 3 H. Athmani, Interactions interatomiques dans les composés à base d'éléments IVA, VA et VIA. Thèse de Doctorat, Université Abbes Laghrour Khenchela, (2019).
- 4 L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 45 (2012) 849-854.
- 5 A. Dadi, Etude Structurale De L'aniline, Mémoire de Master, université Dr Moulay Tahar, Saida, (2014).
- 6 R. Ouahes, *Revue, Eléments de Radiocristallographie*, 2^{ème} édition, Office des publications universitaires, Alger, (1995) 197.
- 7 F. Allouche, Etude théorique et expérimentale d'un nouveau composé hybride riche en liaison Hydrogène : 2-carboxyanilinium hypophosphite, Thèse de Doctorat, Université. Des Frères Mentouri. Constantine. (2019).
- 8 Y. Mazouz, L'utilisation De La Spectroscopie Infrarouge Pour La Caractérisation Des Minéraux, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi), (2011).
- 9 D. Neuville, D. de Ligny, Utilisation de la Spectrométrie Raman dans l'étude de la cristallisation, Université Lyon 1, Paris.
- 10 S. Zaydoun, Cours spectroscopie de vibration par diffusion Raman, Université Mohamed 5 Agdal Rabat, (2015).
- 11 C. Delhaye, Spectroscopie Raman et micro fluidique : application à la diffusion Raman exaltée de surface, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2009).

Chapitre II

Etude bibliographique sur la liaison hydrogène,
la surface de Hirshfeld et la théorie (DFT)

I. Introduction.

Les réactions de transfert de proton se réalisent entre un acide et une base en phase aqueuse, elles se retrouvent abondamment dans la nature et sont des processus cruciaux dans plusieurs réactions chimiques et biologiques, qui se produisent souvent en milieu aqueux. Les mécanismes régissant ces échanges de protons sont complexes et encore mal compris, suscitant un intérêt des chercheurs en vue d'une meilleure compréhension fondamentale du processus de transfert de proton ^[1].

Ces dernières années les études des cristallographes sont basées sur les nouveaux composés produits par les réactions de transfert de protons riches en liaisons hydrogène et aux interactions intermoléculaires, ils sont basés sur des calculs de surfaces moléculaires à partir de la partition de *Hirshfeld* ^[2] et aussi sur les calculs théoriques (DFT) sur les paramètres géométriques de la structure moléculaire.

II. Liaisons hydrogène.

La liaison hydrogène est une interaction notée A-H...B qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H lié de façon non covalente à un atome électronégatif B porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons P polarisables (accepteur). La liaison hydrogène est définie par les trois variables suivantes :

- La distance donneur-hydrogène : A-H.
- La distance hydrogène-accepteur : H...B.
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur : A-H...B.

Plus l'interaction H...B est forte plus l'angle A-H...B est grand (proche de 180°) et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit (proche de 90°) ^[3]. La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif ^[4].

¹ Ugo. Rivard. Mécanismes de transfert de proton d'une réaction acido-basique en phase aqueuse: une étude *ab-initio*, (M.Sc.), Université de Montréal, (2015).

² M. A. Spackman, P. G. Byrom, Chem.Phys, Lett 267, (1997) 215-220.

³ L. Pauling. The nature of the chemical bond, Cornell University Press, Ithaca: NY, (1939) 2-3-29.

⁴ N. Dadda, Composés Hybrides: Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, (2013).

III. Méthode des graphes.

Pour mieux comprendre l'empilement des différents systèmes de liaisons hydrogène, Etter^[5] a proposé une méthode d'établissement d'un graphe de ces liaisons.

Cette méthode a été bien décrite et développée par Etter, McDonald et Bernstein^[6] en 1990, puis par Etter^[7] et par Bernstein⁸ en 1991 et ensuite par Bernstein et ses collaborateurs^[9] en 1995.

Cette méthode permet de simplifier la description des réseaux complexes de liaisons hydrogène en les décomposant en modèles simples. Elle permet une identification de type particulier de structures de liaisons hydrogène avec un symbole en lettres et chiffres. La nomenclature et le principe de la méthode de Bernstein sont^[10]:

- 1- Tous les modèles de liaisons hydrogène sont désignés par : (C) pour les chaînes, (R) pour les cycles, (D) pour les complexes ou modèles finies et (S) pour les liaisons hydrogène intramoléculaires.
- 2- Le nombre de donneurs et d'accepteurs de liaisons hydrogène sont notés respectivement (d) et (a).
- 3- Le nombre d'atomes noté (n) est appelé le degré du modèle et il est mis entre parenthèses.
- 4- Ces symboles sont combinés pour former un graphe qui s'écrit : $G_d^a(n)$, où G représente C, R, D ou S (**figure.1**).

⁵ M. C. Etter, Chem, Res, 23 (1990) 120-126.

⁶ M. C. Etter, J. C. MacDonald, & J. Bernstein, Acta Cryst, B46 (1990) 256-262.

⁷ M. C. Etter, J. Phys. Chem, 95 (1991) 4601-4610.

⁸ J. Bernstein, Acta Cryst, B47 (1991) 1004-1010.

⁹ J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni & N. L. Chang, Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals, Angew, Chem, Int, Ed, Engl, 34 (1995) 1555-1573.

¹⁰ L. Bendjeddou, Synthèse et Caractérisation par Diffraction des RX de Nouveaux Composés Hybrides, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2004).

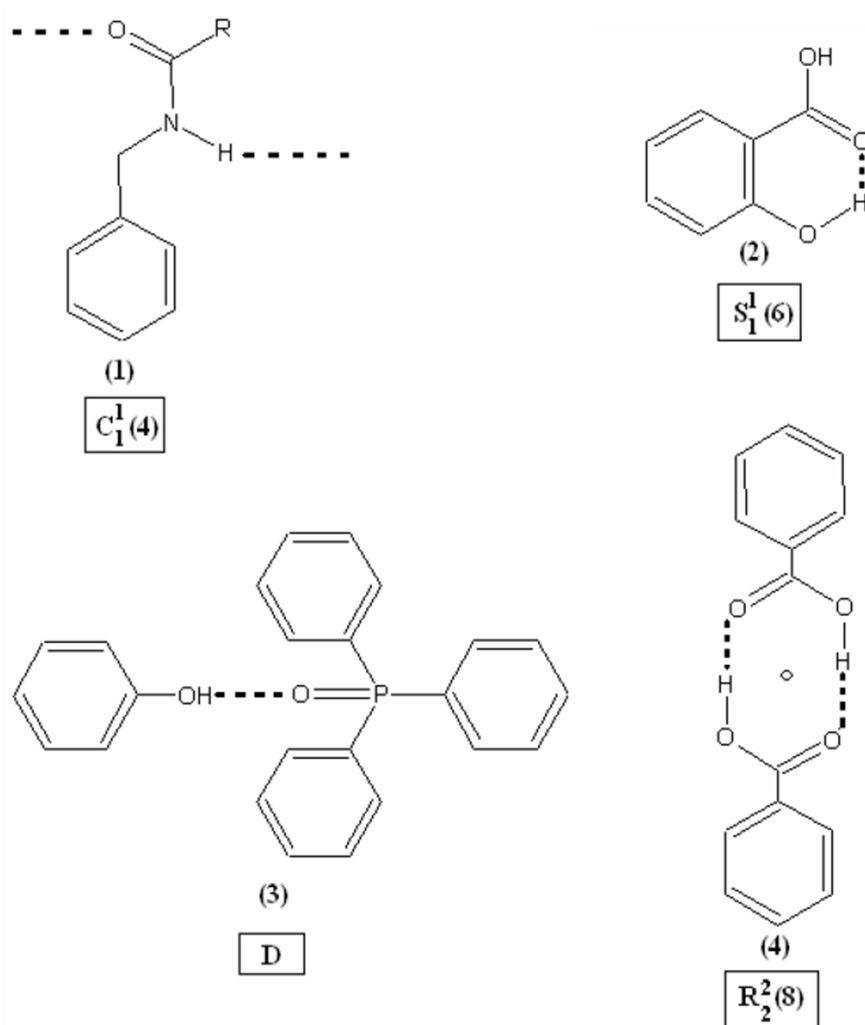


Figure 1: Les quatre types d'indicateurs.

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

Dans le cas d'un graphe formé par les mêmes liaisons hydrogène avec deux degrés différents, on utilise le terme de base et le terme complexe pour décrire respectivement le graphe avec le degré le plus bas et le degré le plus haut ^[11].

¹¹ El. Bendeif, Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés: Etude des interactions intermoléculaires, Thèse de Doctorat, Université d'Henri Poincaré, Nancy-1, (2006).

IV. Les paramètres géométriques.

Les paramètres géométriques permettent de décrire une structure moléculaire, en pratique obtenus par diffraction des rayons X.

IV.1. Distances interatomiques.

Soient Δx , Δy , Δz les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la **figure** ci-dessous, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \vec{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives Δx , Δy , Δz et les coordonnées absolues $a\Delta x$, $b\Delta y$, $c\Delta z$.

La longueur de la liaison AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2 + 2ab\Delta x\Delta y \cos \gamma + 2bc\Delta y\Delta z \cos \alpha + 2ca\Delta z\Delta x \cos \beta$$

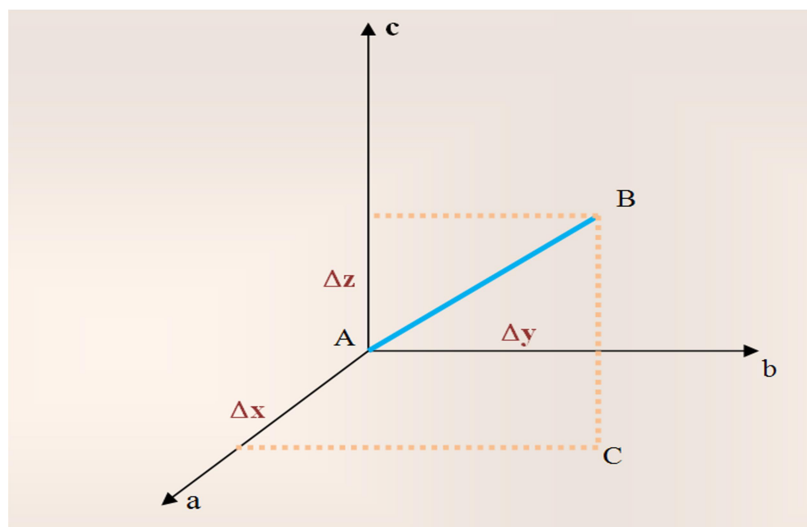


Figure 2: Schéma descriptif de distances interatomiques.

a) Angles de valence.

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (**figure 2**), le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC} est donnée par :

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = AB \cdot AC \cos \gamma$$

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C$$

Avec :

$\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$ sont les coordonnées de AB,

$\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$ sont les coordonnées de AC.

L'angle de valence $B\hat{A}C = \gamma$ est donnée par :

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C}{AB \cdot AC}$$

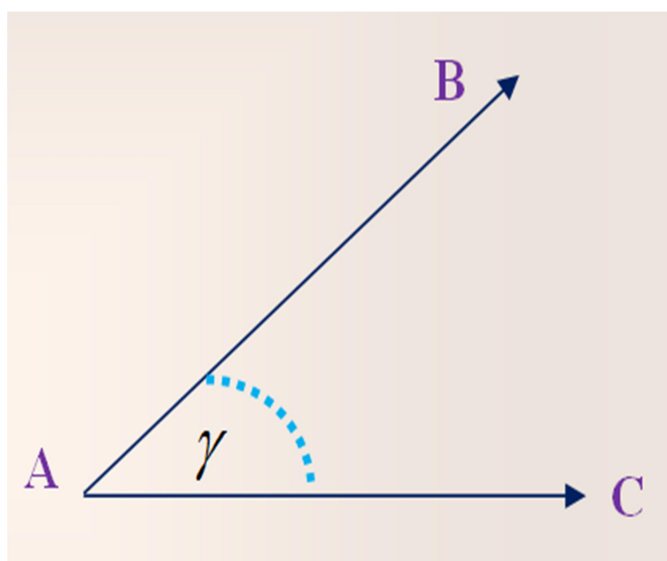


Figure 3: Schéma descriptif d'un angle de valence.

b) Angle de torsion.

Pour une séquence de quatre atomes A, B, C, D, l'angle de torsion φ (ABCD) est défini comme l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique BC, A partir de cette définition:

$$\cos \varphi = \frac{(AB \cdot BC) \cdot (BC \cdot CD)}{AB(BC)^2 \cdot CD \sin \theta \cdot \sin \theta}$$

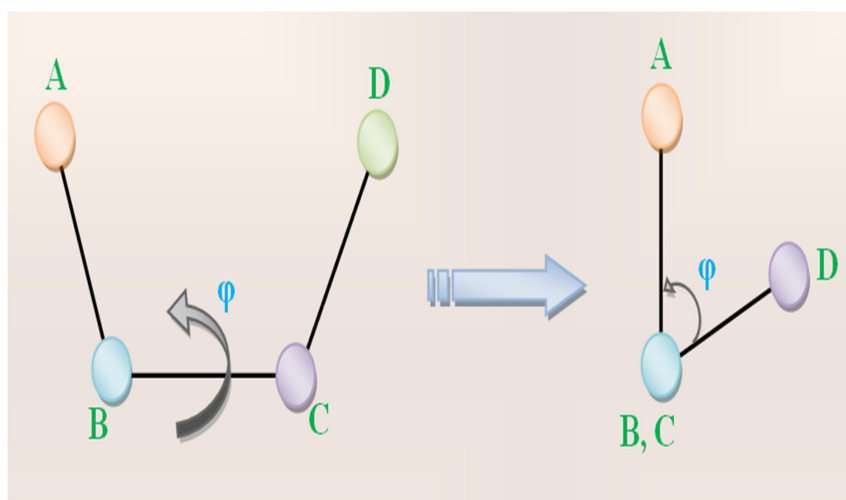


Figure 4: Schéma descriptif d'un angle de torsion.

V. La surface de Hirshfeld (SH).

La surface de Hirshfeld^[12] d'une molécule (promolécule) dans un cristal est une région dans l'espace qui sépare les atomes constituant cette molécule de ceux composant du reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés.

D'après Hirshfeld^[13], la définition d'une fonction du poids moléculaire $\omega(r)$ est :

$$\omega(r) = \frac{\rho_{promolécule}(r)}{\rho_{procrystal}(r)} = \frac{\sum_{\rho_A(r)} [A \in promolécule]}{\sum_{\rho_A(r)} [A \in procrystal]}$$

Où $\omega(r)$ est le rapport de la moyenne des sommes de densité électronique atomique A^[14-15] ($\rho_{promolécule}$) centrée sur le noyau de la promolécule entre la moyenne des sommes de densité électronique atomique A ($\rho_{procrystal}$) centrée sur le noyau du procrystal.

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

¹² J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *Acta Cryst. B*60 (2004) 627-668.

¹³ F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta*, 44 (1977) 129-138.

¹⁴ K. Patel, S. Tailor, U. Patel, *IJIRSET*, 5 (2016) 2319-8753.

¹⁵ M. A. Spackman, P. G. Byrom, "A novel definition of a molecule in a crystal", *Chemical Physics Letters*, 267 (3-4) (1997) 215-220.

C'est la valeur qui correspond à la région où la contribution de la promolécule dont la densité électronique dépasse celle de toutes les autres molécules procrystal dans le cristal ^[16].

Les vides intermoléculaires occupent moins de 5% du volume de la maille élémentaire (figure 5).

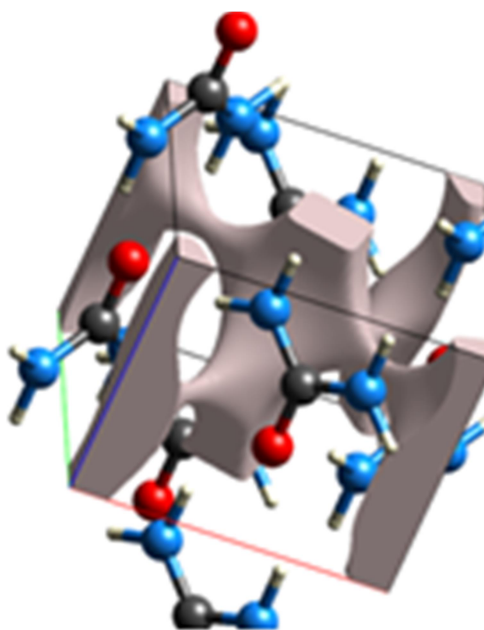


Figure 5: Exemple sur une surface vide.

La forme de la surface repose sur les interactions entre différentes tailles atomiques et les distances de liaisons intermoléculaires dans le cristal.

V.1. Propriétés de La surface de *Hirshfeld*.

La Surface de *Hirshfeld* entourant une molécule est définie par des Propriétés:

$-d_e$ qui correspond à la distance de la SH vers le noyau atomique le plus proche à l'extérieur de cette surface.

$-d_i$ est la distance de la SH vers le noyau atomique le plus proche à l'intérieur de cette surface.

¹⁶ F. Raymond, Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C_{60} et C_{70} avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés, Thèse de Doctorat, Université de Montréal, (2010) 56.

- d_{norm} c'est La distance de contact normalisée par rapport aux de rayons de Van Der Waals des atomes basée sur la somme des densités électroniques des atomes sphériques définie par l'équation suivante ^[17]:

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

Si d_{norm} est négatif : la somme $d_i + d_e$ (c'est-à-dire la distance de contact) sera plus courte que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes et inversement si d_{norm} était positif.

En tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse le d_{norm} permet l'identification des régions d'importance particulière pour les interactions intermoléculaires sous une représentation graphique avec des différentes couleurs ^[18-19]:

-rouge pour les atomes établissent des contacts intermoléculaires plus petite que la somme de leurs rayons de van der Waals.

-bleu pour les atomes établissent des contacts intermoléculaires plus grande que la somme de leurs rayons de van der Waals.

-blanc pour les contacts autour de la somme des rayons de van der Waals (**figure 6**).

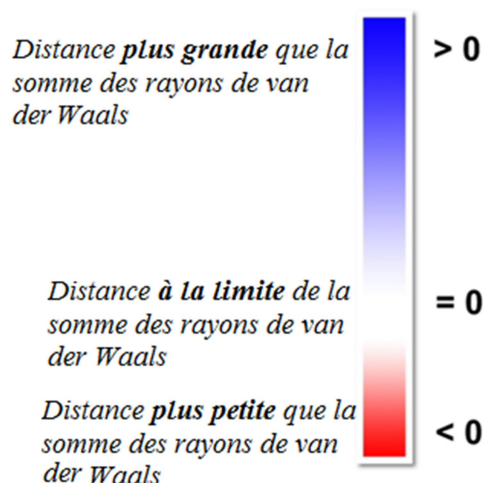


Figure 6: Couleurs appropriées à d_{norm} dans la SH ^[20].

¹⁷ J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem Commun*, (2007) 3814 – 3816.

¹⁸ S. Shit, C. Marschner and S. Mitra¹, *Acta Chim. Slov.* 63 (2016) 129–137.

¹⁹ N. Khelloul, K. Toubal, N. Benhalima, R. Rahmani, Abdelkader Chouaih, A. Djafri and F.Hamzaoui¹, *Acta Chim. Slov.* 63 (2016) 619–626.

²⁰ R. Takouachet, Composés hybrides et complexes organométalliques à base d'amines et de bases azotées, Thèse de Doctorat, Université Abbes Laghrour, Khenchela, (2016).

V.2. Analyse de la surface de *Hirshfeld*.

Les surface de *Hirshfeld* tridimensionnelles et les empreintes bidimensionnelles des deux composés ont été calculées en utilisant le programme *CrystalExplorer* ^[21]. Cette méthode nous permet de comprendre l'empilement cristallin et les différentes interactions intermoléculaires et résume qualitativement et quantitativement la nature des liaisons, O...H, N...H, H...H et C...H.

Quand le logiciel *CrystalExplorer* lit le fichier CIF il utilise la distance du contact normalisé (d_{norm}) pour normaliser les longueurs de liaisons hydrogène (C-H=1,083 Å, O-H = 0,983 Å et N-H =1,009 Å) correspondant aux valeurs moyennes obtenues par la diffraction des neutrons, il nous donne ainsi une représentation graphique de la surface d'*Hirshfeld* entourant la molécule. Celle-ci est définie par un ensemble de points dans l'espace 3D où la contribution à la densité électronique de la molécule d'intérêt est égale à la contribution de toutes les autres molécules (**figure 7**).

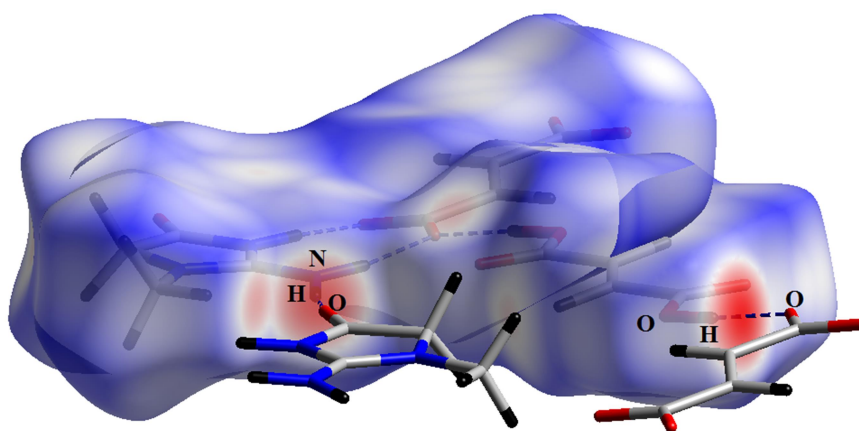


Figure 7: Représentation graphique en 3D de la surface de *Hirshfeld* ^[22].

²¹ S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, University of Western Australia, *CrystalExplorer* 3.0 (2012).

²² W. Falek, R. Benali-Cherif, L. Golea, S. Samai, N. Benali-Cherif, El. Bendeif, I. Daoud, *J. Mol. Struct.*, 1192 (2019) 132-144.

V.3. Empreintes digitales 2D des surfaces Hirshfeld.

La surface de *Hirshfeld* est observée aussi sous forme d'empreintes digitales 2D, c'est la résultante de distribution des couples (d_i, d_e) .

Sur les cartographies 2D les contributions des interactions intermoléculaires à la SH entourant la molécule concernée sont montrées par des couleurs observées qui sont associées à la densité de points qui, elle-même est associée à une valeur de d_i et d_e occupant une région spécifique du graphique.

Par défaut, les points sont de couleur bleue et lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ces derniers. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse ^[23] (figure 8).

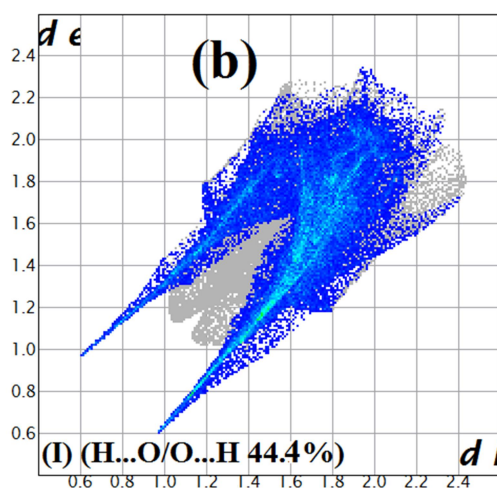


Figure 8: Empreintes digitales des interactions intermoléculaires ^[22].

Les contacts qui prennent la forme des lames pointent vers l'origine du graphique étudié en dit que la somme de d_e et d_i est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués suivant cette équation ^[16]:

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

²³ A. Direm, Composes A Transfert De Protons : Synthèse, Structure Et Etude Des Différentes Interactions Interatomiques, Université des Frères Mentouri, Constantine 1, (2016).

VI. Utilisation du logiciel *CrystalExplorer*.

CrystalExplorer^[24] est un outil standard pour étudier les interactions intermoléculaires et l'empilement dans des matériaux cristallins en utilisant l'analyse de surface *Hirshfeld* basées sur les densités des électrons de propriété mécanique quantique, sur une cartographie *CrystalExplorer* fournit la surface *Hirshfeld*, les informations d'environnement du cristal, leur nom, sa formule chimique et son groupe d'espace sont affichés aussi en haut à gauche (**figure 9**).

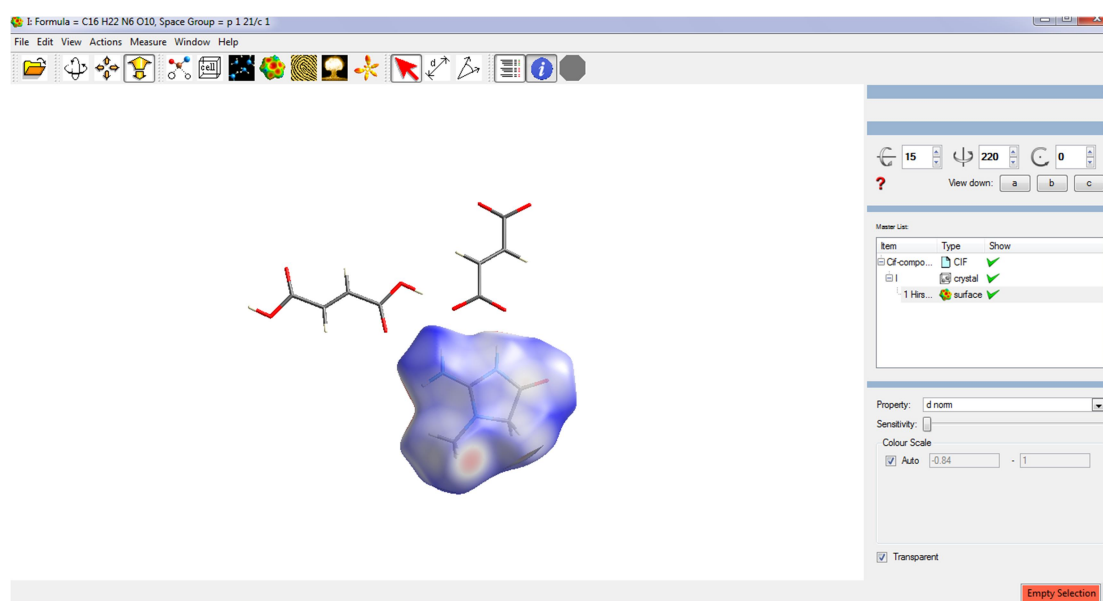


Figure 9: Fenêtre graphique après la lecture du **cif** par *CrystalExplorer*.

Pour manipuler le logiciel *CrystalExplorer* il faut connaître les différents outils qui sont affichés sur la fenêtre graphique suivante (**figure 10**).

²⁴ S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer*, (Version 3.1), University of Western Australia, (2012).

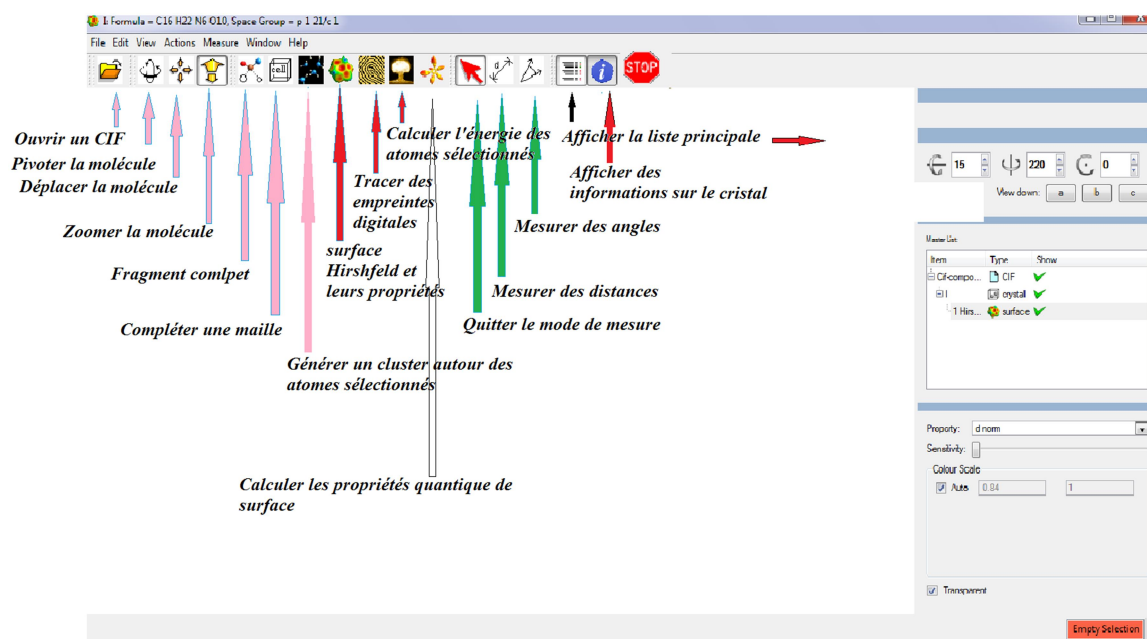


Figure 10: Menu graphique des outils disponibles dans le logiciel *CrystalExplorer*.

En citant aussi d'autres outils qui nous intéressent dans le logiciel pour avoir plusieurs informations sur la SH de notre cristal:

VI.1. La barre d'outils.

La barre d'outils, apparante sur la fenêtre graphique est utilisée pour faire pivoter ou mettre à l'échelle avec précision la structure, ou on peut choisir une vue de la molécule sur des axes cristallographiques a, b ou c.

Le bouton Recentrer réinitialise le centre de rotation pour qu'il soit au centre des atomes affichés (figure 11).



Figure 11: La barre d'outils illustrée sur la fenêtre graphique du *CrystalExplorer*.

VI.2. Générer des surfaces.

Pour générer les surfaces (*Hirshfeld*, Promolécule, Densité d'électron, Orbitales moléculaire, Densité de spin...), sélectionnez les atomes ou la molécule que vous voulez inclure dans la surface. Le contrôleur de surface (situé en bas à droite de la fenêtre graphique du *CrystalExplorer*) vous donne des détails sur les surfaces et vous permet de modifier les caractéristiques de la surface.

- Le contrôleur de surface a trois onglets :
- **Options:** permet de définir tous les aspects de la surface, la gamme de couleurs ou surface semi-transparente (**figure 12**).

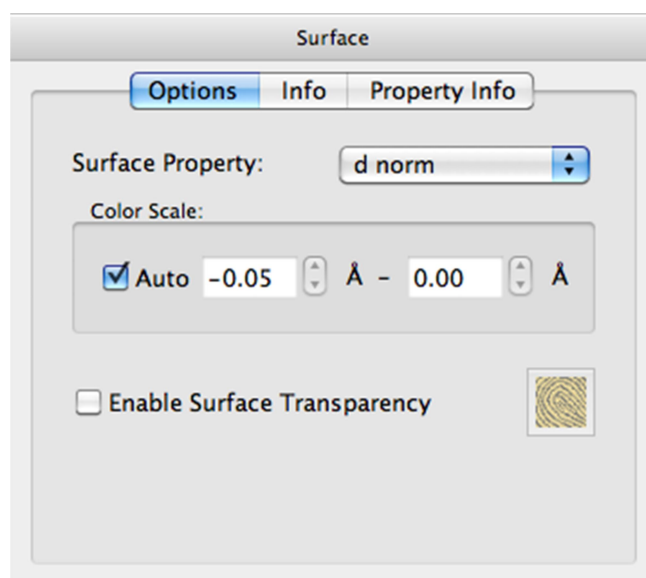


Figure 12: Option de la surface.

- **Info:** affiche des informations telles que la surface et le volume, la globularité et l'asphéricité (**figure 13**).

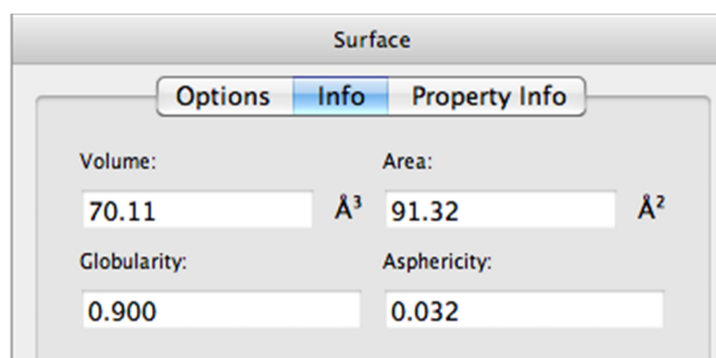


Figure 13: Informations sur la surface.

- **Informations sur la propriété:** fournit les valeurs min, max et moyenne de chaque propriété dessinée sur la surface (figure 14).

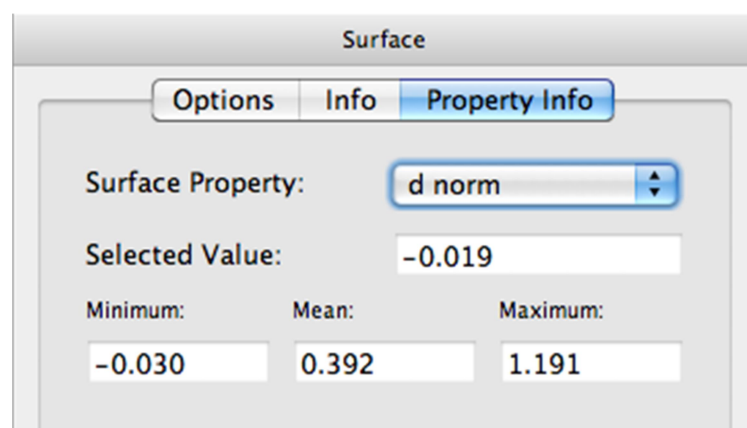


Figure 14: Informations sur la propriété de surface.

VI.3. Affichage des tracés d'empreintes digitales.

Tous les tracés d'empreintes digitales ^[25] doivent être produits à partir des SH générées à haute résolution. Pour afficher cette empreinte, sélectionnez d'abord une SH (dans la liste des surfaces), puis cliquez sur le bouton « tracé d'empreinte digitale » afin d'avoir une fenêtre qui comprend les options (figure15) suivantes:

²⁵ M. A. Spackman, J. J. McKinnon, CrystEngComm, 4 (2002) 378-392.

- Traduire ou agrandir le tracé d'empreintes digitales prendre en charge les structures ayant des contacts à plus longue distance.
- Enregistrement du tracé des empreintes digitales.
- Création de tracés d'empreintes digitales filtrées.

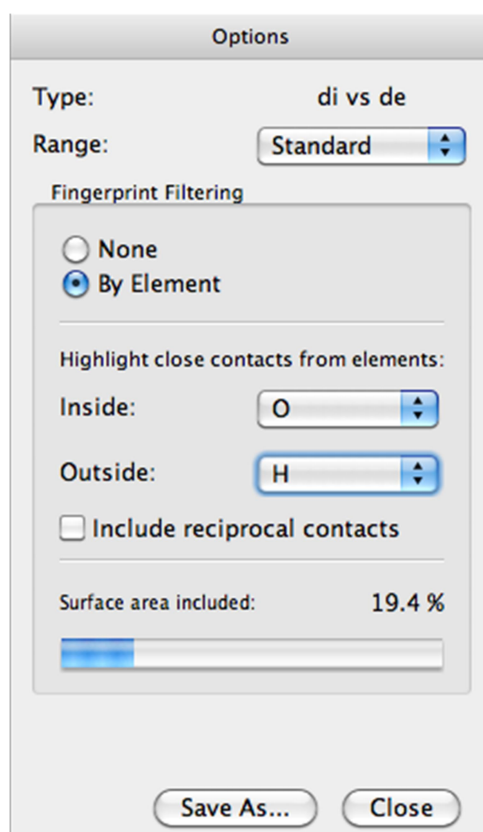


Figure 15: Fenêtre d'empreintes digitales.

VI.4. Tracés d'empreintes digitales filtrées.

Les empreintes digitales filtrées ^[26] sont produites en appliquant un filtre pour mettre en évidence seulement les contacts étroits entre des paires d'atomes d'éléments chimiques particuliers. Seules les contributions de ces contacts apparaissent dans le tracé des empreintes digitales, le reste de couleur grise.

²⁶ J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, Chem Commun, (2007) 3814-3816.

En cliquant sur le tracé des empreintes digitales, on peut également afficher sur la SH des "cônes" qui indiquent quels points de la surface correspondent à certaines paires d_i / d_e (figure 16).

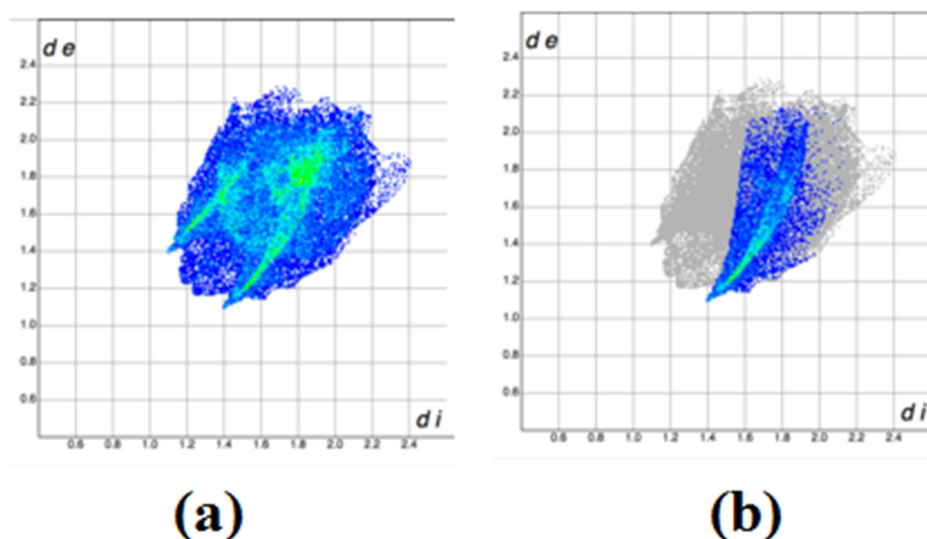


Figure 16: Empreinte digitale, (a)sans filtrage, (b) filtré avec des contacts proches indiqués pour les atomes O à l'intérieur de la surface et les atomes H à l'extérieur.

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

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont aujourd'hui souvent associés à une étude par modélisation moléculaire, cette technique permettant de manipuler la molécule (rotation, translation, changement de conformation, superposition, etc.) de façon interactive (tout au moins sur les stations graphiques suffisamment puissantes) et d'analyser (calculs de paramètres géométriques tels que distances, angles, surfaces accessibles, etc.) pour optimiser ces calculs, il faut franchir plusieurs étapes faisant appel à différentes techniques de calcul.

Parmi les méthodes dont dispose le chimiste théoricien la méthode quantique la plus sophistiquée est la méthode dite *La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*^[27], on a étudié aussi dans notre travail les orbitales moléculaires frontières.

²⁷ W.C. Ripka & J.M. Blaney, Topics In Stereochemistry, Eds .Eliel & Wilen, (1991).

VII. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue au début du XXI^e siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. A la fin des années 1920, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi.

La méthode actuelle est basée sur le formalisme théorique qui a été établie par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham ^[28].

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs ^[29]. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter mathématiquement que conceptuellement.

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin). L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

La théorie DFT est parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* ou LDA et *l'approximation du gradient généralisé* ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

²⁸ B. Baurens, Génération de pseudo-potential atomique pour des matériaux semi-conducteur, Mémoire de Master, Université Claude Bernard Lyon 1, (2010).

²⁹ S. Samai, Etude Cinétique et Thermochimique des Réactions impliquant des Radicaux OH, Cl, NO₃, O₃ et HO₂ avec une série d'Amides Volatiles par Modélisation Moléculaire, Thèse de Doctorat, Université Batna, (2017) 74.

VII.1. L'approximation de la densité locale.

L'approximation de la densité locale (LDA) est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron constitue la démarche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation ^[30], est décrite par cette équation :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n] d\vec{r}$$

Où

$\varepsilon_{xc}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron ou la densité électronique est constante dans tout l'espace.

La fonction $\varepsilon_{xc}[n]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[n]$ et de corrélation $\varepsilon_c[n]$:

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n]$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac.

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r$$

John C. Slater a résolu certains problèmes liés à l'approche LDA, particulièrement dans le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants, prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA ^[29] (pour *local spin densité approximation*) est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \cdot \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_\alpha(\vec{r})^{4/3} n_\beta(\vec{r})^{4/3} d^3r$$

Où α et β expriment les spins *up* (haut \uparrow) et *down* (bas \downarrow).

³⁰ A. D. Laurent, Etude de phénomènes électroniques de macromolécules à l'aide de méthodes hybrides QM-MM, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy-1, (2010).

VII.2. Forme mathématique de quelques potentiels de corrélation.

Dans l'approximation LDA ou LSDA, le potentiel de corrélation est défini par:

$$V_c(\mathbf{r}_s) = \epsilon_c(\mathbf{r}_s) - \frac{\mathbf{r}_s \cdot \mathbf{d}\epsilon_c(\mathbf{r}_s)}{3 \, d\mathbf{r}_s}$$

Où $\epsilon_c(r_s)$ est l'énergie de corrélation et r_s un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité n .

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

a) Forme de Hedin-Lundqvist.

$$\epsilon_{c(r_s)^{HL}} = -\frac{C e^2}{2} \left[(1 + x^3) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right]$$

$$\text{Ou } A=21, C = 0.045 \text{ et } x = \frac{r_s}{A}$$

$$V_c(r_s)^{HL} = -\frac{C e^2}{2} \left[1 + \frac{1}{x} \right]$$

Les mots-clés semblable dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes donnent fréquemment suffisamment de meilleures propriétés moléculaires en ce qui concerne la géométrie, et les fréquences, par contre elles donnent habituellement de très mauvaises résultats énergétiques comme les énergies de liaison. (P.chaquin (LCT-UPMC) pratique de la chimie théorique)^[29].

VII.3. Approximation des gradients généralisée (GGA).

Les méthodes GGA (*Generalized Gradient Approximation*), sont appelées aussi méthodes non locales, ont été développées pour les systèmes atomiques ou moléculaires plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène (densité électronique uniforme : LDA/

LSDA), considérant que tous les systèmes réels sont inhomogènes ou la densité électronique n'est pas spatialement uniforme.

Les méthodes GGA expriment les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{n}_\beta] = \int \mathbf{n}(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{n}_\beta, \nabla_{\mathbf{n}\alpha}, \nabla_{\mathbf{n}\beta}] d^3r$$

a) Description mathématique de l'échange en GGA.

Dans L'approximation GGA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme:

$$E_x^{GGA}[n] = \int n(r) \epsilon_x^{hom}[n(r)] f(\xi) d^3r$$

Où ϵ_x^{hom} est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons et $f(\xi)$ un facteur d'amélioration (en anglais enhancement factor) avec (ξ) la variable sans dimension.

$$\xi = \frac{|\nabla_n|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 n^{5/3}}$$

Habituellement, la partie d'échange est la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de *Lee, Yang et Parr* (LYP) ou celle de *Perdew-Wang* (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où les identifications sont BLYP, BPW86 et BPW91. Finalement, les méthodes hybrides sont basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus utilisée est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP qui utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour recalculer les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être aussi les fonctionnelles PW91 et PW86.

VII.4. Nomenclature des fonctionnelles : l'exemple de B3LYP.

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation se trouvent sous des formes mathématiques souvent complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leur(s) auteur(s) suivi de la date de publication dans le cas où un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes.

La fonctionnelle d'échange électronique développée par Axel Becke en 1988 est ainsi notée B88 et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée B95. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle.

Les méthodes hybrides sont basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus utilisée est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

Avec : $a_0=0.20$, $a_x=0.72$, $a_c=0.81$

a_0 , a_x et a_c , sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests.

VIII. Logiciel Gaussian09 de calcul DFT.

En 1970 John Pople a créé le logiciel GAUSSIAN, son nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes, afin d'accélérer le calcul ils ont utilisés les orbitales de Slater. Cette création a joué un rôle très important dans le développement de la chimie quantique, en particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock, ainsi, la fonctionnelle B3LYP de la DFT ^[31].

La version du logiciel Gaussien est celle de 09 avec son interface Gausview 05 qui nous permet de prévoir des structures moléculaires, des énergies et fréquences de

³¹ K. Mathivon, Étude théorique de l'interaction molécule – substrat, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, (2013).

vibration de systèmes moléculaires complexes et nous permet aussi de calculer les propriétés magnétiques, les énergies-les spectres de vibrations également d'étudier des composants et des réactions en phase gazeuse, en solution et en phase solide ^[32].

Actuellement les techniques de calcul théoriques en chimie quantique les plus utilisées sont effectuées par le logiciel **Gaussian 09** ^[33]. Avec, Opt Freq / Optimisation de la géométrie et un calcul de fréquences au niveau B3LYP/6-311 +G (d, p). On note que les valeurs des fréquences sont modérées par un facteur 0.99 acceptant d'obtenir des valeurs de l'énergie de point zéro (ZPE) plus voisines des valeurs expérimentales. Toutes les autres étapes de calcul sont appliquées sur la géométrie optimisée au niveau B3LYP/CBSB7 qui est fixée.

La signification (d, p) désigne que 2 fonctions de type *d* sont additionnées à la base pour les éléments de la seconde ligne de la classification périodique des éléments (Na - Ar) et une fonction de polarisation de type *d* est ajoutée pour les éléments de la première ligne (Li -Ne). La fonction de type *p* représente les fonctions de polarisation additionnée à la base pour les hydrogènes. On peut aussi nommer la base 6-311G (d, p) par la base CBSB7 ^[29].

VIII.1. L'utilisation du logiciel.

Pour commencer un calcul En utilisant l'interface graphique **Gaussview 05**, il faut d'abord créer un fichier « in-put » ou ouvrir le cif sous la forme (mol2) ce fichier représente la structure spatiale de la molécule à étudier en 3D (**Figure 17**).

³² H. Fekih, modélisation de la molécule Abamectine et effet de cette substance active sur le contrôle de certains ravageurs des cultures maraichères, Mémoire de magistère, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2016).

³³ M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J. Vreven, T. Kudin, K.N. Burant, J.C. Millam, J.M. Iyengar, S.S. Tomasi, J. Barone, V. Mennucci, B. Cossi, M. Scalmani, G. Rega, N. Petersson, G.A. Nakatsuji, H. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Klene, M. Li, X. Knox, J.E. Hratchian, H.P. Cross, J.B. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R.E. Yazyev, O. Austin, A.J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J.W. Ayala, P.Y. Morokuma, K. Voth, G.A. Salvador, P. Dannenberg, J.J. Zakrzewski, V.G. Dapprich, S. Daniels, A.D. Strain, M.C. Farkas, O. Malick, D.K. Rabuck, A.D. Raghavachari, K. Foresman, J.B. Ortiz, J.V. Cui, Q. Baboul, A.G. Clifford, S. Cioslowski, J. Stefanov, B.B. Liu, G. Liashenko, A. Piskorz, P. Komaromi, I. Martin, R.L. Fox, D.J. Keih, T. Al-Laham, M.A. Peng, C.Y. Nanayakkara, A. Challacombe, M. Gill, P.M.W. Johnson, B. Chen, W. Wong, M.W. Gonzalez, C. Pople, Gaussian 03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, (2003).

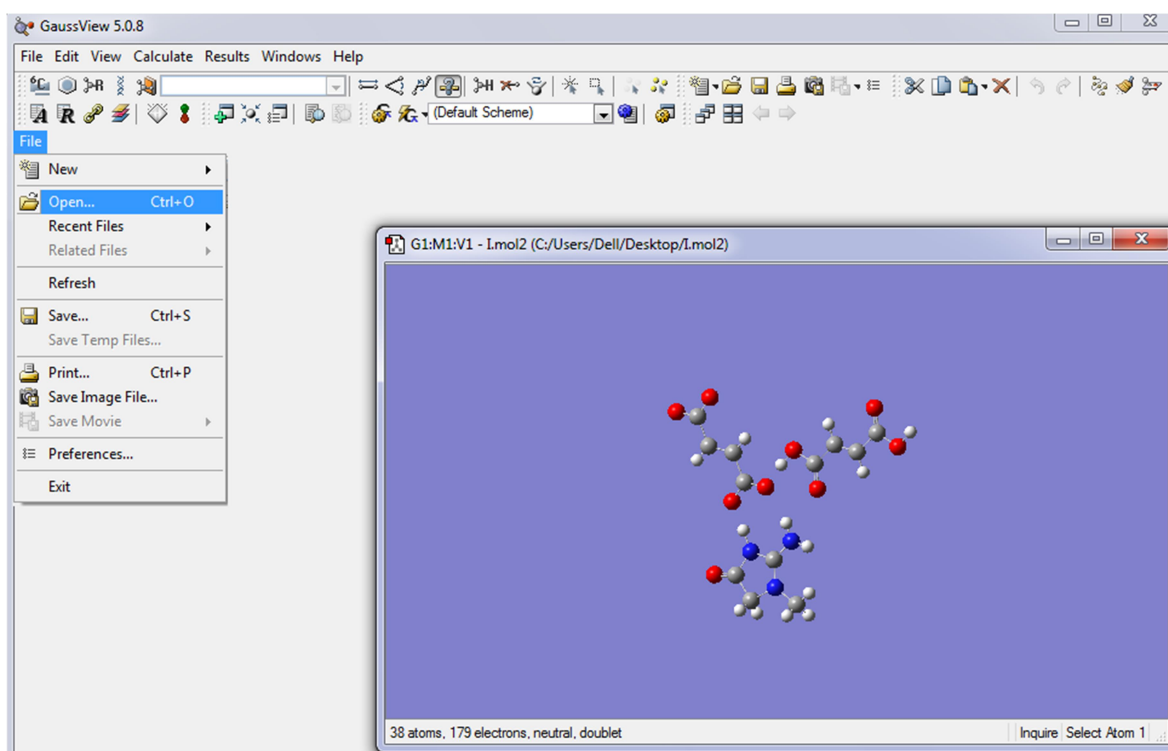


Figure 17: Représentation graphique de la molécule de *Bis créatininium fumarate acide fumarique* réalisée avec le logiciel *Gaussian09*.

Une fois la molécule modélisée, on peut introduire le calcul grâce au menu, ainsi choisir la méthode et la base de calcul et après avoir défini le type de calcul qu'on souhaite effectuer optimisation de la géométrie (**figure 18**).

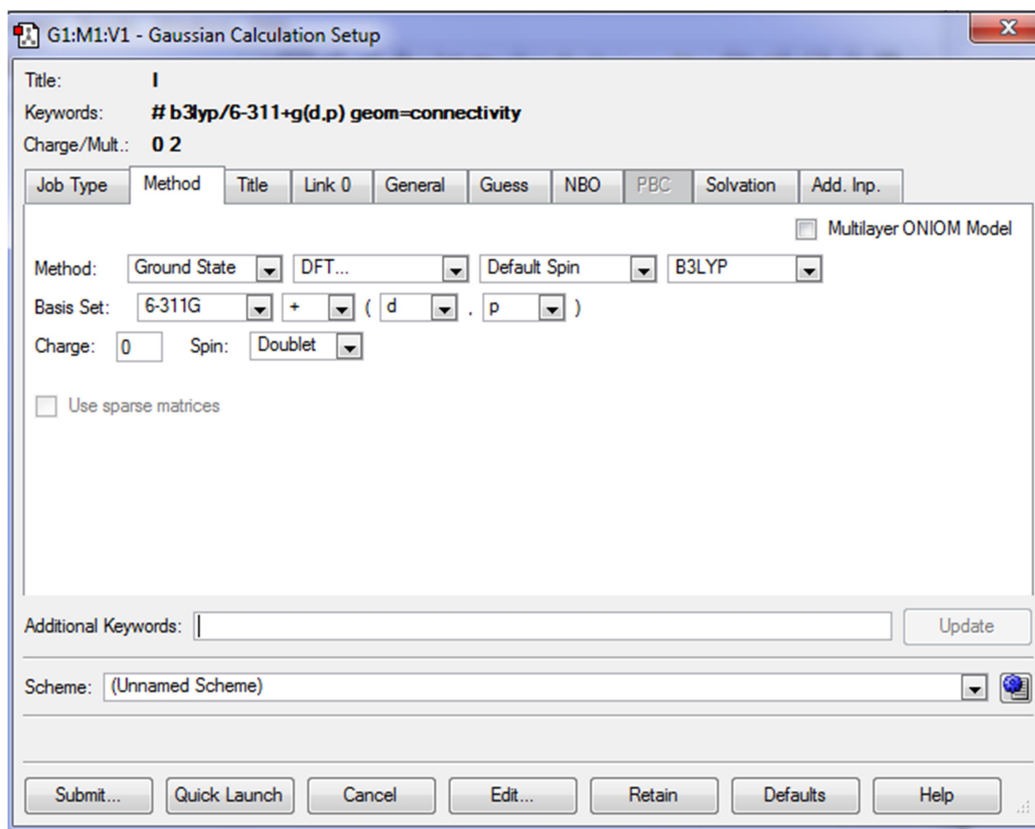


Figure 18: Représentation graphique du menu de calcul du logiciel **Gaussian09**.

À la fin du calcul un fichier « out-put » qui contient les informations du calcul est obtenu.

Ces informations sont directement accessibles à la lecture et peuvent être recueillies en format texte.

IX. Orbitales moléculaires frontières (FMO).

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (**OM**) particulières : L'orbitale HOMO (*highest occupied molecular orbital*), qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, traduit le caractère électro-donneur de la molécule. L'orbitale LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron, traduit le caractère électro-accepteur de la molécule.

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle très important dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité cinétique de la molécule, l'activité biologique ainsi que les propriétés électriques et optique ^[34].

L'écart entre les deux orbitales moléculaires frontières constitue le gap énergétique; il permet essentiellement de déterminer la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la dureté-douceur chimique d'une molécule. Ainsi, une molécule ayant un petit intervalle entre les orbitales frontière est plus polarisable, est généralement associé à une réactivité chimique et à une faible stabilité cinétique : elle est dite molécule douce ^[35].

X. Conclusion.

Ce chapitre est focalisé sur l'étude bibliographique de la liaison hydrogène, la théorie des graphes et les paramètres de la géométrie moléculaire.

Nous nous sommes basés sur une bibliographie de la surface d'*Hirshfeld* qui sera utilisé à l'étude des interactions intermoléculaires dans nos structures cristallographiques des nouveaux composés à transfert de protons. Aussi, nous avons cité les orbitales frontières et la méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui nous aiderons à connaître la stabilité des nouveaux composés et comparer les données expérimentales et les données théoriques.

³⁴ A. E.Reed, F. Weinhold, J. Chem. Phys, 83 (1985) 1736.

³⁵ C. Panicker, V. Yohannan Varghese, H. T. Manjula, p. s. Sarojini, B. K. Narayana, B. War, J. A. Srivastava, S. K. Alsenoy. C. V. Al-saadi, A. Abdulaziz, J. Acta A, 151 (2015) 198.

XI. Références.

- 1 Ugo. Rivard. Mécanismes de transfert de proton d'une réaction acido-basique en phase aqueuse: une étude *ab-initio*, (M.SC.), Université de Montréal, (2015).
- 2 M. A. Spackman, P. G. Byrom, Chem.Phys, Lett 267, (1997) 215-220.
- 3 L. Pauling. The nature of the chemical bond, Cornell University Press, Ithaca: NY, (1939) 2-3-29.
- 4 N. Dadda, Composés Hybrides: Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, (2013).
- 5 M. C. Etter, Chem, Res, 23 (1990) 120-126.
- 6 M. C. Etter, J. C. MacDonald, & J. Bernstein, Acta Cryst, B46 (1990) 256-262.
- 7 M. C. Etter, J. Phys. Chem, 95 (1991) 4601-4610.
- 8 J. Bernstein, Acta Cryst, B47 (1991) 1004-1010.
- 9 J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni & N. L. Chang, Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals, Angew, Chem, Int, Ed, Engl, 34 (1995) 1555-1573.
- 10 L. Bendjeddou, Synthèse et Caractérisation par Diffraction des RX de Nouveaux Composés Hybrides, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2004).
- 11 El. Bendeif, Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés: Etude des interactions intermoléculaires, Thèse de Doctorat, Université d'Henri Poincaré, Nancy-1, (2006).
- 12 J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, Acta Cryst. B60 (2004) 627-668.
- 13 F.L. Hirshfeld, *Their. Chim. Acta*, 44 (1977) 129-138.
- 14 K. Patel, S. Tailor, U. Patel, IJIRSET, 5 (2016) 2319-8753.
- 15 M. A. Spackman, P. G. Byrom, "A novel definition of a molecule in a crystal", Chemical Physics Letters, 267 (3-4) (1997) 215-220.
- 16 F. Raymond, Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C₆₀ et C₇₀ avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés, Thèse de Doctorat, Université de Montréal, (2010) 56.
- 17 J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem Commun*, (2007) 3814 – 3816.
- 18 S. Shit, C. Marschner and S. Mitra¹, Acta Chim. Slov. 63 (2016) 129–137.

- 19 N. Khelloul, K. Toubal, N. Benhalima, R. Rahmani, Abdelkader Chouaih, A. Djafri and F.Hamzaoui, *Acta Chim. Slov.* 63 (2016) 619–626.
- 20 R. Takouachet, Composés hybrides et complexes organométalliques à base d'amines et de bases azotées, Thèse de Doctorat, Université Abbes Laghrour, Khenchela, (2016).
- 21 S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, University of Western Australia, CrystalExplorer 3.0 (2012).
- 22 W. Falek, R. Benali-Cherif, L. Golea, S. Samai, N. Benali-Cherif, El. Bendeif, I. Daoud, *J. Mol. Struct.*, 1192 (2019) 132-144.
- 23 A. Direm, Composés A Transfert De Protons : Synthèse, Structure Et Etude Des Différentes Interactions Interatomiques, Université des Frères Mentouri, Constantine 1, (2016).
- 24 S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer, (Version 3.1), University of Western Australia, (2012).
- 25 M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 4 (2002) 378-392.
- 26 J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem Commun*, (2007) 3814-3816.
- 27 W.C. Ripka & J.M. Blaney, *Topics In Stereochemistry, Eds .Elieil & Wilen*, (1991).
- 28 B. Baurens, Génération de pseudo-potential atomique pour des matériaux semi-conducteur, Mémoire de Master, Université Claude Bernard Lyon 1, (2010).
- 29 S. Samai, Etude Cinétique et Thermochimique des Réactions impliquant des Radicaux OH, Cl, NO₃, O₃ et HO₂ avec une série d'Amides Volatiles par Modélisation Moléculaire, Thèse de Doctorat, Université Batna, (2017) 74.
- 30 A. D. Laurent, Etude de phénomènes électroniques de macromolécules à l'aide de méthodes hybrides QM-MM, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy-1, (2010).
- 31 K. Mathivon, Étude théorique de l'interaction molécule – substrat, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, (2013).
- 32 H. Fekih, modélisation de la molécule Abamectine et effet de cette substance active sur le contrôle de certains ravageurs des cultures maraichères, Mémoire de magistère, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2016).
- 33 M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J. Vreven, T. Kudin, K.N. Burant, J.C. Millam, J.M. Iyengar, S.S. Tomasi, J. Barone, V. Mennucci, B. Cossi, M. Scalmani, G. Rega, N. Petersson, G.A.

Nakatsuji, H. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Klene, M. Li, X. Knox, J.E. Hratchian, H.P. Cross, J.B. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R.E. Yazyev, O. Austin, A.J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J.W. Ayala, P.Y. Morokuma, K. Voth, G.A. Salvador, P. Dannenberg, J.J. Zakrzewski, V.G. Dapprich, S. Daniels, A.D. Strain, M.C. Farkas, O. Malick, D.K. Rabuck, A.D. Raghavachari, K. Foresman, J.B. Ortiz, J.V. Cui, Q. Baboul, A.G. Clifford, S. Cioslowski, J. Stefanov, B.B. Liu, G. Liashenko, A. Piskorz, P. Komaromi, I. Martin, R.L. Fox, D.J. Keih, T. Al-Laham, M.A. Peng, C.Y. Nanayakkara, A. Challacombe, M. Gill, P.M.W. Johnson, B. Chen, W. Wong, M.W. Gonzalez, C. Pople, Gaussian 03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, **(2003)**.

34 A. E.Reed, F. Weinhold, J. Chem. Phys, 83 **(1985)** 1736.

35 C. Panicker, V. Yohannan Varghese, H. T. Manjula, p. s. Sarojini, B. K. Narayana, B. War, J. A. Srivastava, S. K. Alsenoy. C. V. Al-saadi, A. Abdulaziz, J. Acta A, 151 **(2015)** 198.

Chapitre III

Etude structurale du composé

Bis créatininium fumarate acide fumarique (BCFF)

I. Introduction.

La créatinine (2-amino-3-méthyl-4H-imidazoli-5-one) (1) est une molécule de déchets chimiques générée à partir du métabolisme musculaire et produite à partir de la créatine ^[1-2] (2), dont l'importance est majeure pour la production d'énergie dans les muscles. Environ 2% de la créatine du corps est convertie en créatinine tous les jours.

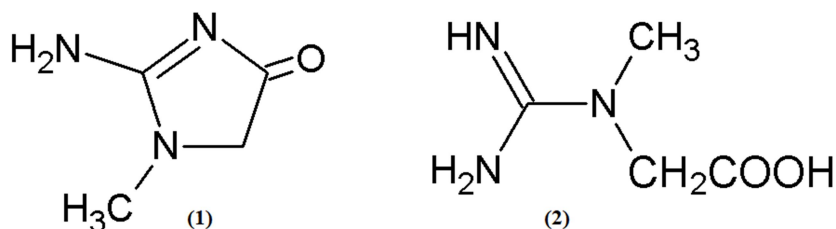
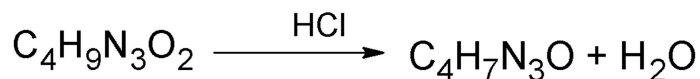


Figure 1: La molécule, (1) créatinine et (2) créatine.

La créatinine est transportée dans la circulation sanguine vers les reins. Ces derniers filtrent la plus grande partie de la créatinine et l'élimine dans les urines. Elle sert comme fonction diagnostique essentielle et un indicateur assez fiable de la fonction rénale. Quand les reins deviennent altérés le taux de la créatinine augmente, mettant donc en garde contre un dysfonctionnement ou une défaillance des reins, insuffisance rénale.

Son histoire remonte à 1847, lorsque Justus Von Liebig ^[3] a ainsi nommé une substance qu'il a obtenue par élimination d'eau de la créatine lorsqu'on chauffe celle-ci avec de l'acide chlorhydrique concentré, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique ou de l'acide Azotique, suivant cette réaction:



¹ A. Jahubar Ali, S. Thangarasu, S. Athimoolam & S. Asath Bahadur, RJPBCS, 4 (2013) 1292-1303.

² M. Mitewa, J. Coordination, Chemistry Reviews, 140 (1995) 1-25.

³ S. Narayanan & H. D. Appleton, CLIN. CHEM, 26 (1980) 1119-1126.

La créatinine se cristallise en prismes incolores dans le groupe d'espace $P2_1/C$ du système monoclinique avec les paramètres: $a=8.06 \text{ \AA}$, $b=5.97 \text{ \AA}$, $c=13.34 \text{ \AA}$, $\beta=121$ et 4 motifs par maille ^[4], elle est inodore, très caustique, fortement basique, soluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'alcool. Elle précipite par les sels des métaux lourds et donne des sels ^[5-6] avec les chlorures de zinc et de cadmium.

Les distances de liaison dans la molécule créatinine montre un système presque complet de la résonance à l'exception de la liaison N_1-C_3 , cela explique très bien la planéité de la molécule; le plus grand écart par rapport au plan est 0.02 \AA , avec la liaison N_1-C_3 à 0.25 \AA en dehors de ce plan (**Figure 2**). Cela signifie que N_3 est un atome asymétrique, de sorte que la molécule est optiquement active ^[4].

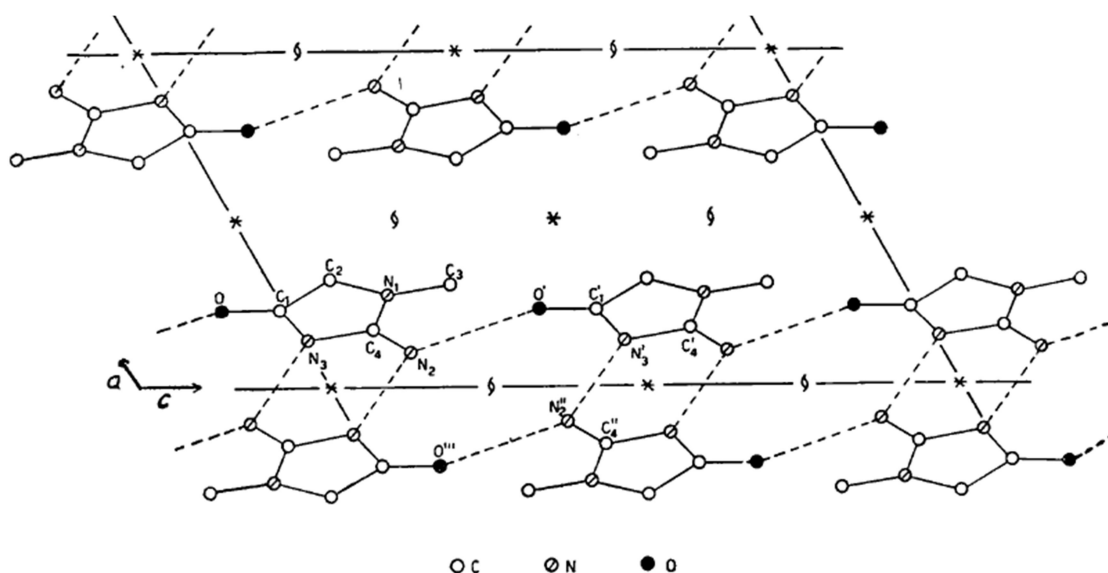


Figure 2: Projection des Positions atomiques de la créatinine le long de [010].

La protonation c'est la fixation d'un ion H^+ (ou **proton**) sur un site, il est fourni par un acide (**selon Brönsted**) et sa fixation sur l'accepteur suppose la présence d'un doublet libre ou π , caractéristique d'une base. On parle souvent d'équilibre de protonation car ce type de réaction (**transfert d'un H^+**) est toujours inversible et donne

⁴ S. Pré & H. Mendel, Acta Cryst, 8 (1955) 11.

⁵ S. Boufas, T. N. Mouas & P. B. Rocherullé, Acta Cryst, E65 (2009) 930-931.

⁶ N. Okabe, Y. Kohyama & K. Ikeda, Acta Cryst, C51 (1995) 22-224.

donc lieu à un équilibre chimique ; la protonation est d'autant plus complète que l'acide et/ou la base est plus forte, dans un milieu acide.

Notre recherche sur la protonation de la créatinine dans la base de données structurale de Cambridge CSD (ConQuest version 1.23, 2018) ^[7] a révélé 26 composés à transfert de protons basés sur le cation créatininium, 24 de ces cristaux sont centrosymétriques. Dans la majorité de ces composés, les cations sont impliqués avec des anions seulement avec trois liaisons hydrogène (en tant que donneurs) par l'atome imino groupe N1 (**Figure 3**).

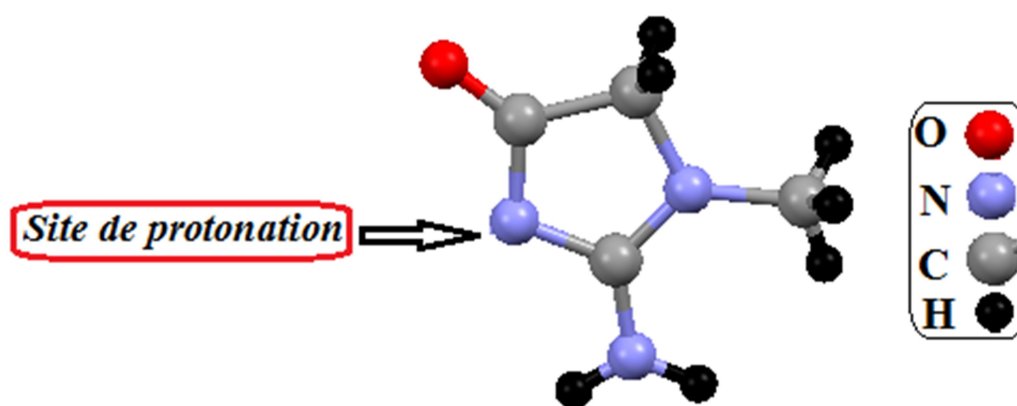


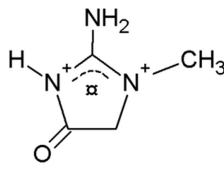
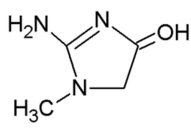
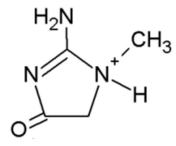
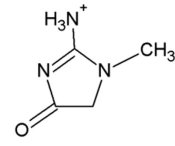
Figure 3: Site de protonation de la créatinine.

Bien que possédant quatre sites susceptibles d'être protonées, la créatinine ne peut en réalité accepter de proton que sur l'atome d'azote imine N1 ^[8], cela a été démontré et confirmé par un calcul théorique (DFT) des énergies de stabilité des différentes formes tautomériques du cation créatininium (**Tableau 01**).

⁷ C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, Acta Crystallogr, B 72 (2016) 171-179.

⁸ D. Kotsyubynskyy, S. Molchanov & A. Gryff-Keller, Pol.J.Chem, 78 (2004) 239-248.

Tableau 01: Les énergies de stabilité des formes tautomériques pour le cation créatininium.

Les formes tautomériques de la créatinine				
L'énergie de stabilité (KJ/Mol)	0	9.9	143.8	185.4

La créatinine est protonée par des acides organiques: Acide nitrobenzoïque, l'acide 3,5-dinitrobenzoïque, l'acide benzoïque^[9], l'acide 5-nitrosalicylique, l'acide 3,5-dinitrosalicylique, l'acide salicylique^[10], acide pyrazine-2,3-dicarboxylique^[11], acide dipicolinique^[12] et acide oxalique^[13].

Cette recherche bibliographique nous a permis de confirmer que la créatinine protonée par l'acide fumarique n'a jamais été synthétisée.

L'acide fumarique (**Figure 4**) ou E-butène dioïque ($C_4H_4O_4$) est un acide organique naturel présent dans la plupart des fruits et dans de nombreux légumes, il a été d'abord isolé de la plante *fumaria officinale*, dont elle tire son nom. De nombreux micro-organismes produisent de l'acide fumarique avec des petites quantités, il est utilisé par les cellules pour produire de l'énergie à partir des aliments, la peau humaine produite naturellement de l'acide fumarique lorsqu'elle est exposée à la lumière du soleil^[14].

⁹ S. Asath Bahadur, S. Sivapragasam, R. Sayee Kannan, B. Sridhar, Acta Cryst, E63 (2007) 1714-1716.

¹⁰ A. Jahubar Ali, S. Thangarasu, S. Athimoolam, S. Asath Bahadur, Arch. Phy. Res, 3 (5) (2012) 354-362.

¹¹ G. Smith, J. M. White, Aust. J. Chem, 54 (2001) 97-100.

¹² A. Moghimi, M. A. Sharif & H. Aghabozorg, Acta Cryst, E60 (2004) 1790-1792.

¹³ A. Jahubar Ali, S. Thangarasu, S. Athimoolam & S. Asath. Bahadur, RJPBCS, 4 (2013) 1292-1303.

¹⁴ Rafik. Karaman, Computational and Theoretical Chemistry, 988 (2012) 63-74.

Commercialement il est fabriqué par synthèse chimique. C'est l'isomère trans de l'acide maléique mais il est plus stable que ce dernier. L'acide fumarique est obtenu en chauffant l'acide maléique en présence d'un catalyseur, tel que l'acide chlorhydrique (HCl), la double liaison entre les deux carbones se brise et se reforme en favorisant l'isomère trans, qu'est l'acide fumarique, c'est un additif alimentaire couramment inclus dans les aliments sucrés comme les produits de boulangerie et les desserts à base de produits laitiers et est également utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de certaines résines polyester, des meubles Laques, produits chimiques pour le calibrage du papier et acide aspartique ^[15].

L'acide fumarique réduit des bactéries aérobies, les levures et les moisissures, les coliformes, il peut être utilisé comme un obstacle pour l'extension de la durée de vie de germes de brocoli pendant le stockage ^[16].

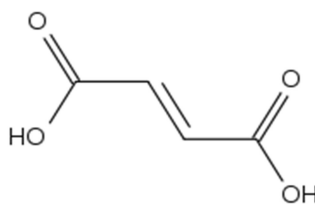


Figure 4: L'acide fumarique.

Les acides carboxyliques se présentent sous une forme dimère à l'état pur ou en solution concentrée. En effet, la liaison hydrogène entre le proton du groupement OH et l'oxygène du carbonyle d'un autre groupement acide carboxylique est très fort (**Figure 5**), au point que la température de fusion de l'acide correspond à celle du dimère.

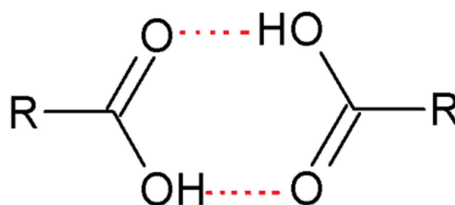


Figure 5: La liaison hydrogène dans l'acide carboxylique.

¹⁵ K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, N. Fedtke, Maleic and Fumaric Acids, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, (2000).

¹⁶ Y. J. Kim, M. H. Kim, K. B. Song, Food Control, 20 (2009) 1002-1005.

Les diacides donnent souvent des liaisons H intermoléculaires et intramoléculaire (**Figure 6**) donc l'acide fumarique peut former des ponts hydrogène avec ses deux groupes $-COOH$ qui sont opposés. Sa molécule est fortement retenue à ses voisins ^[17].

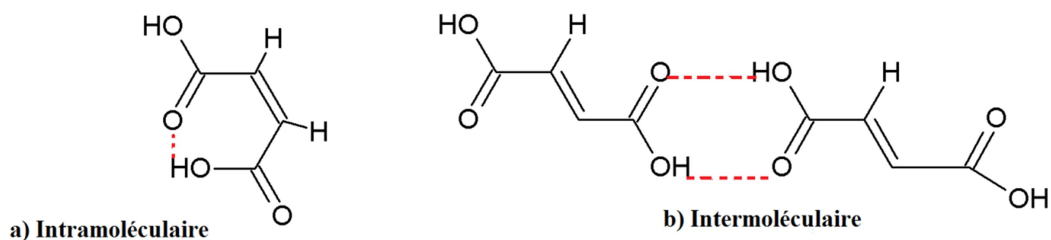


Figure 6: La liaison hydrogène dans l'acide fumarique.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude structurale d'une façon détaillée et le calcul théorique par DFT d'un nouveau composé organique-organique, résultant de La réaction de protonation de la créatinine par l'acide fumarique.

II. Partie Expérimentale.

II.1. Synthèse du composé (BCFF).

De nouveaux cristaux transparent, prismatiques (**Figure 7**) correspondant au **Bis Créatininium fumarate acide fumarique** ($2(C_4H_8N_3O)^+$, $(C_4H_2O_4)^{-2}$, $C_4H_4O_4$) (**BCFF**) ont été obtenus par une technique d'évaporation lente d'une solution de créatinine (1.2 mmol) et un excès d'acide fumarique (1.6 mmol), préparée en faisant dissoudre de l'acide fumarique dans l'eau distillée en rajoutant de la créatinine.

¹⁷ W. Falek, Synthèse Et Caractérisation de Nouveaux Composés à Transfert de Protons, Mémoire de Magistère, Université El-Hadj Lakhdar de Batna, (2010).



Figure 7: Monocristal transparent du composé (BCFF).

La réaction est maintenue sous agitation pendant deux heures à température ambiante selon le schéma réactionnel suivant:

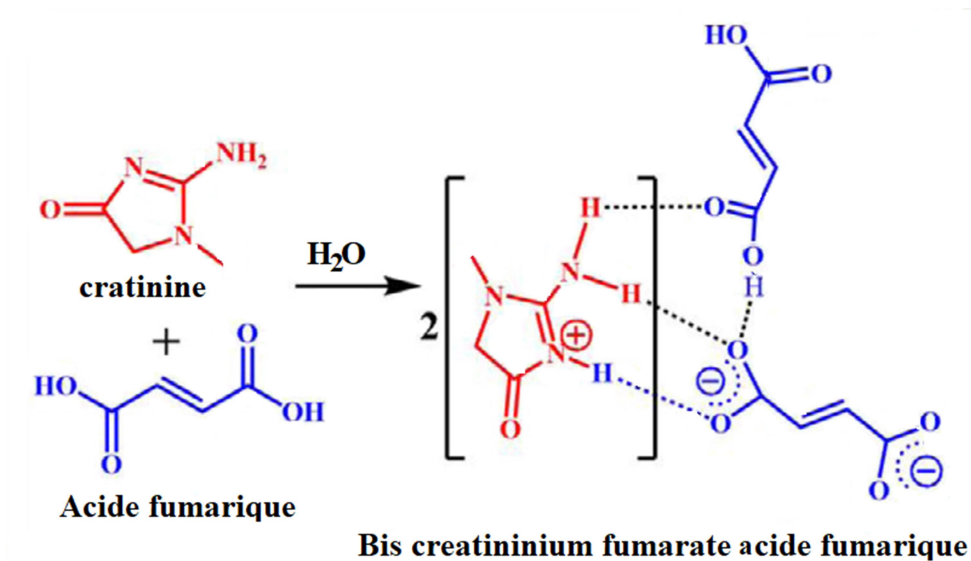


Schéma 1: Réaction de protonation du composé (BCFF).

III. Etude Cristallographique.

III.1. Conditions d'enregistrement des intensités.

L'affinement des paramètres de la maille et la collecte des données d'un cristal prismatique transparent, de dimension (0.75 x 0.51 x 0.27 mm), a été réalisée sur un

diffractomètre Gemini Oxford muni d'un détecteur CCD associé ^[18], avec une radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le (Tableau 02).

Tableau 02: Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement du (BCFF).

Données cristallographiques	(BCFF)
Formule chimique	$C_{16}H_{22}N_6O_{10}$
Masse molaire (g/mol)	458.40
Température (K)	293
Densité calculée (g/cm ³)	1.503
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, $P2_1/c$
a, b, c (Å)	5.8987(7), 21.795(5), 7.8782(5)
β (°)	90.345(2)
V (Å ³)	1012.81 (14)
z	2
μ (mm ⁻¹)	0.126
Taille du cristal (mm)	0.75 x 0.51 x 0.27
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre, radiation	Gemini Oxford
T_{\min} , T_{\max}	0.988, 0.994
réflexions mesurées	3604
réflexions indépendantes	2105
réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	1378
R_{int}	0.024
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.685

III.2. Résolution et affinement de la structure du (BCFF).

La structure cristalline de (BCFF) a été résolue par les méthodes directes dans le système monoclinique ($P2_1/c$) en utilisant le programme *SIR 2011* ^[19] et affinée par la méthode des moindres carrés appliqués au carré des modules de facteur de structure $|F|^2$

¹⁸ CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd, version 1.171.34.40 (rel. 27-08-2010, CrysAlis171.NET).

¹⁹ M. C. Burla, R.Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L.Cascarano, C. Giacovazzo, M.Mallamo, G.Polidori & R.Spagna, J. Appl. Cryst, 49 (2012) 357-361.

en utilisant le programme (*SHELXL 2013*)^[20]. Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel *WinGX*^[21]. Les représentations graphiques du composé (**BCFF**) ont été dessinées à l'aide des logiciels *MERCURY*^[22], *PLATON*^[23] et *ORTEP*^[24]. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. La densité électronique de tous les atomes d'hydrogène impliqués dans de fortes liaisons intermoléculaires a été clairement identifiée dans une carte de Fourier différence, leurs coordonnées atomiques et isotopes et leurs paramètres de déplacement isotopiques ont été affinés. Cependant, le reste des atomes d'hydrogène, à savoir ceux liés aux atomes de carbone (C-H), ont été fixés par calcul.

Cet affinement a conduit aux facteurs de reliabilités non pondéré et pondéré : $R = 17.7\%$ et $R_w = 6.5\%$ et une estimée de la variance S de 1.101.

Les détails de la collecte et l'affinement des données sont donnés dans (**Tableau 03**).

Tableau 03: Affinement de la structure du (**BCFF**).

<i>Affinement en F^2</i>	(BCFF)
R [$F2 > 2s(F2)$]	0.065
$R_w(F2)$	0.177
S	1.10
Nombre de réflexions	2105
Nombre de paramètres	189
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e/\text{\AA}^3$)	0.20, -0.26

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques, anisotropes des différents atomes de (**BCFF**) sont consignés dans *le Tableau 1 et le Tableau 2. Annexe1* respectivement.

²⁰ G.M. Sheldrick, *Acta Cryst*, C71 (2015) 3-8.

²¹ L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*, 45 (2012) 849-854.

²² C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst*, 39 (2006) 453-457.

²³ A.L. Spek, *Acta Cryst*, D 65 (2009) 148-155.

²⁴ L. J. Farrugia, *J Appl Crystallogr*, 30 (1997) 565.

III.3. Unité asymétrique.

L'unité asymétrique du composé organique (BCFF) est constituée d'un cation créatininium (A) ($C_4H_8N_3O^+$), la moitié d'un anion fumarate (B) ($0.5 (C_4H_2O_4^{2-})$) et la moitié d'une molécule neutre de l'acide fumarique (C) ($0.5 (C_4H_4O_4)$) (Figure 8).

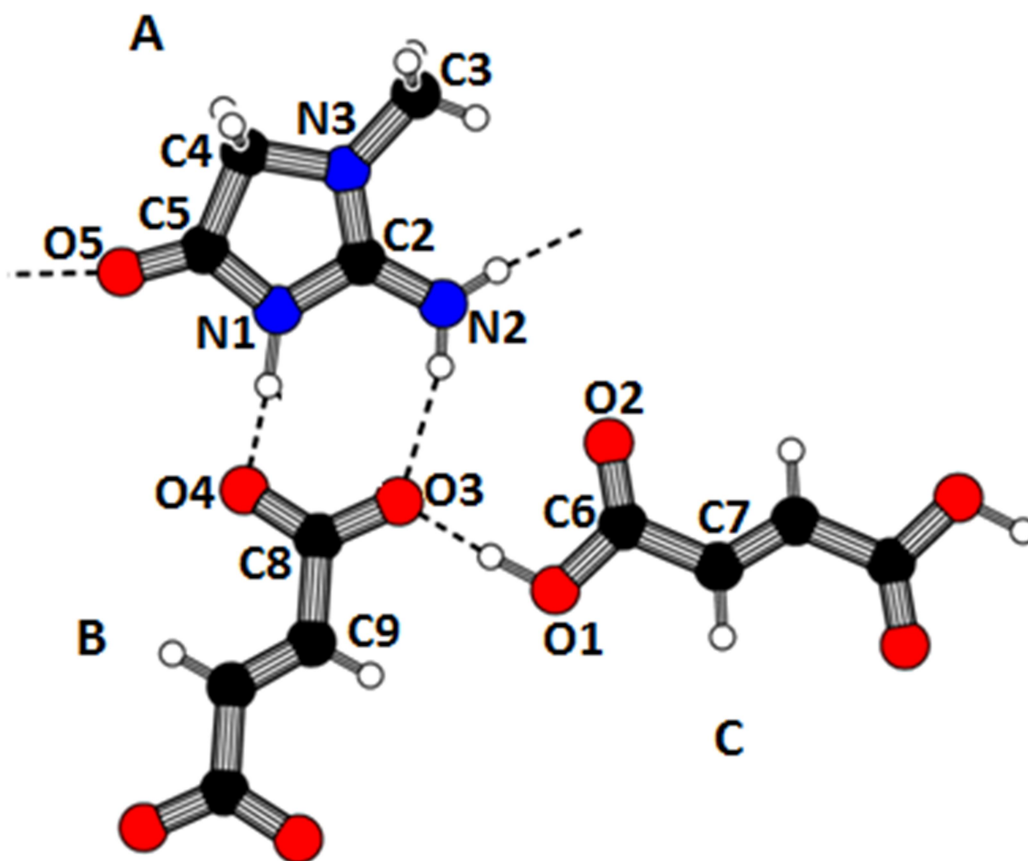


Figure 8: Platon unité asymétrique du composé (BCFF).

III.4. Description de la structure du (BCFF).

Les distances et les angles de liaisons interatomiques du cation créatininium ne sont pas différents et sont comparables à ceux observés dans les composés créatininium benzoate ^[25], créatininium cinnamate ^[26] et créatininium dipicolinate monohydrate ^[27]

²⁵ S. Asath Bahadur, S. Sivapragasam, R. Sayee Kannanb & B. Sridhar, Acta Cryst, E63 (2007) o1714-o1716.

²⁶ A. Jahubar Ali, S. Athimoolam & S. Asath Bahadur, Acta Cryst, E67 (2011) o1376.

(figure 9, Tableau 04), mais l'augmentation légère de l'angle C5—N1—C2 = 109.8(3) et la diminution des liaisons interatomiques N1—C2=1.374 (4)Å et N1—C5 =1.355 (4)Å de la creatininum par ceux de la ceratinine ^[4] explique et confirme la protonation du groupe imine N1.

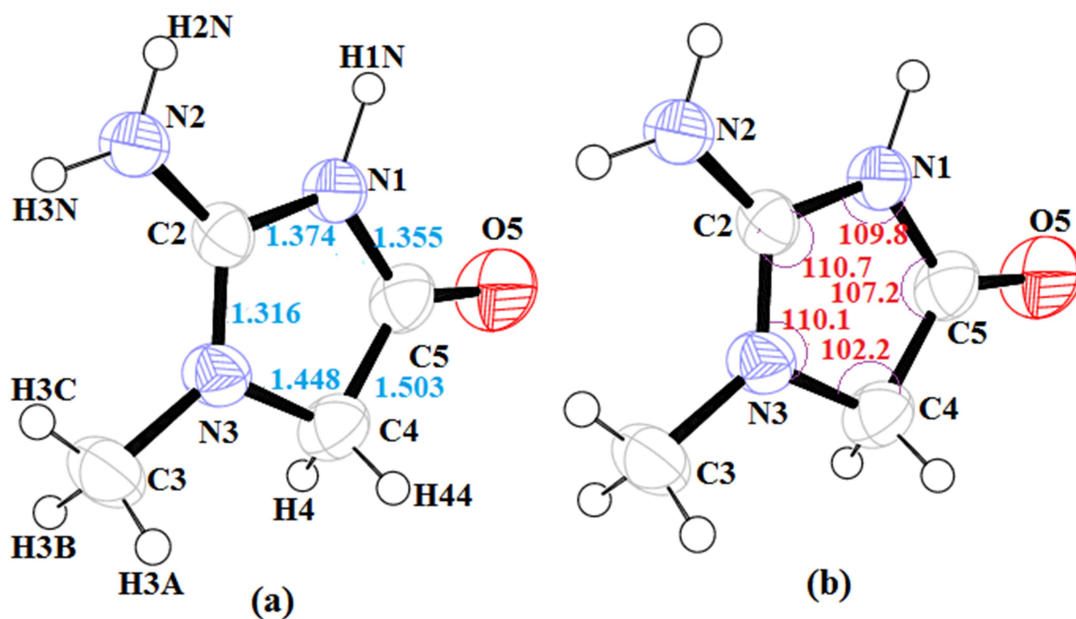


Figure 9: ORTEP ; Distances inter atomiques (a) en Å et (b) angles de liaisons dans le cation.

²⁷ Abolghasem. Moghimi, Mahboubeh. A. Sharif & Hossein. Aghabozorg, Acta Cryst, E60 (2004) o1790-o1792.

Tableau 04: Comparaison des distances et angles de liaisons dans le cation de (BCFF) avec les composés similaires.

Liaisons Å	Distances creatinium (BCFF)	Structure cristalline de la créatinine ^[4]	Creatinium benzoate ^[25]	Creatinium cinnamate ^[26]	Creatinium dipicolinate monohydrate ^[27]
C5—C4	1.503 (5)	1.47	1.508	/	1.507(3)
N3—C4	1.448 (4)	1.40	1.4494	1.4462	1.451(2)
N3—C2	1.316 (4)	1.34	1.3202	1.3170	1.319(2)
N1—C2	1.374 (4)	1.40	1.3590	1.3669	1.368(2)
N1—C5	1.355 (4)	1.37	1.3732	1.3631	1.381(2)
Angles (°)					
N1—C5—C4	107.2 (3)	107	105.85	105.88	105.70(15)
C2—N3—C4	110.1 (3)	107	109.89	110.10	110.75(14)
N3—C4—C5	102.2 (3)	107	102.83	102.94	102.75(15)
C5—N1—C2	109.8 (3)	107	110.52	110.80	110.76(15)
N3—C2—N1	110.7 (3)	112	110.91	110.27	110.04(16)

L'empilement cristallin du composé (BCFF) est construit par des plans alternés suivant la même orientation de la face (001) et se développent suivant l'axe b, le plan des cations A à $b=1/4$ et $b=3/4$ et l'autre plan B/C se situe à $b=0$ et $b=1/2$ est un mélange entre les molécules d'acide fumarique B et des anions fumarate C, de manière que les molécules B et C pourraient être considérées comme perpendiculaires les unes aux autres, ces plans sont assurées par des liaisons hydrogène fortes de type O—H...O entre (B) et (C) et N—H...O entre les molécules protonées créatininium (A), voir le **Tableau 05 et Figure 10**.

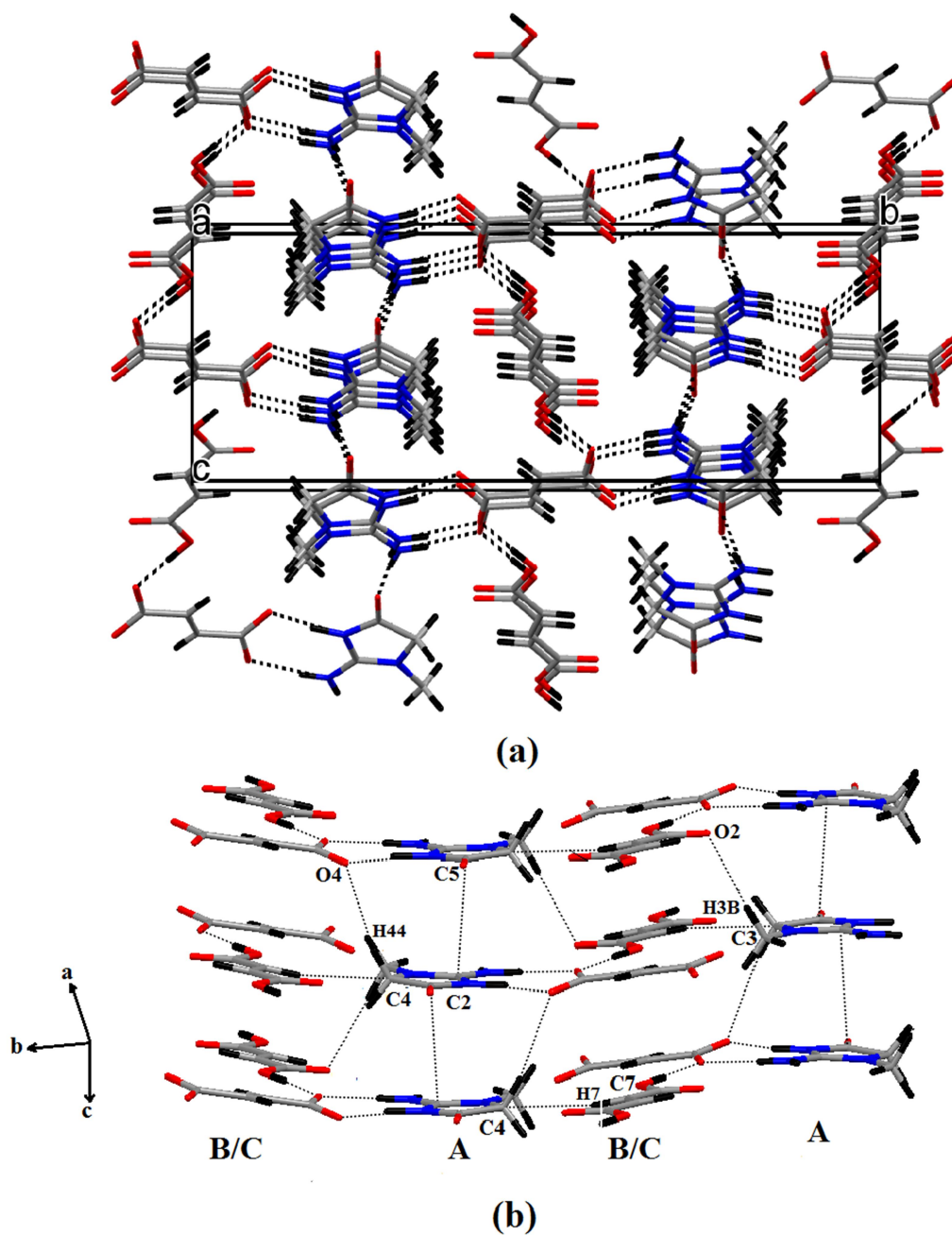


Figure 10: (a) et (b) présente l'empilement cristallin du composé (BCFF), le long de l'axe a, montrant la liaison hydrogène N—H ... O et O—H ... O représentées en pointillés.

Tableau 05: Les liaisons hydrogène (Å) et angles (°) du composé (BCFF).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O1—H1...O3	0.96(2)	1.59(2)	2.555(4)	175(5)
N1—H1N...O3	0.98(2)	2.58(4)	3.207(3)	122(3)
N1—H1N...O4	0.98(2)	1.63(2)	2.605(3)	173(4)
N2—H2N...O3	0.92(1)	1.96(1)	2.863(4)	167(4)
N2—H3N...O5 ⁽ⁱ⁾	0.92(1)	1.96(2)	2.863(4)	166(6)

Codes de symmetries: (i) $x+1, -y+1/2, z+1/2$.

III.5. L'empilement des différentes entités.

III.5.1. Le cation créatininium ($C_4H_8N_3O^+$).

La structure peut être mieux décrite comme quatre chaînes infinies de créatininium par maille, parallèles à l'axe **a**, s'enchaînent le long de l'axe **b** à $y = 1/4$ et $y = 3/4$ initialement liées par des ponts d'hydrogène et par la présence d'un axe hélicoïdal 2_1 suivant **c**.

Il n'existe pas de liaisons hydrogènes apparentes entre les couches cationiques, cependant la cohésion entre deux couches de même orientation est assurée par le contact ($C5—C2 = 3.362(4)$ Å) (**Figure 11**).

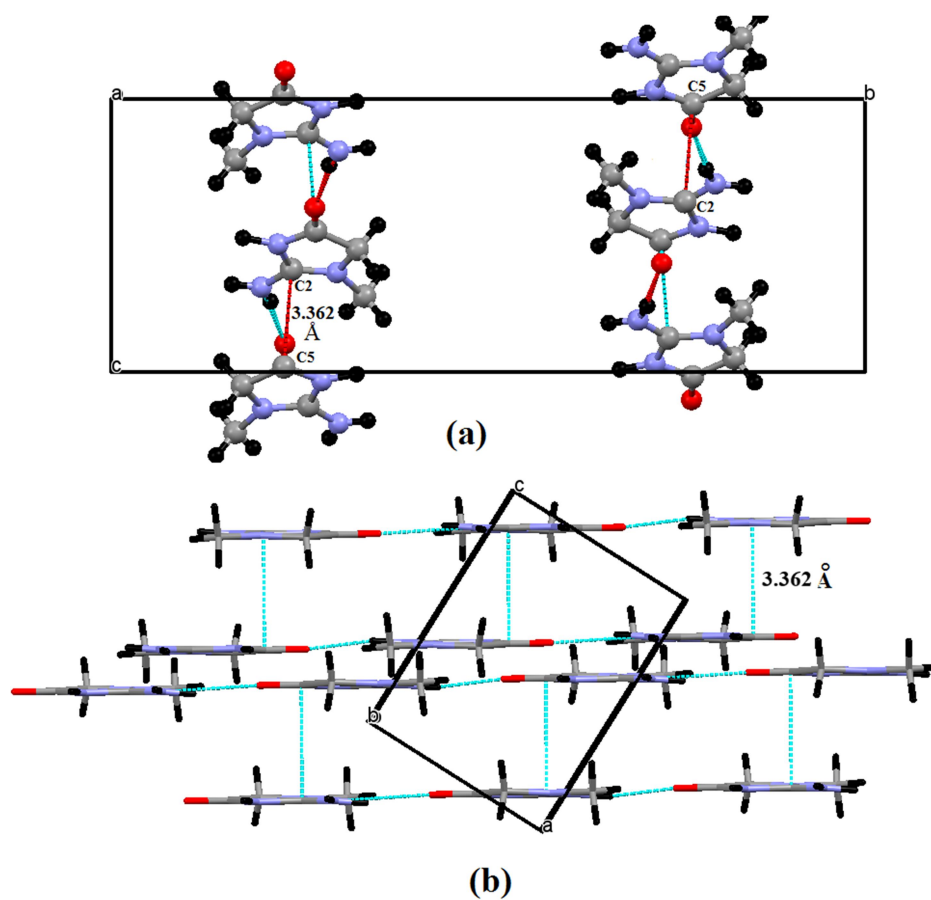


Figure 11: Projection de l'entité cationique suivant le plan (a) (b c), (b) le plan (a c).

La **Figure 12** présente une projection des chaînes cationique suivant le plan (a c).

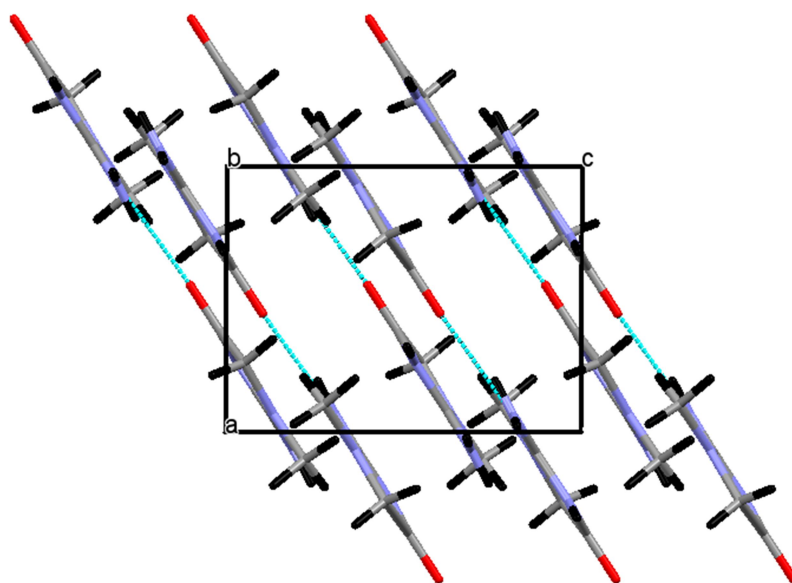


Figure 12: Projection de l'entité cationique suivant le plan (a c).

III.5.2. L'ion fumarate et l'acide fumarique du composé (BCFF).

L'ion fumarate et l'acide fumarique sont centrosymétriques (Figure 13), le centre de symétrie est localisé au milieu de la double liaison C = C (C9 = C9).

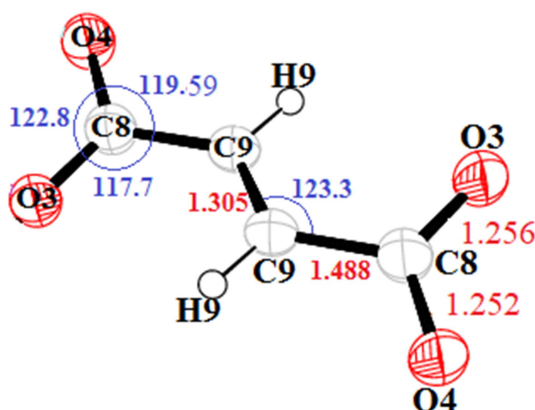


Figure 13: ORTEP Distances interatomiques en Å et angles de liaisons dans l'anion.

Une étude comparative en matière d'empilement les groupes carboxyle des molécules d'acide fumarique et des carboxylate des anions fumarate avec (Bis N,N',N''-triisopropylguanidinium)fumarate–fumaric acid ^[28], montrent la formation de chaînes torsadée le long de l'axe a à y=0 et y=1/2.(Figure 14a).

L'empilement du fumarate au centre des faces forme un plan carré au centre de la maille centrée par une molécule d'acide fumarique. (Figure 14b).

²⁸ F. F. Said, B. F. Ali, D. Richeson, Ilia. Korobkov, Acta Crystallogr, E 68 (2012) o1906.

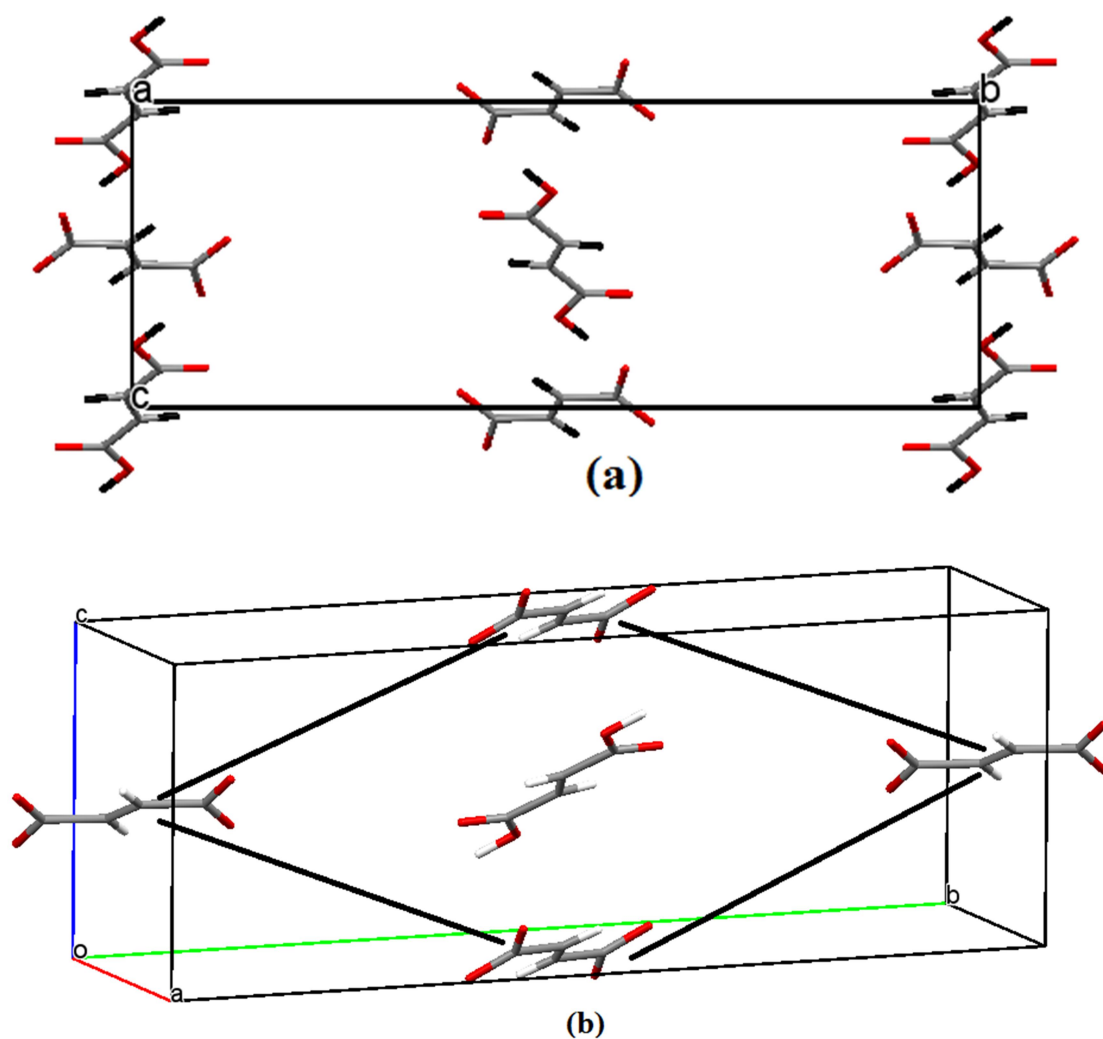


Figure 14: (a) Empilement cristallin du fumarate et l'acide fumarique du composé(BCFF) le long de l'axe a, (b) plan carré du fumarate centré par acide fumarique.

III.5.3. L'anion fumarate ($C_4H_2O_4^{2-}$).

Il est situé au centre des faces (001), (010) de la maille (**Figure 10**), ou les distances de liaisons [C8—O4: 1,252(4) Å] et [C8—O3: 1,256(4) Å] indiquent un arrangement de liaison π délocalisé ^[29] (**Figure 15**).

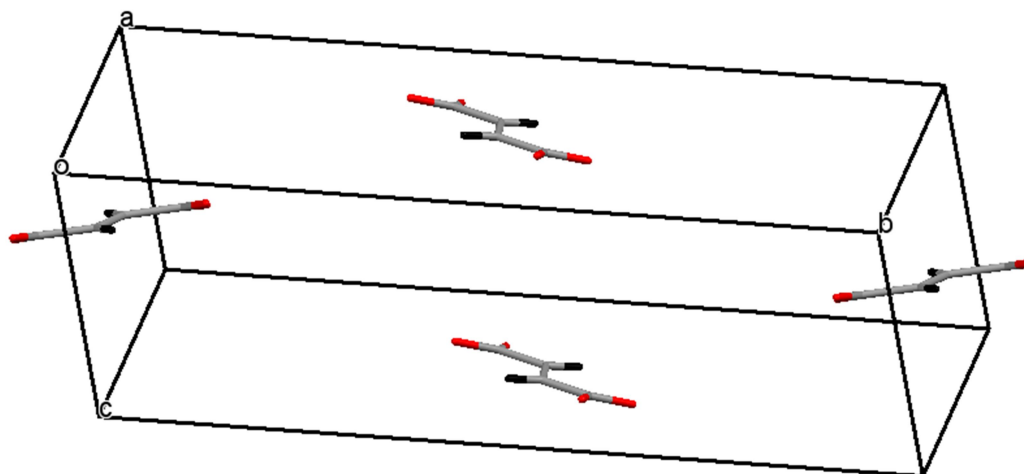


Figure 15: Projection des anions dans la maille du composé (BCFF).

III.5.4. La molécule neutre d'acide fumarique ($C_4H_4O_4$).

Les molécules neutre d'acide fumarique ($C_4H_4O_4$) sont situées au centre de la maille et aux milieux des axes **a** formant un plan centré (2 0 0) (**Figure 16**).

²⁹S. Goswami, A. K. Mahapatra, G.D. Nigam, K. Chinnakali, H.G. Fun, And I. A. Razak, *Acta Cryst*, C55 (1999) 583-585.

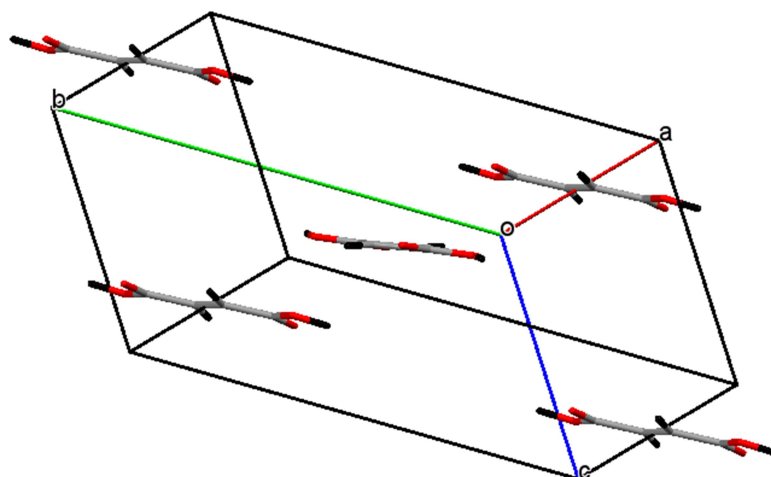


Figure 16: Position de l'acide fumarique dans la maille du composé (BCFF).

III.6. Environnement des différentes entités.

III.6.1. Environnement du cation créatininium ($C_4H_8N_3O^+$).

L'entité cationique établit quatre liaisons hydrogène de type $N-H...O$, deux liaisons hydrogène ($N2-H3N...O5$), entre deux cations et deux liaisons hydrogène ($N2-H2N...O3$), ($N1-H1N...O4$) entre l'anion fumarate (Figure 17).

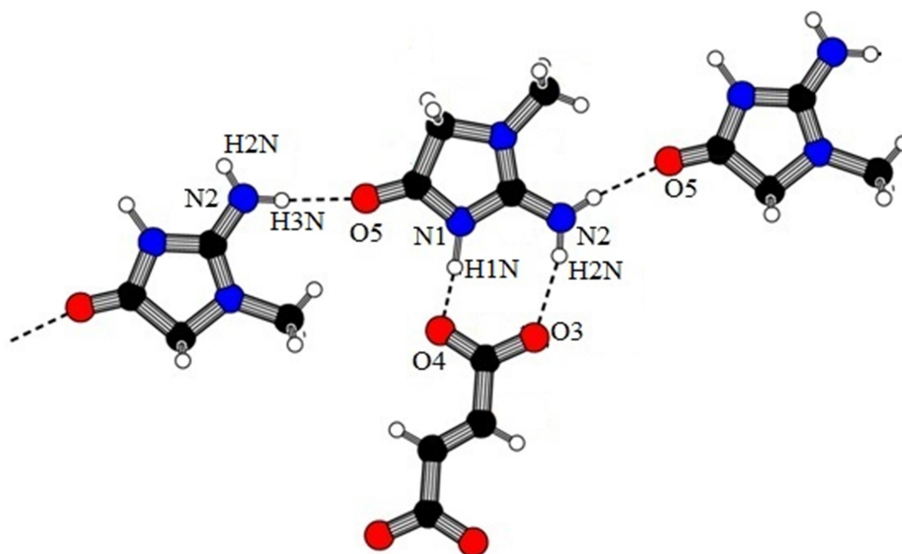


Figure 17: Environnement du cation créatininium dans le composé (BCFF).

III.6.2. Environnement de L'anion fumarate ($C_4H_2O_4^{2-}$).

L'anion fumarate établit par symétrie, deux liaisons hydrogène de type O—H...O: ($O3-H1...O1$), avec les deux entités de l'acide fumarique, et quatre liaisons hydrogène de type N—H...O: ($N1-H1N...O4$) et ($N2-H2N...O3$), avec les deux entités cationique créatininium (Figure 18).

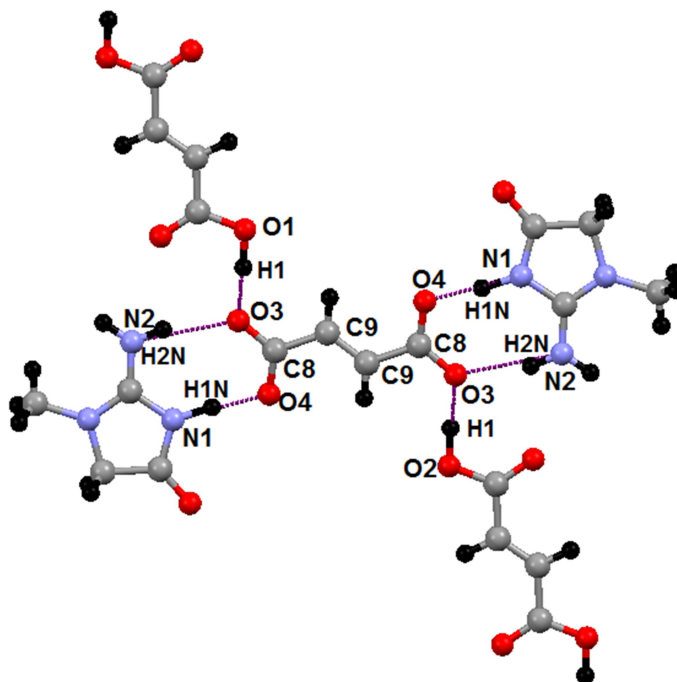


Figure 18: Environnement de l'anion fumarate dans le composé (BCFF).

III.6.3. Environnement de l'acide fumarique ($C_4H_4O_4$).

La molécule de l'acide fumarique établit deux liaisons hydrogène de type O—H...O ($O1-H1...O3$) entre les deux anions fumarate (Figure 19).

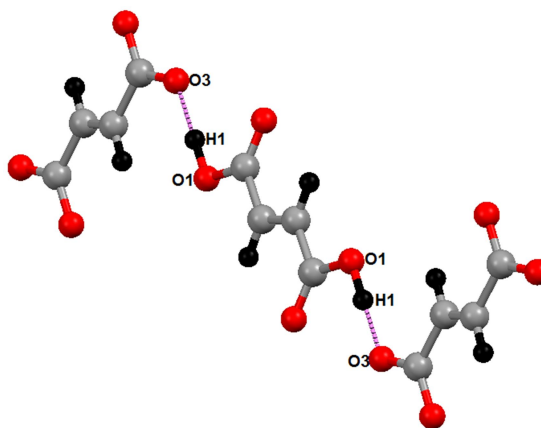


Figure 19: Environnement de l'acide fumarique dans le composé (BCFF).

III.7. Graphes et Motifs des liaisons hydrogènes du composé (BCFF).

La cohésion dans l'arrangement atomique du composé **Bis créatininium fumarate fumarique** est assurée par l'existence de cinq liaisons hydrogène différentes (*a, b, c, d, e*), une seule liaison hydrogène fortes (**O—H...O**), quatre liaisons modérées (**N—H...O**). Pour étudier la corrélation de ces liaisons, on a utilisé la théorie des graphes de *Bernstein*.

III.7.1. Liaisons hydrogènes de type O—H...O.

La structure cristalline du (BCFF) comporte une seule liaison hydrogène forte **a** de type **O—H...O** (**O1—H1...O3 = 2.555(4) Å**), c'est une liaison intra-unité asymétrique, établie entre l'oxygène **O3** de l'anion fumarate et l'hydrogène **H1** lié à l'atome **O1** de l'acide fumarique. Ce type de liaison assure la stabilité supramoléculaire dans Plusieurs structures cristallines contenant le même type d'anion fumarate et l'acide fumarique mais avec différents cations ^[30-31]. Cette liaison notée **a**, la combinaison de cette dernière conduit à une chaîne en torsion infinie **C₁¹ (7)**, de sept motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur (**Figure 20**).

³⁰ S. Dong, Y. Tao, X. Shen, Z. Pan, Acta Crystallogr, C 69 (2013) 896-900.

³¹ M. Hemamalini, H.K. Fun, Acta Crystallogr, E66 (2010) 2093-2094.

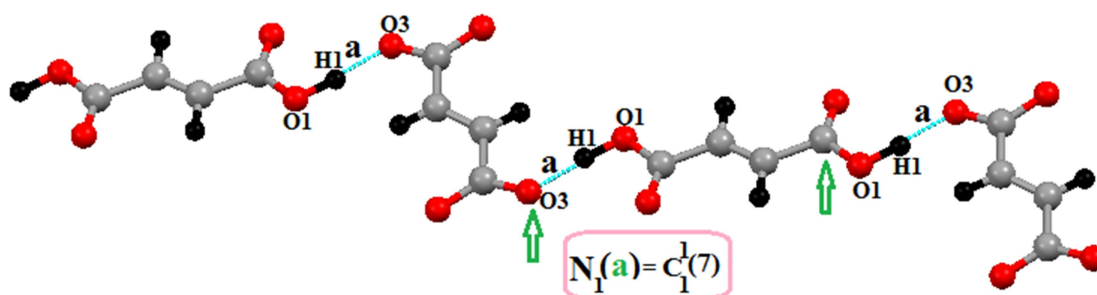


Figure 20: Chaîne infinie $C_1^1(7)$ de la liaison O—H...O.

III.7.2. Liaisons hydrogène de type N—H...O.

a) Les graphes unitaires et la combinaison entre les graphes unitaires.

La structure BCFF présente des liaisons hydrogène de type N—H...O notées **d**, **c**, forment un graphe unitaire $N_1 = D$ avec un atome donneur et atome accepteur (Figure 21).

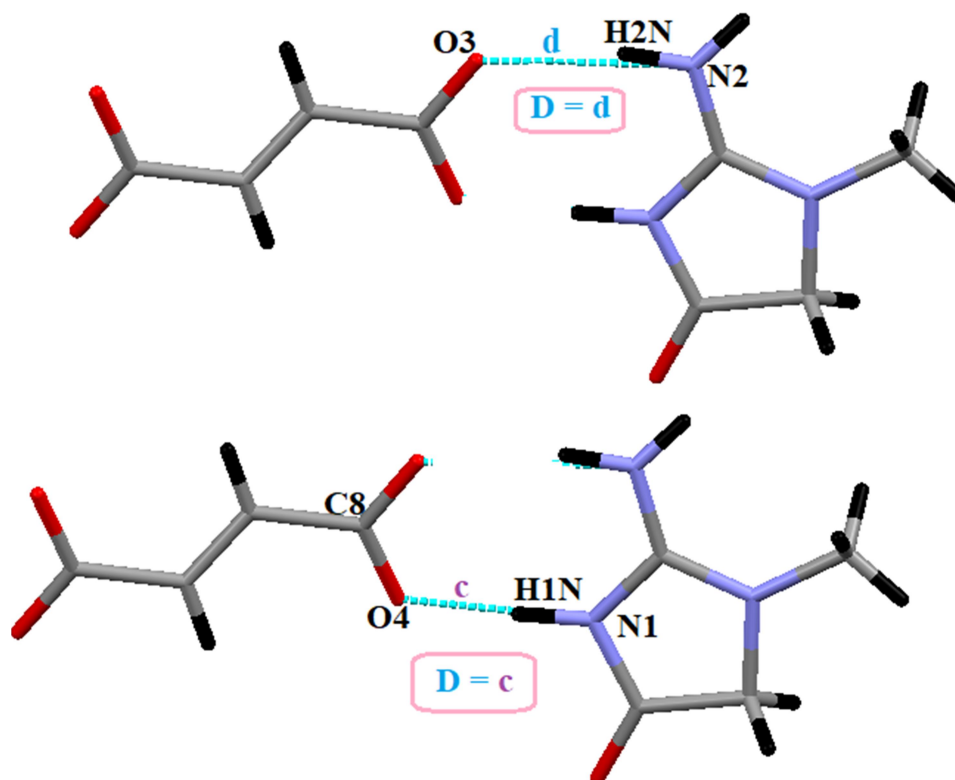


Figure 21: Graphes unitaires de la liaison c et d.

La structure cristalline du BCFF comporte une liaison hydrogène forte de type N—H...O, établie entre l'oxygène O5 du cation créatininium et l'hydrogène H3N lié à l'atome N2 du même cation. Cette liaison notée **e**, la combinaison de la liaison hydrogène **e** conduit à une chaîne infinie $C_1^1(6)$, de six motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur (**Figure.22**), c'est la troisième fois dans lesquels les cations de créatininium sont liés directement entre eux via une liaison hydrogène dans tous les composés mentionnés dans la CSD ^[32], les deux premiers cas sont observés dans le créatininium Dihydrogen Aresnate ^[33] et créatininium tetrakis (3.5 bis (trifluoromeethyl) borate monohydrate ^[34] (REFCODE de CSD sont respectivement: FONFIY et FAJNIQ).

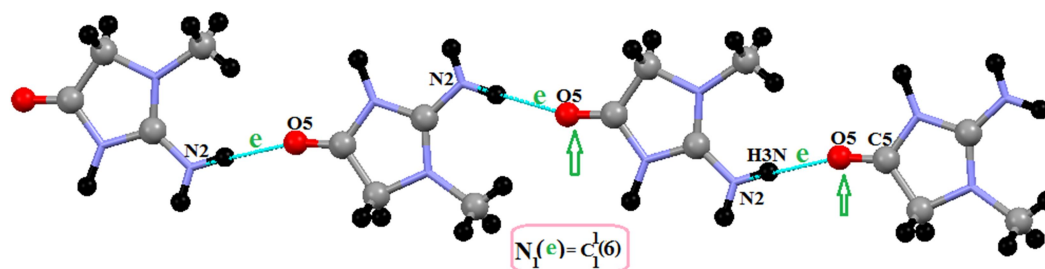


Figure 22: Chaîne infinie $C_1^1(6)$, de la liaison N—H...O.

La liaison hydrogène de type N—H...O notée **b** est formée à partir de l'oxygène O3 de l'anion fumarate et l'hydrogène H1N lié à l'atome N1 du cation créatininium, conduisant ainsi à un graphe unitaire $N_1 = D$.

La combinaison de la liaison hydrogène **b** conduit à une chaîne finie $D_1^1(7)$ de sept motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur (**Figure 23**).

³² C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, Acta Crystallogr, B 72 (2016) 171-179.

³³ H. S. Wilkinson, W.T.A. Harrison, Acta Cryst, E 61 (2005) 1228-1230.

³⁴ T. Guinovart, D. Hernandez-Alonso, L. Adriaenssens, P. Blondeau, M.M. Belmonte, F.X. Rius, F. J. Andrade, P. Ballester, Angew. Chem. Int, Ed. 55 (2016) 2435-2440.

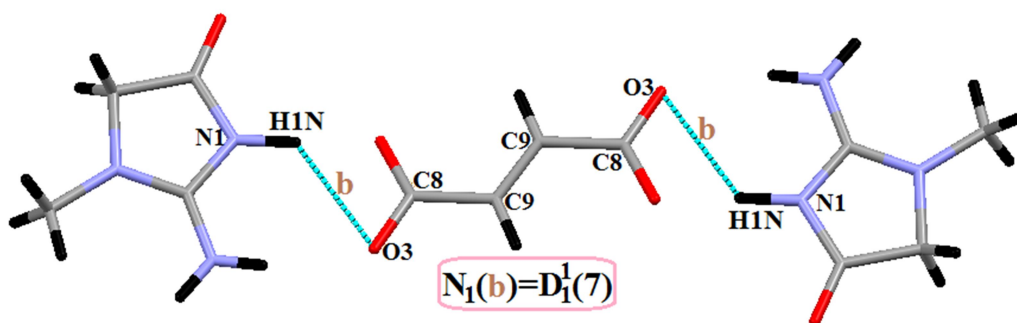


Figure 23: Chaîne finie $D_1^1(7)$, de la liaison N—H...O.

b) Les graphes binaires

Les cations sont liés aux anions à travers deux liaisons hydrogène, une **c** via l'atome du groupe imino N1 et une **d** via l'atome d'amino N2, formant un cycle $R_2^2(8)$ de huit motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 24).

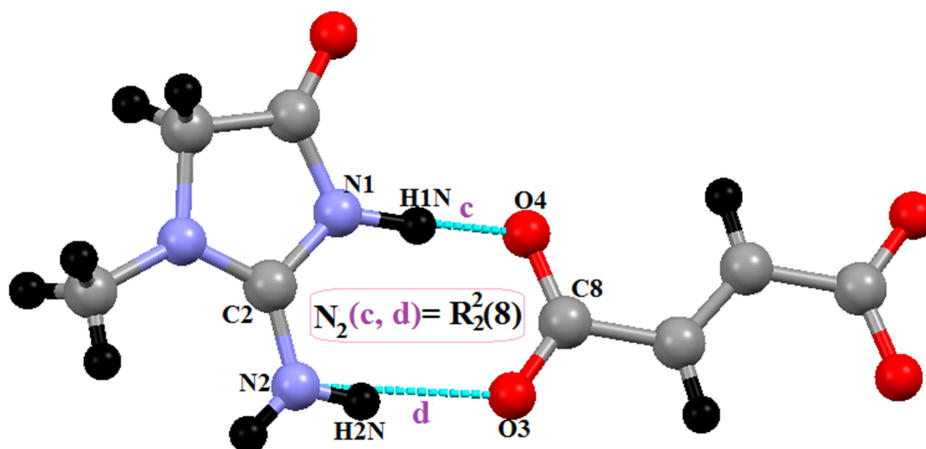


Figure 24: Cycle $R_2^2(8)$ formés par les liaisons **c** et **d**.

III.7.3. Liaisons hydrogènes de type O—H...O et N—H...O.

Un graphe ternaire est formé par la combinaison entre les liaisons hydrogènes **a**, **d** et **e** conduisant à une chaîne finie $D_3^2(7)$ de sept motifs, mettant en jeu trois donneurs et deux accepteurs (Figure 25).

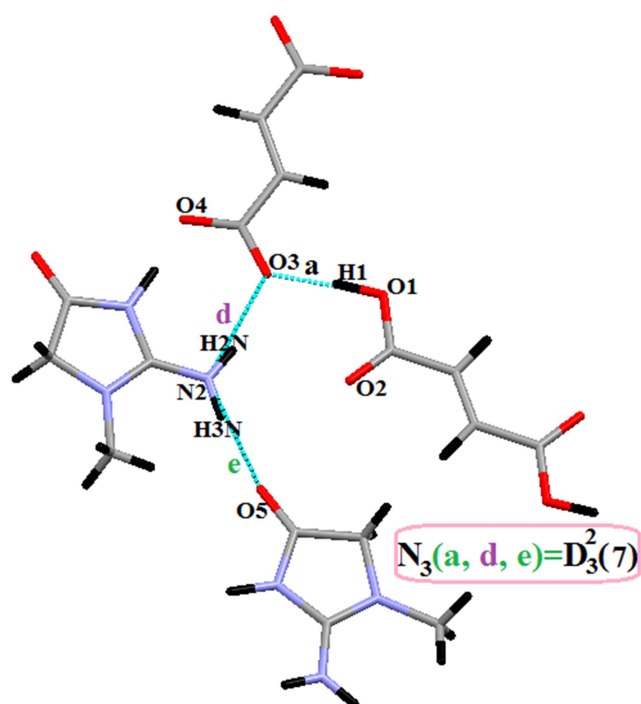


Figure 25: Chaîne finie $D_3^2(7)$, des liaisons a, d, et e.

La combinaison entre les quatre liaisons a, b, d et e établie entre les deux anions fumarates-acide fumarique et les trois cations créatininium conduit à un cycle $R_6^5(28)$ de vingt-huit motifs, mettant en jeu six donneurs et cinq accepteurs (Figure 26).

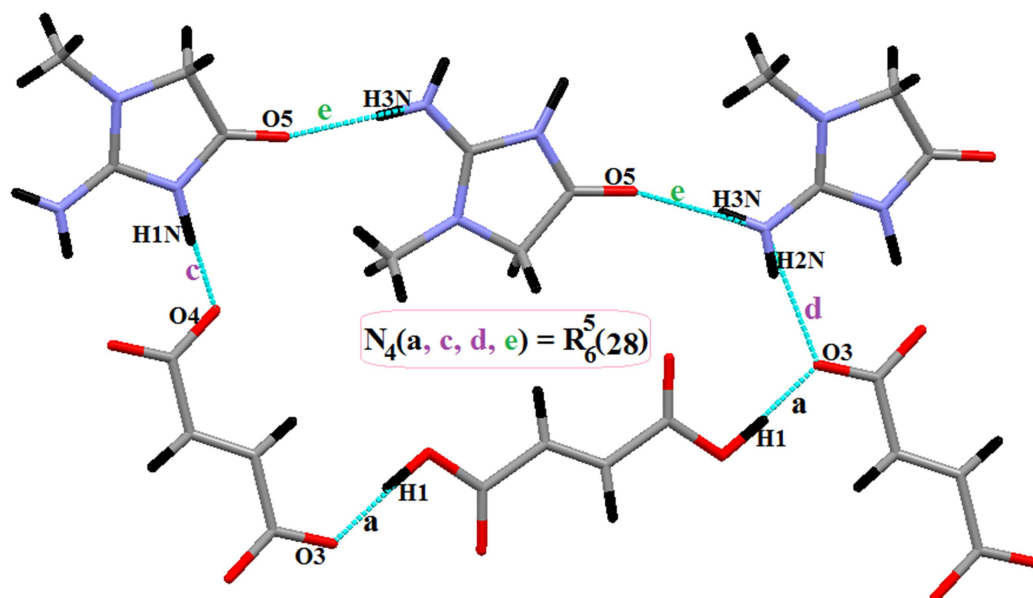


Figure 26: Cycle $R_6^5(28)$ formés par les liaisons a, c, d et e.

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

L'optimisation géométrique de la structure (**Figure 27**) a été réalisée par la DFT ^[35] utilisant une technique de gradient ^[36-37] et la base 6-311 + G (d, p) ^[38-39] ensemble. Les calculs DFT ont été effectués avec la fonction B3LYP, dans lequel l'échange non local de Becke ^[40-41] et la fonctionnelle d'échange-Corrélation de Yang-Parr ^[42], utilisant le logiciel Gaussian 09 accessible dans le CPO plate-forme ^[43].

³⁵ J.K. Labanowski, J.W. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer Verlag, New York, (1991).

³⁶ J. Baker, An algorithm for the location of transition states, *J. Comput. Chem*, 7 (1986) 385-395.

³⁷ H.B. Schlegel (Ed.), *Modern Electronic Structure Theory: Geometry Optimization on Potential Energy Surfaces*, World Scientific, Singapore, (1994)

³⁸ W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, (1986).

³⁹ P.C. Hariharan, J.A. Pople, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta*, 28 (1973) 213-222.

⁴⁰ A. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev, A* 38 (1988) 3098-3100.

⁴¹ A.D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local densityfunctional theories, *J. Chem. Phys*, 98 (1993) 1372-1377.

⁴² C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev, B* 37 (1988) 785-789.

⁴³ M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J. Vreven, T. Kudin, K.N. Burant, J.C. Millam, J.M. Iyengar, S.S. Tomasi, J. Barone, V. Mennucci, B. Cossi, M. Scalmani, G. Rega, N. Petersson, G.A. Nakatsuji, H. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Klene, M. Li, X. Knox, J.E. Hratchian, H.P. Cross, J.B. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R.E. Yazyev, O. Austin, A.J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J.W. Ayala, P.Y. Morokuma, K. Voth, G.A. Salvador, P. Dannenberg, J.J. Zakrzewski, V.G. Dapprich, S. Daniels, A.D. Strain, M.C. Farkas, O. Malick, D.K. Rabuck, A.D. Raghavachari, K. Foresman, J.B. Ortiz, J.V. Cui, Q. Baboul, A.G. Clifford, S. Cioslowski, J. Stefanov, B.B. Liu, G. Liashenko, A. Piskorz, P. Komaromi, I. Martin, R.L. Fox, D.J. Keih, T. Al-Laham, M.A. Peng, C.Y. Nanayakkara, A. Challacombe, M. Gill, P.M.W. Johnson, B. Chen, W. Wong, M.W. Gonzalez, C. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, (2003).

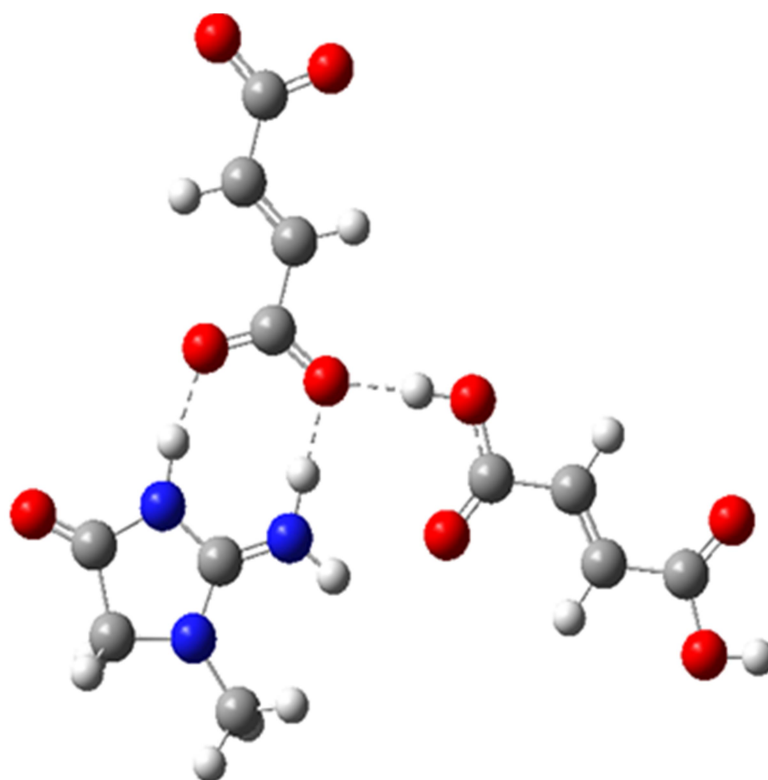


Figure 27: Structure moléculaire optimisée du (CFF).

La nature de chaque point stationnaire était distincte en calculant les fréquences vibrationnelles harmoniques. La structure cristalline a des fréquences réelles. Il faut indiquer que les énergies de toute la structure ont été atteints en utilisant la méthode DFT corrigée pour les différences d'énergie vibrationnelle du point zéro échelonnées 0,99 ^[44]. Le calcul des fréquences vibrationnelle assure la stabilité des structures (sans fréquences imaginaires) ^[45].

Le **tableau 6** résume les résultats expérimentaux et paramètres géométriques optimisés du composé (BCFF) par B3LYP / 6-311 + G (d, p) en utilisant le schéma de numérotation des atomes de la **Figure 27**.

⁴⁴ J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Peterson, J. Chem. Phys. 110 (1999) 2822-2827.

⁴⁵ A. Cavalli, P. Carloni, M. Recanatini, Chem. Rev. 106 (2006) 3497-3519.

Tableau 06: Paramètres géométriques déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-311 + G (d, p) pour les composés (BCFF).

Composé BCFF	R-X	DFT
Longueurs de liaison Å		
O4—C8	1.252(4)	1.249
O3—C8	1.256(4)	1.274
C9—C8	1.489(4)	1.451
C9—C9	1.301(7)	1.331
C9—H9	0.959(10)	1.081
O1—H1	0.96(2)	1.041
C6—O1	1.318(4)	1.523
C6—O2	1.191(4)	1.201
C6—C7	1.473(5)	1.477
C7—C7	1.262(8)	1.251
O1—H1	0.96(2)	1.019
C7—H7	0.961(10)	1.081
N3—C2	1.316(4)	1.341
N2—C2	1.307(4)	1.308
N1—C2	1.374(4)	1.361
N3—C4	1.448(4)	1.457
N1—C5	1.355(4)	1.391
C5—O5	1.210(4)	1.199
N3—C3	1.458(4)	1.452
N1—H1N	0.980(19)	1.069
N2—H2N	0.917(10)	1.051
N2—H3N	0.917(10)	1.011
C3—H3C	0.960(8)	1.091
C3—H3B	0.960(8)	1.092
C3—H3A	0.960(8)	1.092
Angles (°)		
O4—C8—O3		125.31
C8—C9—C9	122.7(3)	121.86
C8—C9—H9	123.2(4)	117.14
C9—C9—H9	116(2)	120.78
C9—C8—O3	121(2)	123.21
C9—C8—O4	117.7(3)	120.25
O2—O6—O1	119.6(3)	125.51
C6—C7—C7	125.9(4)	123.26
C6—O1—H1	106(4)	113.49
C6—C7—H7	116(3)	117.38
C7—C7—H7	117(4)	120.89
C7—C6—O2	122.9(3)	125.04
C7—C6—O1	112.9(3)	110.93
N2—C2—N1	121.4(3)	122.03
N1—C2—N3	110.7(3)	110.71
C2—N3—C3	127.5(3)	125.49

C2—N3—C4	110.1(3)	109.83
C4—C5—N1	107.2(3)	105.13
C5—N1—C2	109.8(3)	111.13
C4—C5—O5	128.1(3)	127.08
N1—C5—O5	124.8(3)	127.61
H3N—N2—H2N	127(5)	120.34
C2—N1—H1N	131(3)	121.11
C2—N2—H2N	114(3)	119.69
C2—N2—H3N	119(4)	124.67
Angles de torsion (°)		
O3—C8—C9—C9	-167.3(4)	-171.99
O4—C8—C9—C9	11.9(7)	11.01
O1—C6—C7—C7	-176.7(6)	-179.92
N2—C2—N3—C3	-1.0(6)	-0.27
N2—C2—N3—C4	177.91(3)	176.66
C2—N1—C5—O5	-179.3(4)	-179.69
N2—C2—N1—C5	-178.6(3)	-178.32
C3—N3—C4—C5	1.5(4)	-175.05

Les résultats obtenus ont montré un bon accord entre les paramètres géométriques optimisé et les valeurs expérimentales.

Il est important de noter que les petites différences entre les paramètres géométriques calculés et observés peuvent être expliquées par le fait que les calculs théoriques ont été effectués avec molécules isolées en phase gazeuse tandis que les valeurs expérimentales sont basées sur les molécules à l'état solide (état cristallin).

V. Etude des propriétés électroniques du (BCFF).

Les résultats obtenus de la DFT à base de la théorie B3LYP / 6-311 + G (d, p), tels que l'orbitale moléculaire occupée (HOMO), orbitale moléculaire non occupée (LUMO) et leurs écarts énergétiques (Egap), pour le composé (BCFF) sont présentés dans le **tableau 7**.

Tableau 07: Valeurs calculées d'énergie HOMO-LUMO par DFT / B3LYP / 6-311 + G (d, p).

Paramètres du CFF	DFT/B3LYP / 6-311 + G (d, p)
Energie totale ua	-1307.3593
E_{HOMO} (eV)	-0.33789
E_{LUMO} (eV)	-0.23287
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO gap}}$ (eV)	0.10502

L'analyse HOMO-LUMO a été réalisée pour visualiser les orbitales moléculaires frontières et examiner le transfert de charge au sein du composé (BCFF). Ces deux paramètres sont impératifs pour déterminer et comprendre l'interaction moléculaire avec autres espèces (**Figure 28**). L'orbitale HOMO contenant les électrons les plus externes ont une tendance à libérer les électrons. D'autre part, l'orbite LUMO a un espace libre pour accepter les électrons.

La capacité des interactions de transfert de charge au sein de la molécule peuvent être expliquée par L'écart énergétique HOMO-LUMO ^[46-47]. Les phases positives et négatives sont représentées par les couleurs verte et rouge, respectivement. Les valeurs d'énergie correspondent à HOMO et LUMO et leur écart d'énergie montre l'activité chimique et la stabilité cinétique de la molécule. Dans la **Figure 28**, nous notons que l'orbitale HOMO est délocalisée au niveau de la partie coordonnée de créatininium tandis que l'orbitale LUMO est délocalisée à l'acide fumarique.

⁴⁶ A. F. Jalbout, B. Trzaskowski, A. J. Hameed, J. Organomet. Chem, 691 (2006) 4589-4594.

⁴⁷ A. F. Jalbout, A. J. Hameed, B. Trzaskowski, J. Organomet. Chem, 692 (2007) 1039-1047.

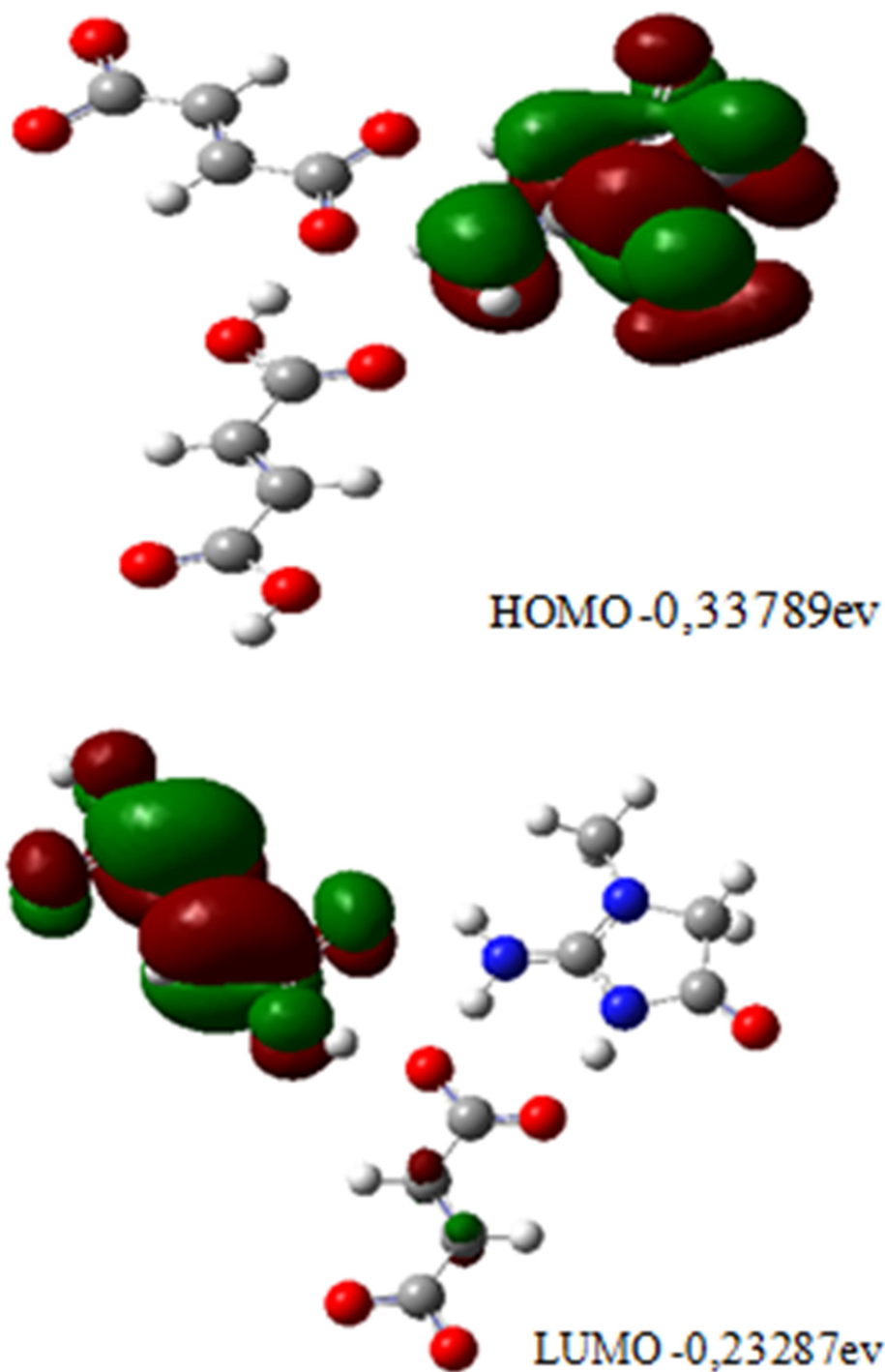


Figure 28: Orbitales frontières HOMO et LUMO au sein du composé (CFF).

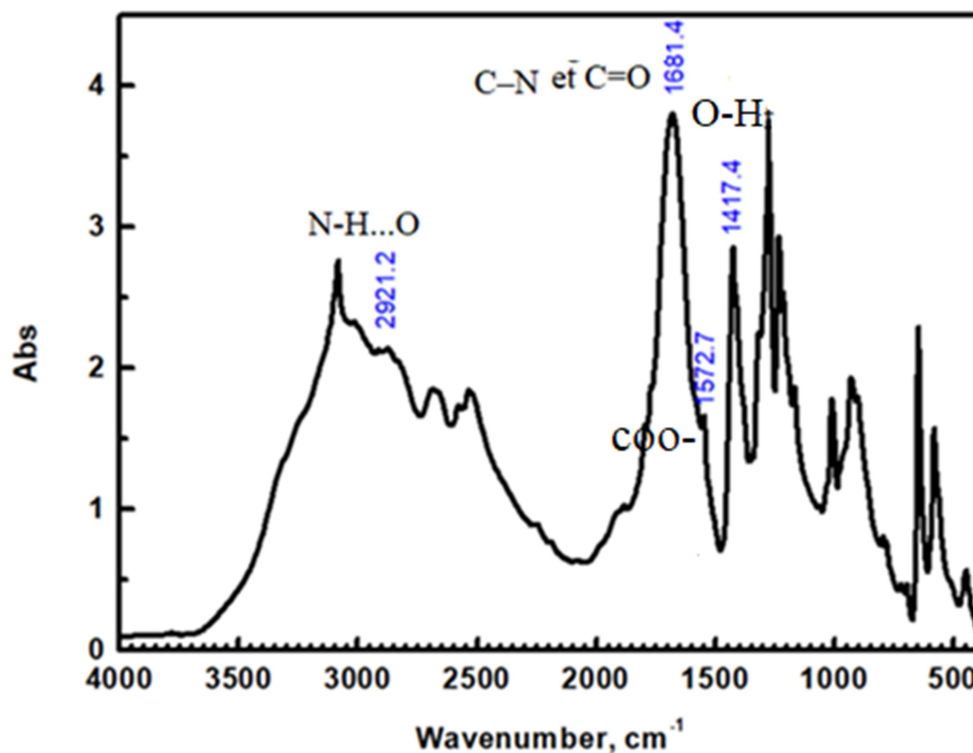
VI. Analyse des spectres vibrationnels du (BCFF).

VI.1. Caractérisation par spectroscopie IR et Raman.

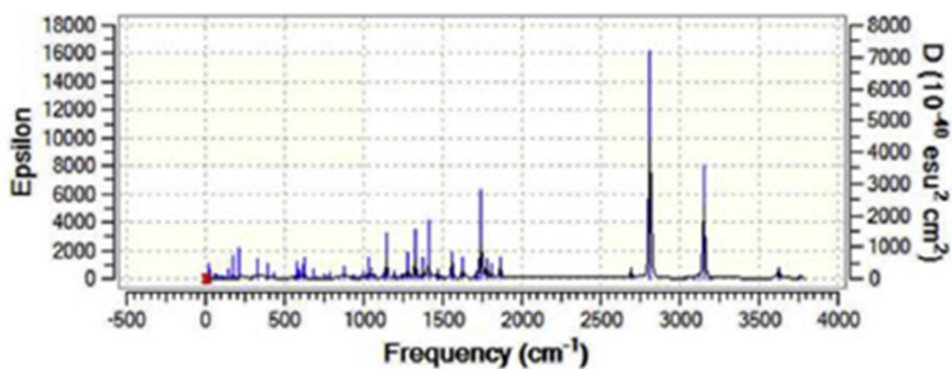
Le spectre FTIR du composé (BCFF) est enregistré par la technique de pastilles KBr dans la région de 4000-500 cm^{-1} avec un Spectromètre optique Bruker FT-IR IFS66v/s à une résolution de 2 cm^{-1} (Figure 29a).

Le spectre Raman du composé (BCFF) a été réalisé à l'université de Constantine avec un Spectromètre Raman Senterra Bruker à microscope dispersif avec excitation 532 nm à partir d'un laser à diode 3B ayant une résolution de 2 cm^{-1} dans le spectre région de 3500-0 cm^{-1} (Figure 29c).

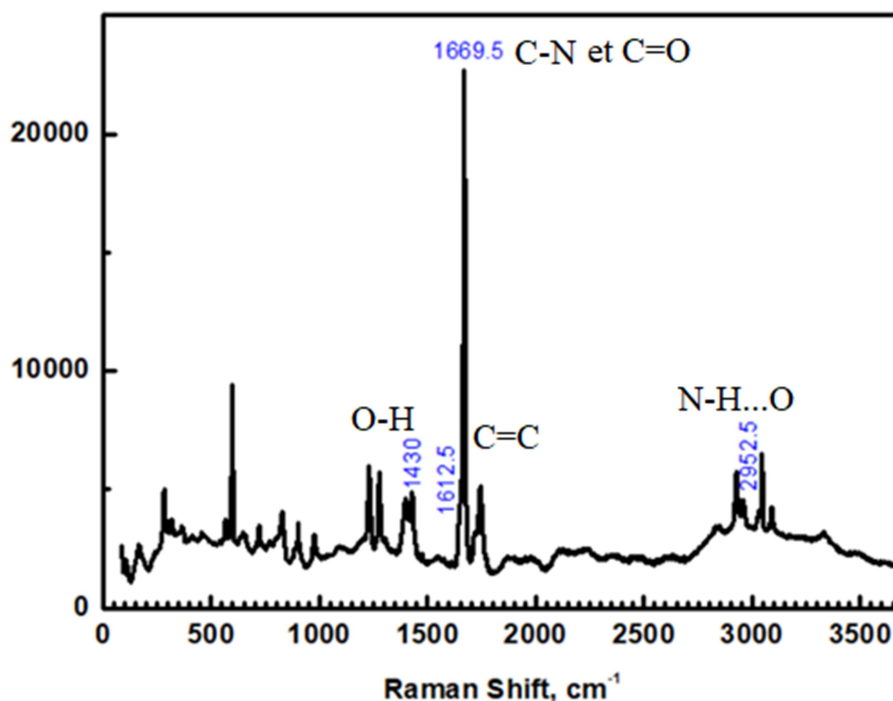
La méthode de DFT permet également de calculer les intensités IR, et donc de les comparer avec les résultats expérimentaux (Figure 29b).



(a)



(b)



(c)

Figure 29: Spectres IR (a) expérimental, (b) théoriques, (c) Spectre Raman du (BCFF).

Le composé (BCFF) consiste 38 atomes et 108 modes de vibration normaux. Le **tableau 8** donne toutes les fréquences de vibration expérimentales et théoriques concernant le cristal (BCFF), ainsi que les assignations de vibration et les intensités correspondantes. En général, les fréquences de vibration calculées sont en excellent accord avec les données expérimentales. Les spectres FTIR et Raman montrent les

bandes caractéristiques telles que : La liaison hydrogène intermoléculaire N–H...O apparaît dans la région de 2921.2cm^{-1} dans le spectre IR par contre cette vibration correspondante observée à $2952,5\text{cm}^{-1}$ dans le spectre Raman.

La vibration d'élongation (stretching) C–N apparaissent à $1681,4\text{cm}^{-1}$ dans les spectres IR mais à $1669,5\text{cm}^{-1}$ dans les spectres Raman. Dans la présente étude, la bande à $1681,4\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre IR et à $1669,5\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre Raman est due à la présence d'un groupe carbonyle C=O vibration d'élongation (stretching), aussi bien la bande caractéristique C=C vibration d'élongation (stretching) apparaît dans la région de $1612,5\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre RAMAN. La bande à 1417.4 cm^{-1} dans le spectre IR et 1430 cm^{-1} dans le spectre Raman du composé (BCFF) sont attribués à la liaison O–H vibration de déformation dans le plan aussi bien une élongation asymétrique observé à $1572,7\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre infrarouge pour groupe carboxylique ionisé COO^-

Tableau 08: Valeurs des nombres d'ondes de vibration (cm^{-1}) du (BCFF) calculées par les méthodes expérimentales et de DFT.

DFT	Infrared ν / cm^{-1}	Raman ν / cm^{-1}	Assignment
3333.9	3333.9		O-H and C-O(H) str., N-H...O str.
3085.16	3080.5	3089.0	NH ₂ asym. str.
		3046.5	NH ₂ sym. str.
2952.1	2949.5	2959.0	CH ₃ sym str.
2923.7	2921.2	2925.5	CH ₂ asym str. N-H...O str
		2885.0	NH sym. str., N-H...O str., C-N asym. str.
1760.3	1748.4	1743.5	C=O str. C-H asy. str. combinations.
		1716.0	C-N asym. str. C=O str., C-C str.
1686.5	1681.4	1669.5	NH ₂ asy. def.; O-H i.p.bend; C-N str.; C=O str.
		1612.5	C=C str.
1572.7	1572.7	1476.5	COO ⁻ asym. str; NH ₂ sym def.
		1430.1	CH ₂ twist
1420.1	1417.4	1398.0	O-H i.p.bend, C-H i.p.bend.
1381.2	1376.6	1344.0	C-C asym., CH ₃ sym. def., CH ₂ wag.
		1304.5	C-N sym. str.
		1276.1	C-C asy. str.
1279.8	1273.7	1229.5	CH ₂ twist
		1203.5	C-H def.
			C-OH i.p.def.
1167.1	1162	1039.2	NH ₂ rock
1011.6	1006.1	973.5	C-N sym. str., CH ₃ rock
972.3	956.5	901.5	C-H i.p.bend.
			C-C sym. str.
882.4	873.1	828.5	C-H i.p.bend.
		768.5	C - C str.
798.9	795.7	720.5	C=O sym
777.1	774.4	650.2	C=O sym
		597.0	CH ₂ rock
691	686.0	566.1	C=O asym., C-H i.p.bend
642.5	634.6	458.5	C-C=C i.p.bend.
601.2	597.3	411.5	C-C=O def.
560.4	555.7	366.0	COO ⁻ wag
448.1	445.5	316.5	COO ⁻ rock
		282.2	C-C-C-C in phase def.
		163.0	C-N def.
		105.3	Lattice vibration

VII. Conclusion.

La structure cristalline du composé **Bis Creatinium fumarate acide fumarique** cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/C$ du système monoclinique, est construite à base d'une unité asymétrique constituée de deux cations **Créatininium** $2(C_4H_8N_3O)^+$ l'ion **fumarate** $(C_4H_2O_4)^{-2}$ et une molécule d'**acide fumarique** $C_4H_4O_4$. L'empilement cristallin du composé (**BCFF**) consiste en des plans alternés dans la même orientation de la face (001) et se développent suivant l'axe b, ces plans sont assurés par des liaisons hydrogènes fortes de type O–H...O les anions et les molécules d'acide fumarique et N–H...O entre les molécules protonées créatininium.

Une étude détaillée des différentes liaisons hydrogènes, assurant la cohésion dans l'édifice cristallin, nous a permis de déterminer leurs graphes binaires, formés principalement par un cycle $R_2^2(8)$, ainsi que les graphes d'ordre supérieur entre plusieurs types de liaisons.

Les résultats obtenue par la DFT à base de B3LYP / 6-311 + G (d, p) montre une bonne corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales pour les paramètres géométriques et les spectres, IR et Raman. Aussi l'analyse HOMO-LUMO a été réalisée pour visualiser les orbitales moléculaires frontières.

Les modes de vibration infrarouge, Raman et les calculs DFT du composé (**BCFF**) ont été attribués, l'élongation, l'étirement de plusieurs nombres d'ondes, ainsi que l'augmentation du nombre d'ondes de déformation confirment l'existence des liaisons hydrogènes intermoléculaires étendues.

VIII. Références

1. A. Jahubar Ali, S. Thangarasu, S. Athimoolam & S. Asath Bahadur, RJPBCS, 4 (2013) 1292-1303.
2. M. Mitewa, J. Coordination, Chemistry Reviews, 140 (1995) 1-25.
3. S. Narayanan & H. D. Appleton, CLIN. CHEM, 26 (1980) 1119-1126.
4. S. Pré & H. Mendel, Acta Cryst, 8 (1955) 11.
5. S. Boufas, T. N. Mouas & P. B. Rocherullé, Acta Cryst, E65 (2009) 930-931.
6. N. Okabe, Y. Kohyama & K. Ikeda, Acta Cryst, C51 (1995) 22-224.
7. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, Acta Crystallogr, B 72 (2016) 171-179.
8. D. Kotsyubynskyy, S. Molchanov & A. Gryff-Keller, Pol.J.Chem, 78 (2004) 239-248.
9. S. Asath Bahadur, S. Sivapragasam, R. Sayee Kannan, B. Sridhar, Acta Cryst, E63 (2007) 1714-1716.
10. A. Jahubar Ali, S. Thangarasu, S. Athimoolam, S. Asath Bahadur, Arch. Phy. Res, 3 (5) (2012) 354-362.
11. G. Smith, J. M. White, Aust. J. Chem, 54 (2001) 97-100.
12. A. Moghimi, M. A. Sharif&H. Aghabozorg, Acta Cryst, E60 (2004) 1790-1792.
13. A. Jahubar Ali, S. Thangarasu, S. Athimoolam & S. Asath. Bahadur, RJPBCS, 4 (2013) 1292-1303.
14. Rafik. Karaman, Computational and Theoretical Chemistry, 988 (2012) 63–74.
15. K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, N. Fedtke, Maleic and Fumaric Acids, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
16. Y. J. Kim, M. H.Kim, K. B. Song, Food Control, 20 (2009) 1002-1005.
17. W. Falek, Synthèse Et Caractérisation de Nouveaux Composés à Transfert de Protons, Mémoire de Magistère, Université El-Hadj Lakhdar de Batna, (2010).
18. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd, version 1.171.34.40 (rel. 27-08-2010, CrysAlis171. NET).

19. M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Giacobazzo, M. Mallamo, G. Polidori & R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 49 (2012) 357-361.
20. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, C71 (2015) 3-8.
21. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 45 (2012) 849-854.
22. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, 39 (2006) 453-457.
23. A.L. Spek, *Acta Cryst.*, D 65 (2009) 148-155.
24. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 30 (1997) 565.
25. S. Asath Bahadur, S. Sivapragasam, R. Sayee Kannan & B. Sridhar, *Acta Cryst.*, E63 (2007) o1714-o1716.
26. A. Jahubar Ali, S. Athimoolam & S. Asath Bahadur, *Acta Cryst.*, E67 (2011) o1376.
27. Abolghasem. Moghimi, Mahboubeh. A. Sharif & Hossein. Aghabozorg, *Acta Cryst.*, E60 (2004) o1790-o1792.
28. F. F. Said, B. F. Ali, D. Richeson, I.Ia. Korobkov, *Acta Crystallogr.*, E 68 (2012) o1906.
29. S. Goswami, A. K. Mahapatra, G.D. Nigam, K. Chinnakali, H.G. Fun, And I. A. Razak, *Acta Cryst.*, C55 (1999) 583-585.
30. S. Dong, Y. Tao, X. Shen, Z. Pan, *Acta Crystallogr.*, C 69 (2013) 896-900.
31. M. Hemamalini, H.K. Fun, *Acta Crystallogr.*, E66 (2010) 2093-2094.
32. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr.*, B 72 (2016) 171-179.
33. H. S. Wilkinson, W.T.A. Harrison, *Acta Cryst.*, E 61 (2005) 1228-1230.
34. T. Guinovart, D. Hernandez-Alonso, L. Adriaenssens, P. Blondeau, M.M. Belmonte, F.X. Rius, F. J. Andrade, P. Ballester, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 2435-2440.
35. J.K. Labanowski, J.W. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer Verlag, New York, (1991).
36. J. Baker, An algorithm for the location of transition states, *J. Comput. Chem.*, 7 (1986) 385-395.

37. H.B. Schlegel (Ed.), *Modern Electronic Structure Theory: Geometry Optimization on Potential Energy Surfaces*, World Scientific, Singapore, (1994)
38. W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, (1986).
39. P.C. Hariharan, J.A. Pople, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta*, 28 (1973) 213-222.
40. A. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev, A* 38 (1988) 3098-3100.
41. A.D. Becke, A new mixing of HartreeFock and local densityfunctional theories, *J. Chem. Phys*, 98 (1993) 1372-1377.
42. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the ColleSalvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev, B* 37 (1988) 785-789.
43. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J. Vreven, T. Kudin, K.N. Burant, J.C. Millam, J.M. Iyengar, S.S. Tomasi, J. Barone, V. Mennucci, B. Cossi, M. Scalmani, G. Rega, N. Petersson, G.A. Nakatsuji, H. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Klene, M. Li, X. Knox, J.E. Hratchian, H.P. Cross, J.B. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R.E. Yazyev, O. Austin, A.J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J.W. Ayala, P.Y. Morokuma, K. Voth, G.A. Salvador, P. Dannenberg, J.J. Zakrzewski, V.G. Dapprich, S. Daniels, A.D. Strain, M.C. Farkas, O. Malick, D.K. Rabuck, A.D. Raghavachari, K. Foresman, J.B. Ortiz, J.V. Cui, Q. Baboul, A.G. Clifford, S. Cioslowski, J. Stefanov, B.B. Liu, G. Liashenko, A. Piskorz, P. Komaromi, I. Martin, R.L. Fox, D.J. Keih, T. Al-Laham, M.A. Peng, C.Y. Nanayakkara, A. Challacombe, M. Gill, P.M.W. Johnson, B. Chen, W. Wong, M.W. Gonzalez, C. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, (2003).
44. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2822-2827.
45. A. Cavalli, P. Carloni, M. Recanatini, *Chem. Rev.* 106 (2006) 3497-3519.

46. A. F. Jalbout, B. Trzaskowski, A. J. Hameed, J. Organomet. Chem, 691 (2006) 4589-4594.
47. A. F. Jalbout, A. J. Hameed, B. Trzaskowski, J. Organomet. Chem, 692 (2007) 1039-1047.

Chapitre IV

Etude structurale du composé

créatininium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (CTMA)

I. Introduction.

L'acide trimésique est un acide tricarboxylique de benzène (**Figure 1b**). Son nom chimique: acide benzène-1,3,5-tricarboxylique c'est une molécule plane ^[1], obtenu par oxydation du mésitylène (**Figure 1a**). Il constitue une matière première, dans les plastiques et de la résine alkylique hydrosoluble, il est aussi utilisé dans la fabrication des membranes en polymère, des médicaments anticancéreux, des régulateurs de croissance des végétaux, des fongicides (champignons parasites des végétaux) et des conservateurs.

La recherche de nouvelles molécules biologiquement actives nous a incités d'étudier la chimie particulièrement attractive de l'acide trimésique, en raison de ses applications nombreuses dans différents domaines.

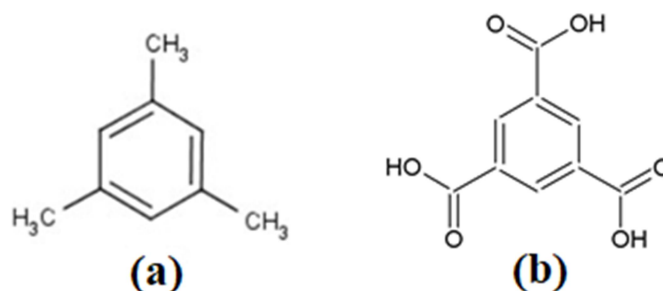


Figure 1: (a) Mésitylène, (b) Acide benzène-1,3,5-tricarboxylique (TMA).

Afin d'étudier les interactions intermoléculaires assurant la cohésion dans les édifices cristallins, un nouveau composé à base de l'acide trimésique et de la créatinine a été préparé et caractérisé par diffraction des rayons X. Nous présentons dans ce chapitre l'étude structurale d'un nouveau complexe organique-organique.

¹ Z. Marković, D. Badjuk, I. Gutman, J. Serb. Chem. Soc, 69 (2004) 877-882.

II. Partie Expérimentale.

II.1. Synthèse du composé (CTMA).

A une solution aqueuse contenant 1,2 mmol de créatinine, nous avons ajouté un excès d'acide trimésique (1.3 mmol), le mélange a été maintenu sous agitation pendant une heure. La solution a été ensuite filtrée et laissée évaporer à température ambiante, les monocristaux de **créatininium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (CTMA)** sont obtenus après quelques semaines (Schéma 1).

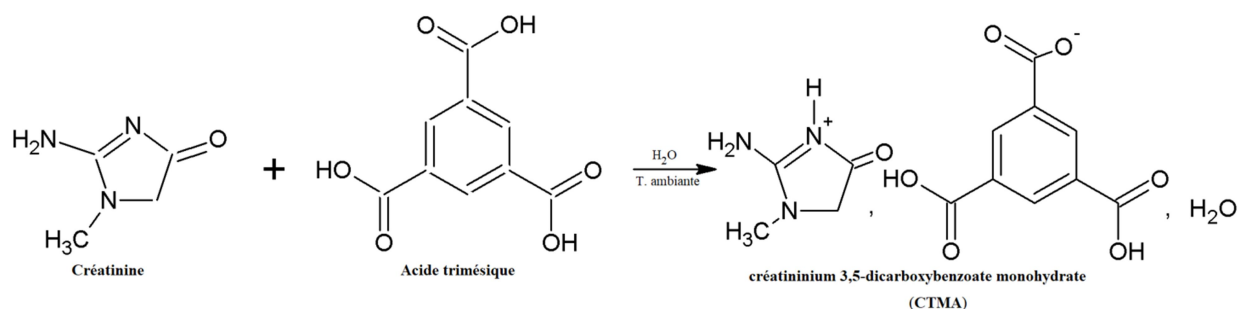


Schéma 1: Réaction de protonation du composé (CTMA).

III. Etude Cristallographique.

III.1. Conditions d'enregistrement des intensités.

Un cristal transparent de forme prismatique, de dimension $0.40 \times 0.15 \times 0.14$ (mm), a été choisi pour l'étude structurale par diffraction des rayons X du composé (CTMA).

L'enregistrement des intensités a été fait, à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker D8 venture équipé d'un détecteur Kappa CCD, en utilisant la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0.71073$ Å), cette étude a révélé que ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1, avec les paramètres de la maille: $a = 8.3963$ (4) Å, $b = 8.6059$ (4) Å, $c = 10.8666$ (5) Å et $\alpha = 79.167^{\circ}$ (2), $\beta = 85.620^{\circ}$ (4), $\gamma = 69.398^{\circ}$ (3). Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **tableau 01** suivant.

Tableau 01: Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement du (CTMA).

<i>Données cristallographiques</i>	(CTMA)
Formule chimique	C ₄ H ₈ N ₃ O ⁺ ·C ₉ H ₅ O ₆ ⁻ ·H ₂ O
Masse molaire (g/mol)	341.28
Température (K)	100
Densité calculée (g/cm ³)	1.570
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, P-1
a, b, c (Å)	8.3963(4), 8.6059(4), 10.8666(5)
α, β, γ (°)	79.167(2), 85.620(2), 69.398(3)
V (Å ³)	721.84 (6)
z	2
μ (mm ⁻¹)	0.132
Taille du cristal (mm)	0.40 x 0.15 x 0.14
<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre, radiation	Bruker D8 Venture, Kappa CCD
T _{min} , T _{max}	0.964, 0.975
réflexions mesurées	11858,
réflexions indépendantes	2944
réflexions avec I > 2σ(I)	2386
R _{int}	0.038
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.625

III.2. Résolution et affinement de la structure (CTMA).

La résolution structurale a été faite à l'aide de la chaîne des logiciels *WinGX*^[2] Les premières solutions ont été proposées par le programme *SIR 2011*^[3]. L'affinement final de la structure à l'aide du programme *SHELXL 2013*^[4] a conduit aux facteurs de reliabilité suivants: $R = 3.7\%$ et $R_w = 9.6\%$ avec une estimée de la variance S de 1.03. Les principaux résultats de l'affinement sont motionnés dans le (Tableau 02). À ce stade de l'affinement de Fourier différence finale ne révèle aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\max} = 0.23$ e Å⁻³, $\Delta\rho_{\min} = -0.28$ e Å⁻³).

² L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 45 (2012) 849-854.

³ M. C. Burla, R.Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L.Cascarano, C. Giacovazzo, M.Mallamo, G.Polidori & R.Spagna, J. Appl. Cryst. 49 (2012) 357-361.

⁴ G.M. Sheldrick, Acta Cryst. C71 (2015) 3-8.

Tableau 02: Affinement de la structure du (CTMA).

<i>Affinement en F²</i>	(CTMA)
R[F ₂ > 2s(F ₂)]	0.037
wR(F ²)	0.096
S	1.03
Nombre de réflexion	2944
Nombre de paramètres	277
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.23, -0.28

Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. La densité électronique de tous les atomes d'hydrogène impliqués dans de fortes liaisons intermoléculaires a été clairement identifiée dans une carte de Fourier différence, leurs coordonnées atomiques et isotropes et leurs paramètres de déplacement isotropiques ont été affinés. Cependant, le reste des atomes d'hydrogène, à savoir ceux liés aux atomes de carbone (C—H), ont été fixés par calcul.

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux (Tableaux 1, 2, 3, et 4 de l'Annexe 2).

III.3. Unité asymétrique.

La détermination structurale de (CTMA) par diffraction des rayons X révèle dans son unité asymétrique un cation de créatininium (C₄H₈N₃O)⁺, un anion 3,5-dicarboxybenzoate où un seul des trois groupes acides carboxylique est déprotoné (H₂—TMA)⁻(C₉H₅O₆)⁻ et une molécule d'eau. (Figure 2).

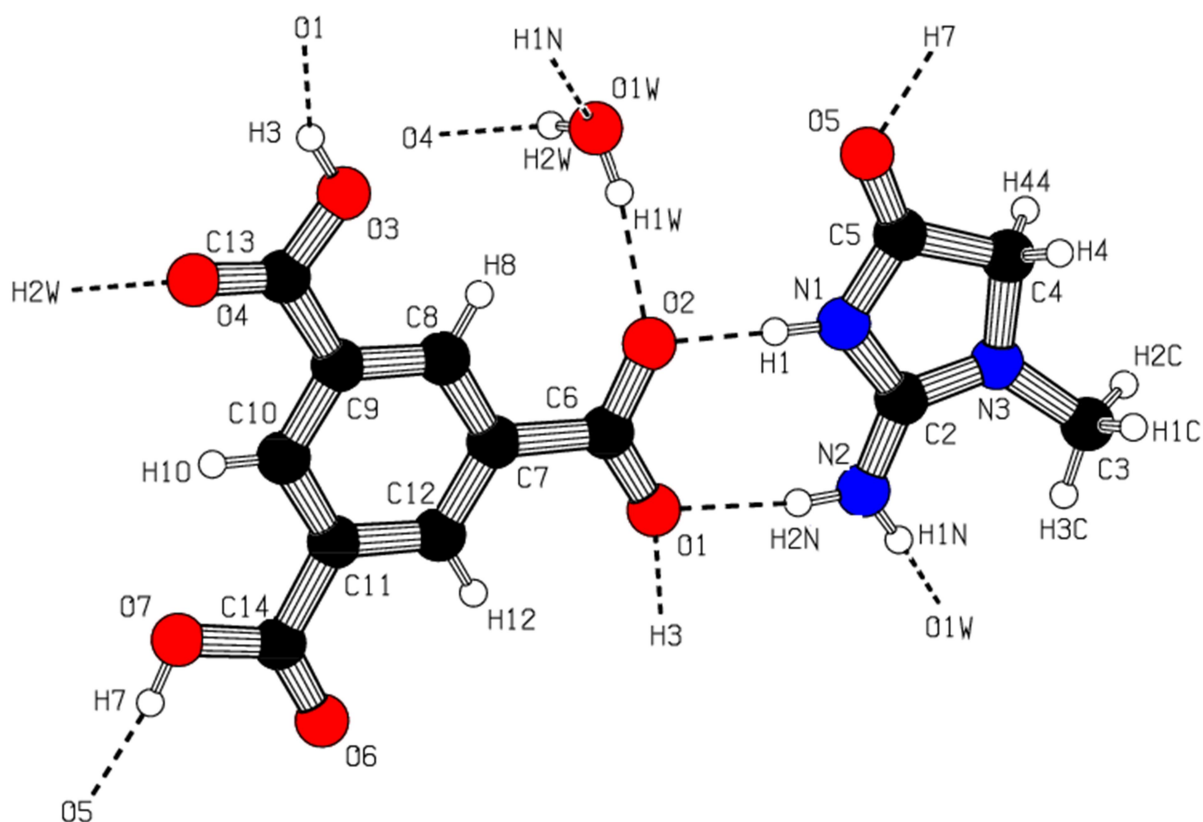


Figure 2: Platon ^[5], unité asymétrique du composé (CTMA).

III.4. Description de la structure.

Le créatininium est monoprotoné au niveau du groupe imino N1; ceci est également reflété dans l'élargissement de l'angle C5—N1—C2 [110.6° (1)] par rapport à C1—N3—C4 dans la molécule de créatinine (107°) ^[6]. Cette protonation agrandit l'angle C5—N1—C2 de +3.6° voir la **figure 3** et le **tableau 03**.

⁵ A. L. Spek, Acta Cryst, D65 (2009) 148-155.

⁶ S. Pré, H Mendel, Acta Crystallogr. 8 (1955) 311-313.

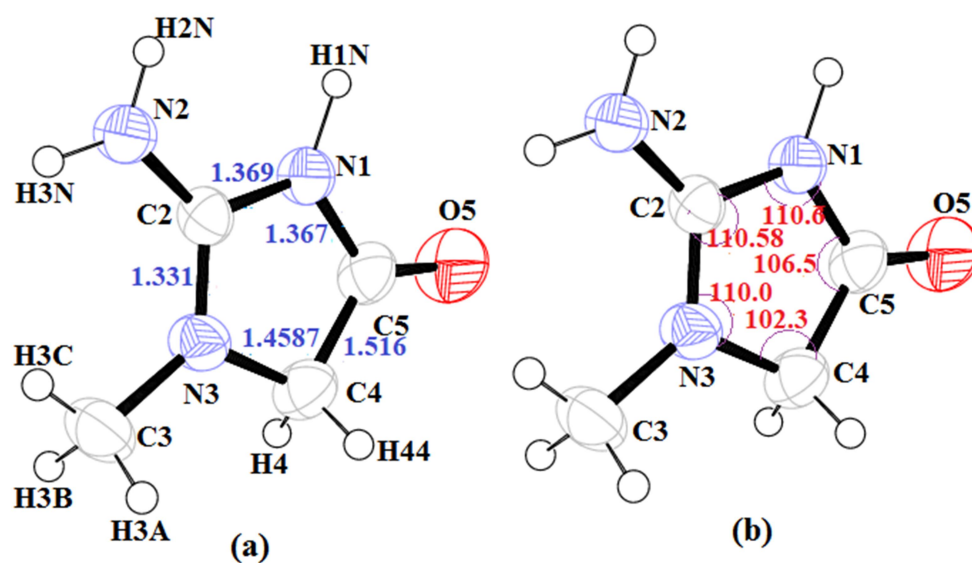


Figure 3: ORTEP^[7], distances inter atomiques (a) en Å et (b) angles de liaisons dans le cation.

Tableau 03: Distances et angles de liaisons dans le cation de (CTMA).

Liaisons Å	Distances de liaisons
N1—C2	1.369(2)
N3—C2	1.331(2)
N3—C4	1.4587(19)
N4—C5	1.459(2)
C4—C5	1.516(2)

⁷ L. J. Farrugia, J Appl Crystallogr, 30 (1997) 565.

Tableau 03: (suite).

Atomes	Angles (°)
C5—N1—C2	110.6(1)
C2—N3—C4	110.0(1)
N3—C2—N1	110.58(13)
N3—C4—C5	102.3(1)
C4—C5—N1	106.5(1)

La structure cristalline de (CTMA) est décrite par des chaînes de cations et de molécules d'anions s'étendant le long de l'axe b formant des couches parallèles à la direction [101], alternant avec des molécules d'eau empilées le long de l'axe b (**Figure 4**).

L'empilement est une superposition de deux types de bicouches: bicouche 1 et bicouche 2, avec et sans molécule d'eau respectivement.

Un examen détaillé de l'empilement moléculaire révèle que l'espacement entre les couches dans la bicouche 1 [3.266 (2) Å] est légèrement plus grand que celui de la bicouche 2 [3.181 (2) Å]. L'insertion de la molécule d'eau n'influence pas significativement sur la distance entre les couches (**Figure 4**). Ce mode d'empilement a déjà été observé dans le composé cytosine et 1,3,5-acide tricarboxylique^[8].

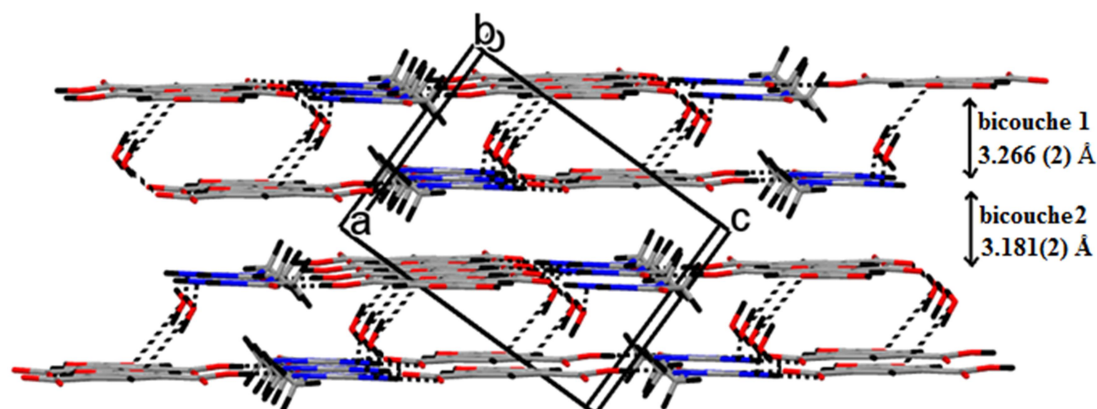


Figure 4: Empilement de bicouches moléculaires montrant une interaction intermoléculaire (lignes pointillées) entre les molécules.

⁸ R. Thomas, G. U. Kulkarni, Journal of Molecular Structure. 873 (2008) 160–167.

Dans la bicouche 1, les cations créatininium sont liés aux anions 3,5-dicarboxybenzoate par des liaisons hydrogène intermoléculaires forte de types N–H...O et O–H...O, aussi sont connectés par une liaison forte de type N–H...O et faible de type C–H...O avec la molécule d'eau qui est lié avec l'anion par des liaisons fortes de type O–H...O. La molécule d'eau assure la cohésion et la stabilité de la structure. (Figure 5), (Tableau 4).

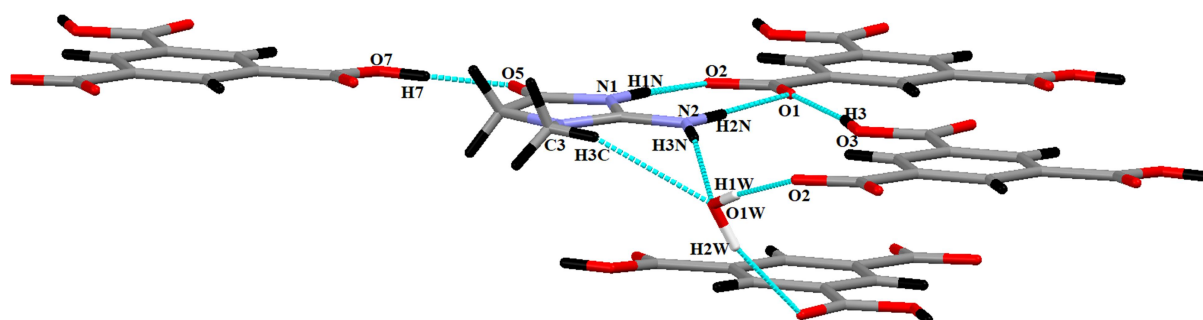


Figure 5: Les molécules de la bicouche 1 du (CTMA) connectés en pointillés.

Tableau04: Liaisons hydrogène (Å) et angles (°) du composé (CTMA).

D—H...A	D—H	H—A	D—A	D—H...A
N1—H1N...O2	0.95(2)	1.65(2)	2.6007(15)	177(2)
N2—H2N...O1W ⁱ	0.92(1)	1.95(1)	2.824(17)	158(2)
O1W—H1W...O2	0.93(2)	1.94(2)	2.8563(16)	171(2)
N2—H2N...O1	0.91(1)	1.95(1)	2.8627(16)	173(2)
O1W—H2W...O4 ⁱⁱ	0.93(2)	1.99(2)	2.8913(16)	164(2)
O3—H3...O1 ⁱⁱⁱ	0.95(2)	1.67(2)	2.5699(15)	157(2)
O7—H7...O5 ^{iv}	0.94(2)	1.71(2)	2.6455(14)	172(2)
C3—H1C...O6 ^v	0.96(2)	2.57(2)	3.4924(19)	161(2)
C3—H3C...O1W ⁱ	0.96(2)	2.59(2)	3.4760(19)	153(2)

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

La cohésion entre les molécules de la bicouche 2 est assurée par des interactions courtes anion -cation de type C—C ($C5—C9 = 3.277(2) \text{ \AA}$), ($C2—C13 = 3.355(2) \text{ \AA}$) et une liaison hydrogène faible de type C—H...O ($C3—H1C...O6$) (Figure 6).

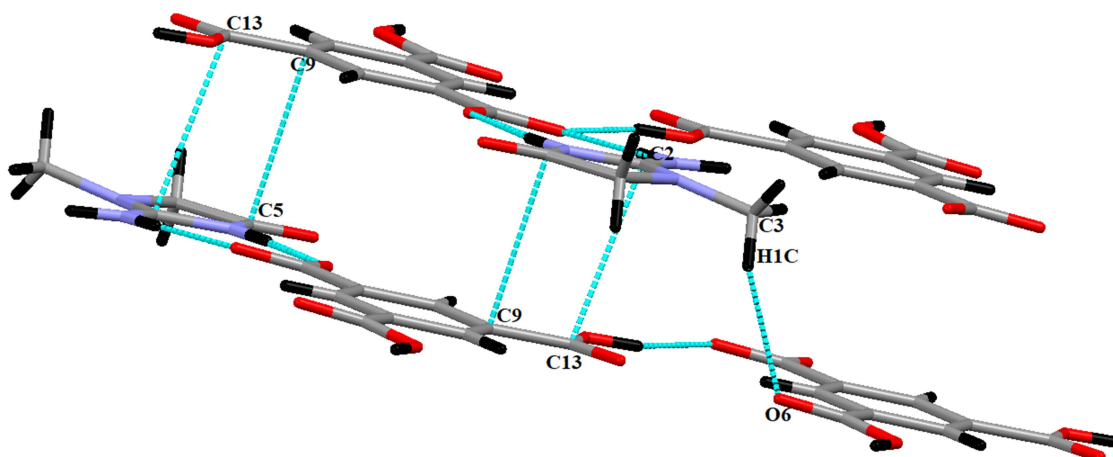


Figure 6: Les molécules de la bicouche 2 du (CTMA) liée par des liaisons représentées en pointillés.

III.5.L'empilement des différentes entités:

III.5.1. Le cation créatininium ($C_4H_8N_3O^+$).

Les cations organiques ne sont pas connectés entre eux par des liaisons hydrogène, ils s'enchaînant en zig-zag formant des doubles couches cationiques le long de l'axe **b**, ces dernières forment aussi deux positions équivalentes de symétrie dans la maille unitaire en raison de la présence d'un point d'inversion (Figure 7).

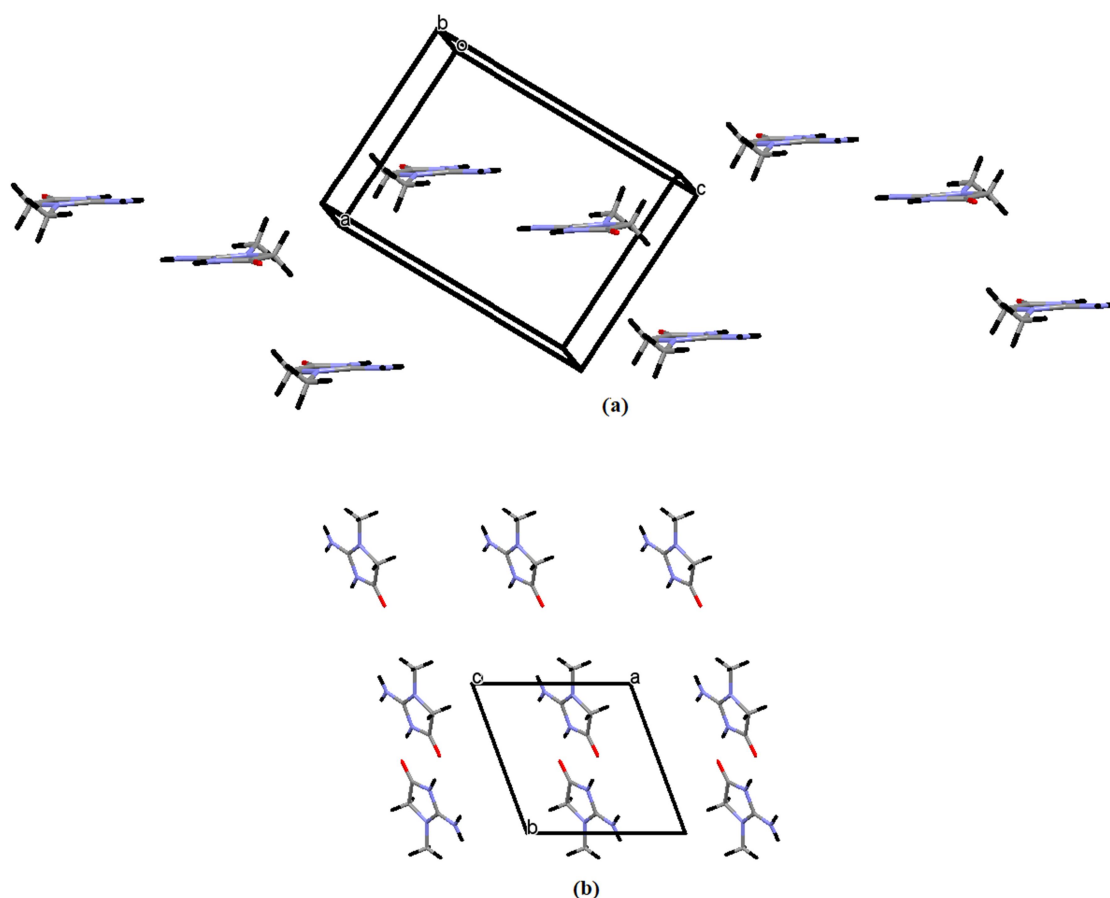


Figure 7: (a) L'entité cationique $C_4H_8N_3O^+$ forme un zig zag, (b) projection de l'entité cationique suivant l'axe c.

III.5. 2. L'anion 3,5-dicarboxybenzoate ($C_9H_5O_6^-$).

Les deux anions $C_9H_5O_6^-$ dans la maille se trouvent en position centrosymétriques inversés un à $b = 1/4$ et l'autre à $b = 3/4$ (**Figure 8**). Le proton carboxyle à C6 de l'acide 1,3,5-tricarboxylique benzène a été transféré dans la molécule créatinine est confirmé par les longueurs de C—O (C6—O1 1.251 (18)Å et C6—O2 1.271 (17)Å) sont presque égaux à cause de la résonance dans l'ion carboxylate ^[9-10], comme précédemment observé dans le composé (BCFF).

⁹ S. Jin, Y. Zhao, B. Liu, X. Jin, H. Zhang, X. Wen, H. Liu, L. Jin, D. Wang, J. Mol. Struct. 1099 (2015) 601-615.

¹⁰ C.B. Aaker}oy, M.E. Fasulo, J. Desper, Mol. Pharm. 4 (2007) 317-322.

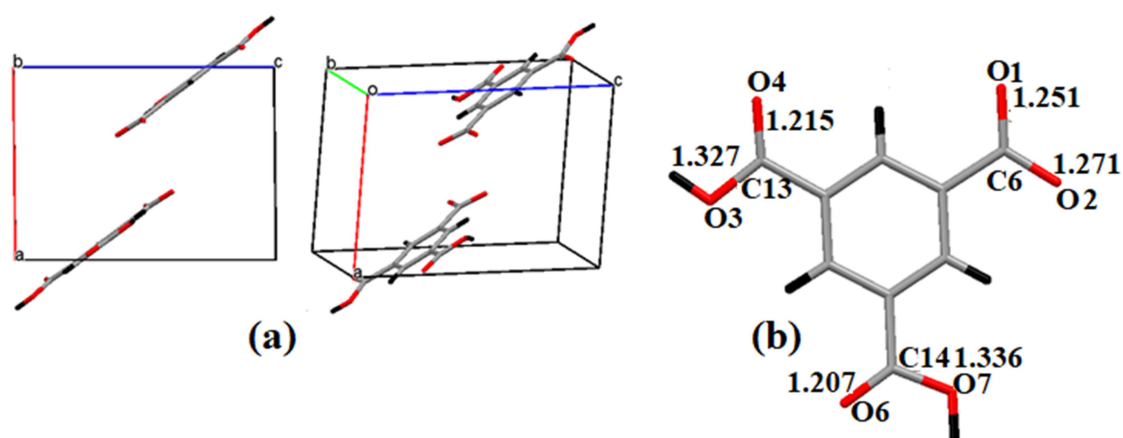


Figure 8: (a) Projection de l'entité anionique $C_9H_5O_6^-$ suivant le plan (a c)
 (b) distances de liaisons de C—O dans l'anion du composé (CTMA).

III.5.3. La molécule d'eau.

Les deux molécules d'eau présentes dans la maille jouent un rôle important dans le réseau d'interactions intermoléculaires. Dans la bicouche 1 les molécules d'eau occupent une position Centro symétriques et leur enchainement est parallèle à la rangé $[443^-]$, les positions sont: une située à $a = 3/4$, $b = 1/4$ et $c = 3/4$ et une autre se située à $a = 3/4$, $b = 3/4$ et $c = 1/4$ s'enchânent suivant l'axe b formant des couches. (Figure 9).

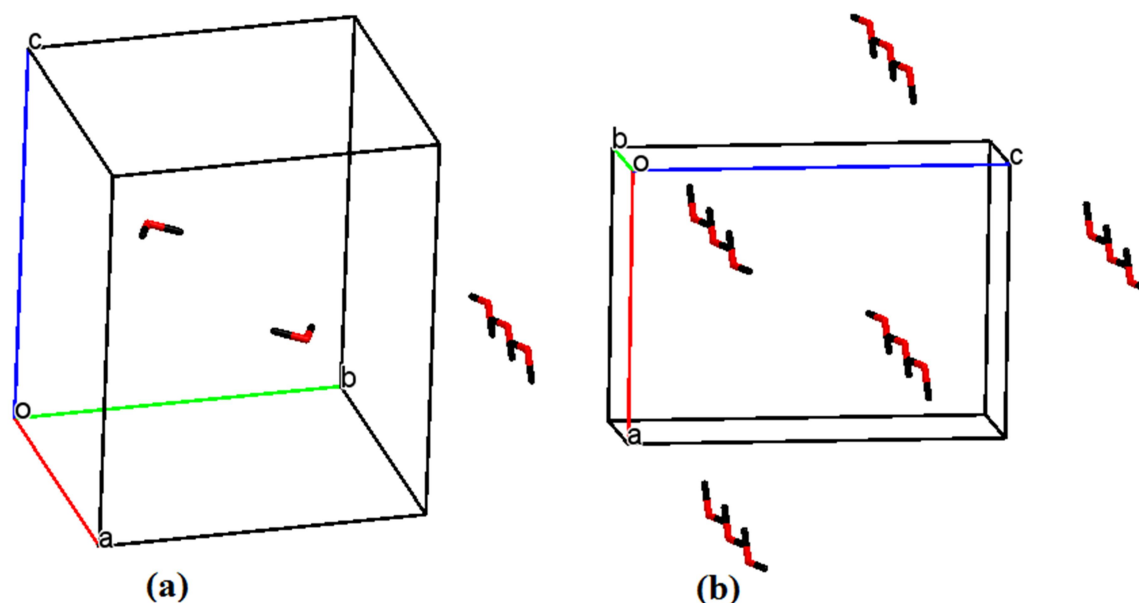


Figure 9: (a) La molécule H₂O du composé (CTMA) dans la maille, (b) couches formées par l'eau suivant le plan (a c).

Les molécules d'eau adoptent une géométrie trièdre déformée avec des angles de 96,82 °, 133,38° et 99,80 ° (**Figure 10**).

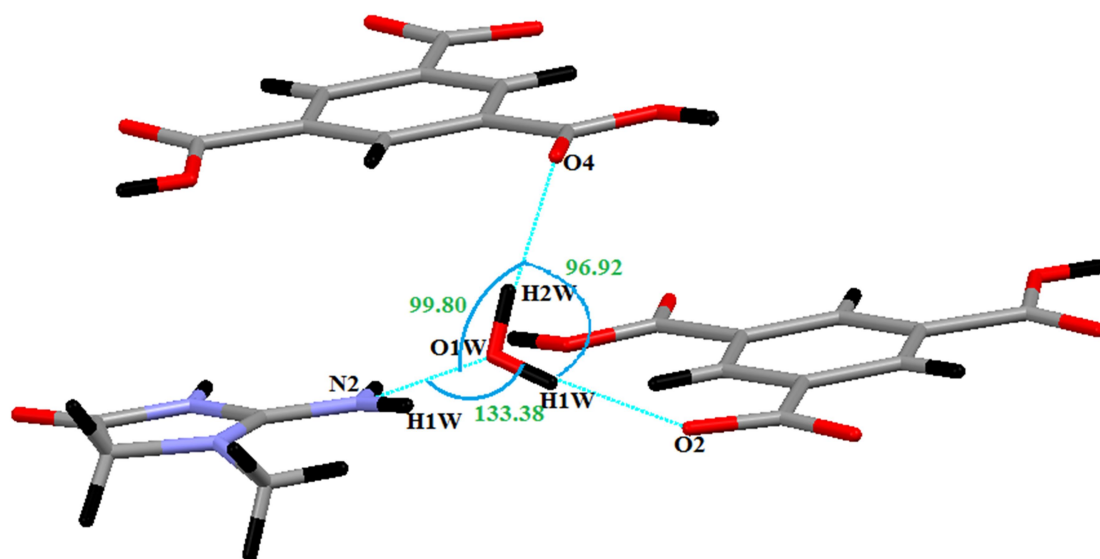


Figure 10: La géométrie trièdre de la molécule d'eau dans le composé (CTMA).

III.6. Environnement des différentes entités.

III.6.1. Environnement du cation créatininium ($C_4H_8N_3O^+$).

L'entité cationique du composé (CTMA), est engagée dans six interactions intermoléculaires via $-NH$, $-NH_2$, $-CH_3$, $-CO$:

-Trois forte de type $N-H...O$, ($N1-H1...O2$), ($N2-H2N...O1$) avec la première molécule d'anion, et ($O1W-H1N...N2$), avec la molécule d'eau.

-Une forte de type $O-H...O$, ($O7-H7...O5 = 2.6455(14)$ Å), avec la deuxième molécule d'anion ou c'est la première fois le cation creatininium agit comme un accepteur via un carbonyle O5 exocyclique.

- Une faible de type $C-H...O$, ($C3-H1C...O6$) avec la troisième molécule d'anion (Figure 11).

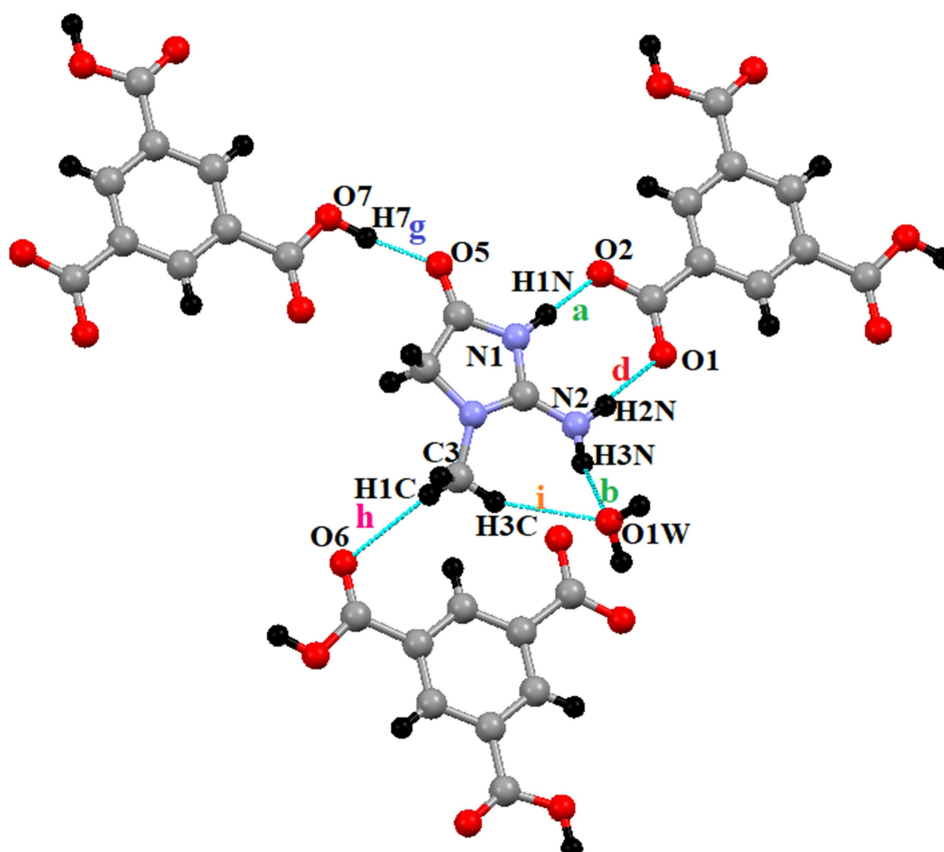


Figure 11: Environnement du cation créatininium dans le composé (CTMA).

III.6.2. Environnement de L'anion 3,5-dicarboxybenzoate ($C_9H_5O_6^-$).

L'anion 3,5-dicarboxybenzoate est engagé avec deux entité cationique creatininium une fois par deux liaisons hydrogène de type $O-H...N$, ($N2-H2N...O1$) et ($N1-H1N...O2$), et une fois par une liaison hydrogène de type $O-H...O$, ($O7-H7...O5$), il est engagé aussi avec deux molécules d'eau par une liaison hydrogène de type $O-H...O$, ($O1W-H1W...O2$), ($O1W - H2W... O4$), (Figure 12).

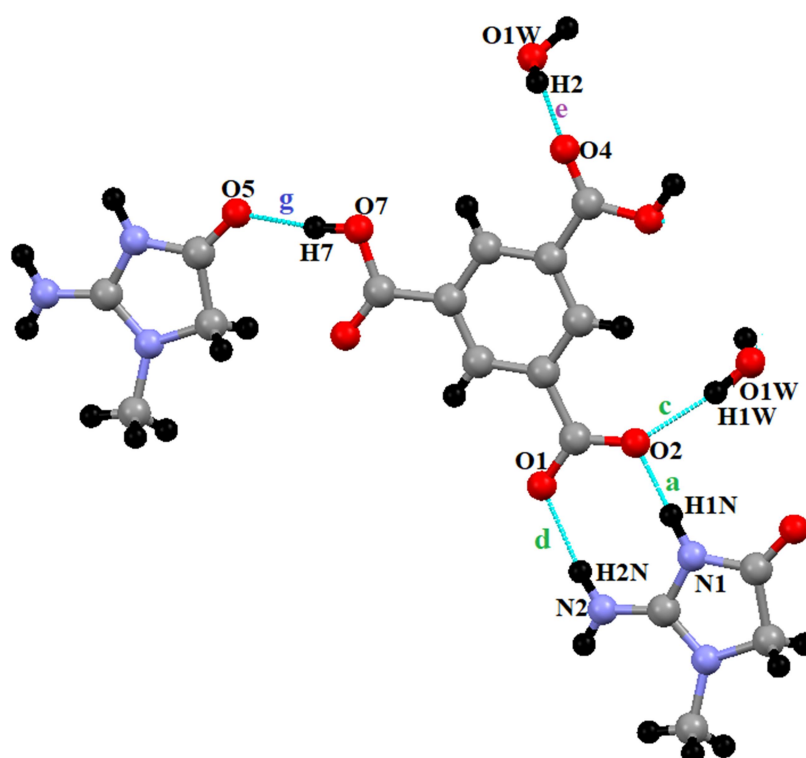


Figure 12: Environnement de l'anion 3,5-dicarboxybenzoate dans le composé (CTMA).

III.6.3. Environnement de la molécule d'eau.

La molécule d'eau en sandwich le O1W agit une fois comme un accepteur et une fois comme donneur (Figure 13a) elle relie les molécules de la bicouche 1 par des liaisons hydrogène, deux de type $O-H...O$: ($O1W-H1W...O2$), ($O1W-H2W...O4$) avec les deux anions

3,5-dicarboxybenzoate et par deux liaisons hydrogène, une faible de type $C-H...O$: ($C3-H3C...O1W$) et une forte de type $N-H...O$: ($N2-H3W...O1W$) avec l'entité cationique créatininium (Figure 13b).

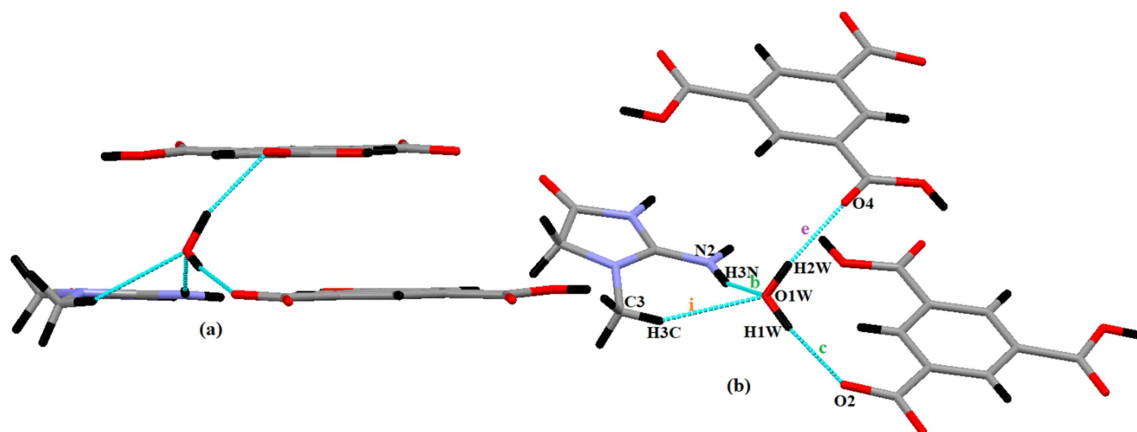


Figure 13: (a) La molécule d'eau en sandwich de la bicouche 1, (b) environnement de la molécule d'eau dans (CTMA).

Les caractéristiques géométriques de la molécule d'eau montrent un angle égal à $103(2)^\circ$, cette valeur est inférieure à l'angle conventionnel de la molécule d'eau (environ $104,5^\circ$), expliqué par les interactions fortes avec le groupement carboxylique et l'entité cationique voisine.

III.7. Graphes et Motifs des liaisons hydrogènes du composé (CTMA).

Les liaisons hydrogène présentes dans le composé (CTMA) sont au nombre neuf.

Ces liaisons ont des différents motifs composés de chaînes finies D pour les liaisons **e**, **g**, **h** des cycles binaire R_2^2 (**8**), R_2^1 (**7**) pour les liaisons (**a**, **d**), (**b**, **i**) respectivement et un cycle quaternaire R_4^2 (**14**) avec quatorze motifs pour les liaisons (**b**, **c**, **d**, **f**) (Figure 14).

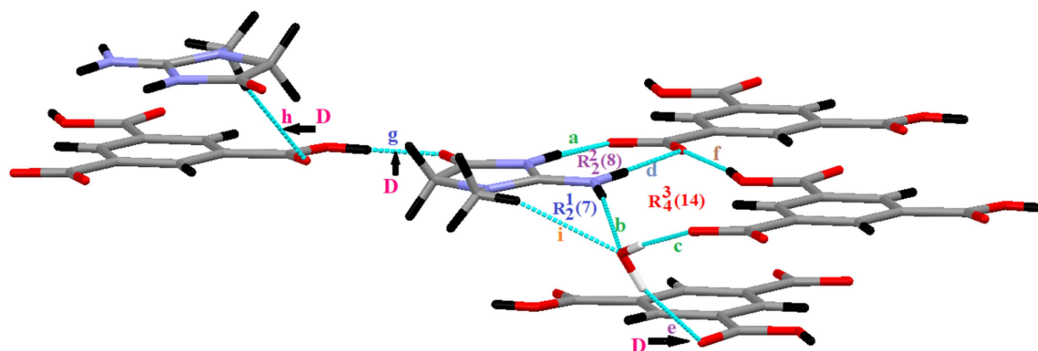


Figure 14: Les graphes cycliques du modèle des liaisons hydrogène du composé (CTMA).

L'étude des différents graphes du modèle des liaisons hydrogène dans le (CTMA) met en évidence des chaînes infinies, pour la liaison **f** graphe unitaire $C_1^1(8)$ avec huit motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur (Figure 15a) et pour les combinaisons des liaisons hydrogène intermoléculaires (**a**, **b**, **c**) graphe ternaire $C_3^3(9)$ avec neuf motifs, mettant en jeu trois donneurs et trois accepteurs (Figure 15b).

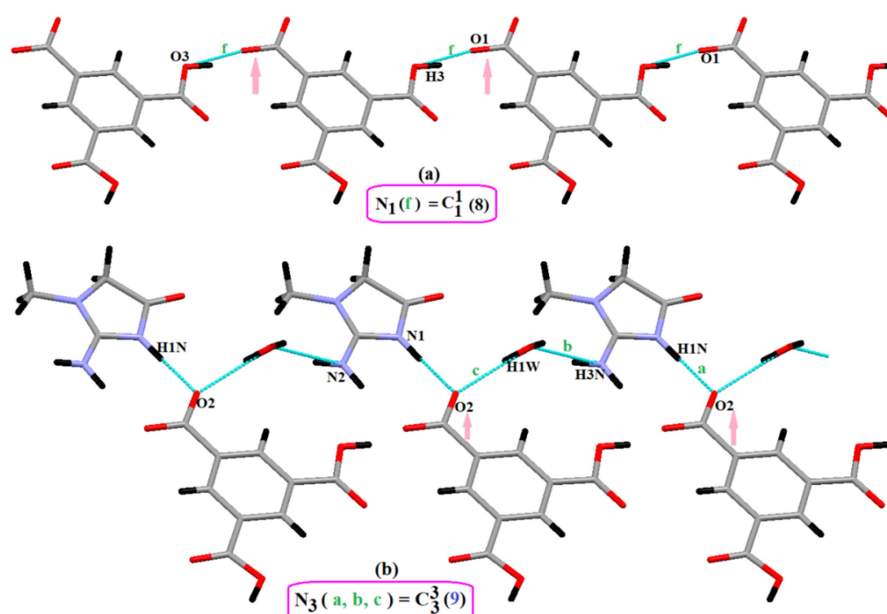


Figure 15: (a) Chaîne infinie formée par la liaison hydrogène **f**, (b) Chaîne infinie formée par les liaisons hydrogène (**a**, **b**, **c**) dans le composé (CTMA).

Deux autres cycles sont présents dans les graphes quaternaires pour ce composé est :

$N_4(g, h) = R_4^4(20)$, $N_4(c, e) = R_4^4(20)$ (Figure 16).

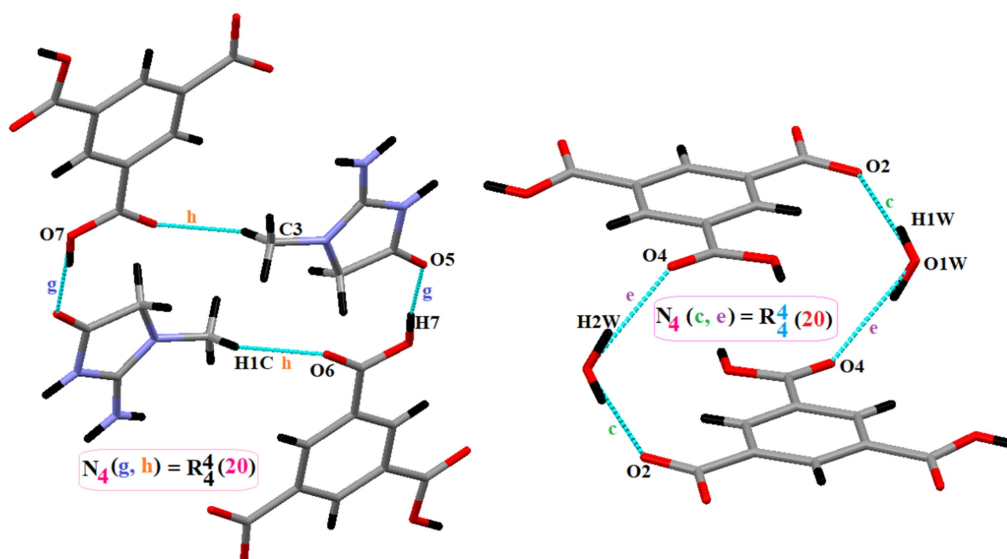


Figure 16: Les graphes quaternaires des liaisons hydrogène du composé (CTMA).

L'interconnexion entre les différents graphes dans le composé (CTMA) permet la formation de clusters (Figure 17).

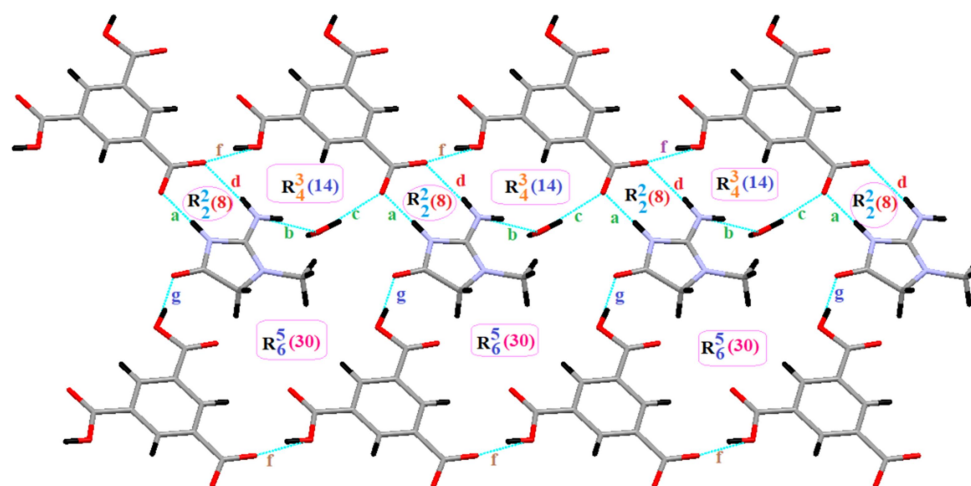


Figure.17: L'interconnexion entre les différents graphes dans le composé (CTMA).

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

Pour étudier les structures moléculaires du composé (CTMA) les calculs quantiques ont été effectués en utilisant la DFT à base B3LYP/6-311 + G (d, p) en utilisant le programme Gaussian 09^[11] (Figure 18).

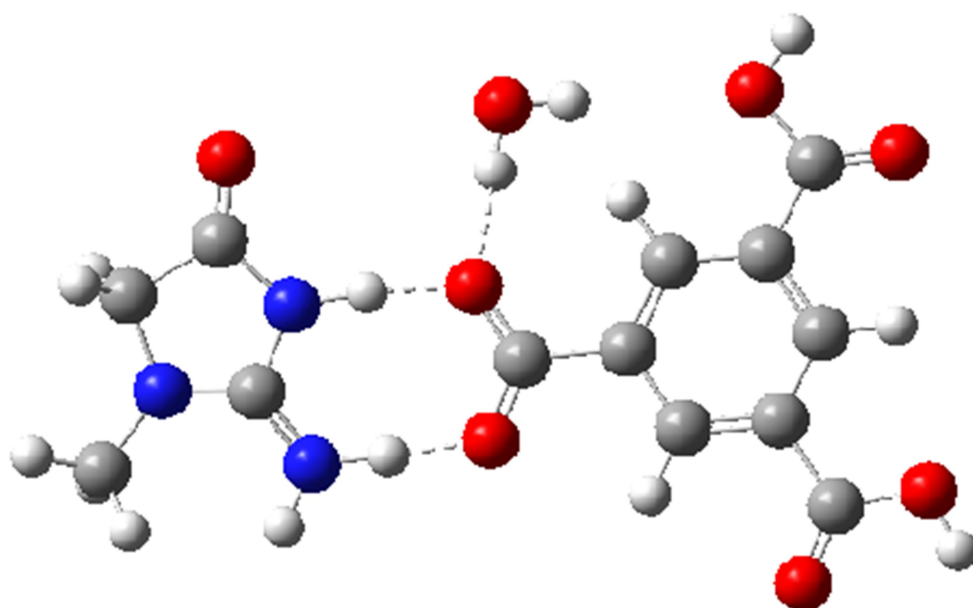


Figure 18: Structure moléculaire optimisée du (CTMA).

¹¹ M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J. Vreven, T. Kudin, K.N. Burant, J.C. Millam, J.M. Iyengar, S.S. Tomasi, J. Barone, V. Mennucci, B. Cossi, M. Scalmani, G. Rega, N. Petersson, G.A. Nakatsuji, H. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Klene, M. Li, X. Knox, J.E. Hratchian, H.P. Cross, J.B. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R.E. Yazyev, O. Austin, A.J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J.W. Ayala, P.Y. Morokuma, K. Voth, G.A. Salvador, P. Dannenberg, J.J. Zakrzewski, V.G. Dapprich, S. Daniels, A.D. Strain, M.C. Farkas, O. Malick, D.K. Rabuck, A.D. Raghavachari, K. Foresman, J.B. Ortiz, J.V. Cui, Q. Baboul, A.G. Clifford, S. Cioslowski, J. Stefanov, B.B. Liu, G. Liashenko, A. Piskorz, P. Komaromi, I. Martin, R.L. Fox, D.J. Keih, T. Al-Laham, M.A. Peng, C.Y. Nanayakkara, A. Challacombe, M. Gill, P.M.W. Johnson, B. Chen, W. Wong, M.W. Gonzalez, C. Pople, Gaussian 03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, (2003).

Les valeurs calculées des longueurs, des angles de liaison et des angles dièdres ont été comparés aux valeurs expérimentales obtenues par diffraction des rayons X (**Tableau 05**).

Tableau 05: Paramètres géométriques déterminés par rayons X et calculs théoriques DFT utilisant B3LYP / 6-311 + G (d, p) pour les composés (CTMA).

Composé CTMA	R-X	DFT
Longueurs de liaison Å		
O2—C6	1.2708(17)	1.269
O1—C6	1.2515(18)	1.252
C6—C7	1.5099(19)	1.511
C7—C8	1.388(2)	1.391
C9—C13	1.487(2)	1.484
C11—C14	1.497(19)	1.489
C14—O7	1.3368(17)	1.353
C14—O6	1.207(18)	1.208
C13—O3	1.327(18)	1.352
C13—O4	1.215(18)	1.221
O3—H3	0.954(16)	0.961
O7—H7	0.939(16)	0.966
C10—H10	0.930(18)	1.082
C8—H8	0.930(18)	1.087
O1W—H1W	0.928(16)	0.971
O1W—H2W	0.926(16)	0.961
N2—H2N	0.913(10)	1.011
N2—C2	1.311(2)	1.31
N3—C2	1.331(19)	1.353
N3—C4	1.4587(19)	1.455
C4—C5	1.516(2)	1.532
C5—O5	1.221(18)	1.222
N3—C3	1.457(2)	1.451
C3—H2C	0.960(2)	1.091
C2—N1	1.369(2)	1.351

Chapitre IV Etude structurale du composé créatininium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (CTMA).

Angles (°)		
O1—C6—O2	123.86(13)	125.01
C7—C6—O1	119.36(13)	117.26
C7—C12—C11	119.99(14)	120.57
C12—C11—C10	120.32(13)	119.77
C11—C10—C9	119.74(13)	119.86
C10—C9—C13	119.02(13)	117.52
C9—C13—O3	113.05(12)	112.82
H3—O3—C13	114.3(14)	110.46
O3—C13—O4	123.11(14)	122.47
H7—O7—C14	107.9(14)	106.16
O7—C14—O6	123.28(13)	122.15
H1W—O1W—H2W	103(2)	102.56
H2N—N2—H3N	121.5(19)	120.85
N2—C2—N1	121.53(13)	122.85
H1N—N1—C2	125.5(14)	124.15
N3—C2—N1	110.58(13)	110.93
C2—N3—C4	109.95(12)	109.69
N1—C5—C4	106.50(12)	105.53
N1—C5—O5	124.85(13)	127.5
C2—N3—C3	127(13)	125.65
H4—C4—H44	109.2(14)	108.97
H2C—C3—H1C	109.5(16)	108.74
Angles de torsion (°)		
O2—C6—C7—C8	-4.2(2)	-0.504
O1—C6—C7—C8	175.79(13)	179.71
O3—C13—C9—C8	2.3(2)	3.86
O4—C13—C9—C8	-176.48(14)	-176.42
O4—C13—C9—C10	1.8(2)	3.53
N1—C2—N3—C3	165.89(14)	175.65
N1—C2—N3—C4	1.35(17)	3.16
C2—N1—C5—O5	177.66(13)	179.32
N3—C4—C5—O5	-177.05(14)	-177.64

Les résultats obtenus, montrent un bon accord entre les résultats de calcul et les résultats expérimentaux avec une déviation entre 0.24 et 1.33 % pour les distances atomiques. Concernant les angles de valence l'écart varie de 1.79 et 0.6 %. Les petites différences entre les paramètres géométriques calculés et observés sont expliquées par le fait que les calculs théoriques sont effectués avec molécules isolées en phase gazeuse tandis que les valeurs expérimentales sont obtenues à partir de monocristaux (état solide).

V. Etude des propriétés électroniques.

A partir de la structure optimisée du composé (CTMA) par calcul à l'aide de la fonctionnelle B3LYP et avec la base 6-311 + G (d, p), nous avons estimé les valeurs d'énergie de la HOMO et la LUMO et leurs écarts énergétiques (E_{gap}), **tableau 06**

Tableau 06: Valeurs calculées d'énergie HOMO-LUMO par DFT / B3LYP / 6-311 + G (d, p) du (CTMA).

Paramètres du (CTMA)	DFT/B3LYP / 6-311 + G (d, p)
Energie totale ua	-1270.9231
E _{HOMO} (ev)	-0.33699
E _{LUMO} (ev)	-0.22473
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO gap}}$ (ev)	0.11226

Les orbitales frontières obtenues HOMO LUMO de l'état fondamental sont représentés dans la **figure 19**. (Cette figure a été obtenue par Gaussian09). Nous remarquons un écart énergétique séparant les deux orbitales. Cette valeur énergétique est décrite par l'excitation électronique de l'orbital HOMO à l'orbital LUMO, elle correspond à l'énergie d'absorption électronique. On peut constater que l'orbitale moléculaire HOMO se concentre principalement sur la créatininium, d'autre part, l'orbite LUMO se concentre sur l'anion 3,5-dicarboxybenzoate, cette distribution des **OMF** montre l'existence de la délocalisation des électrons.

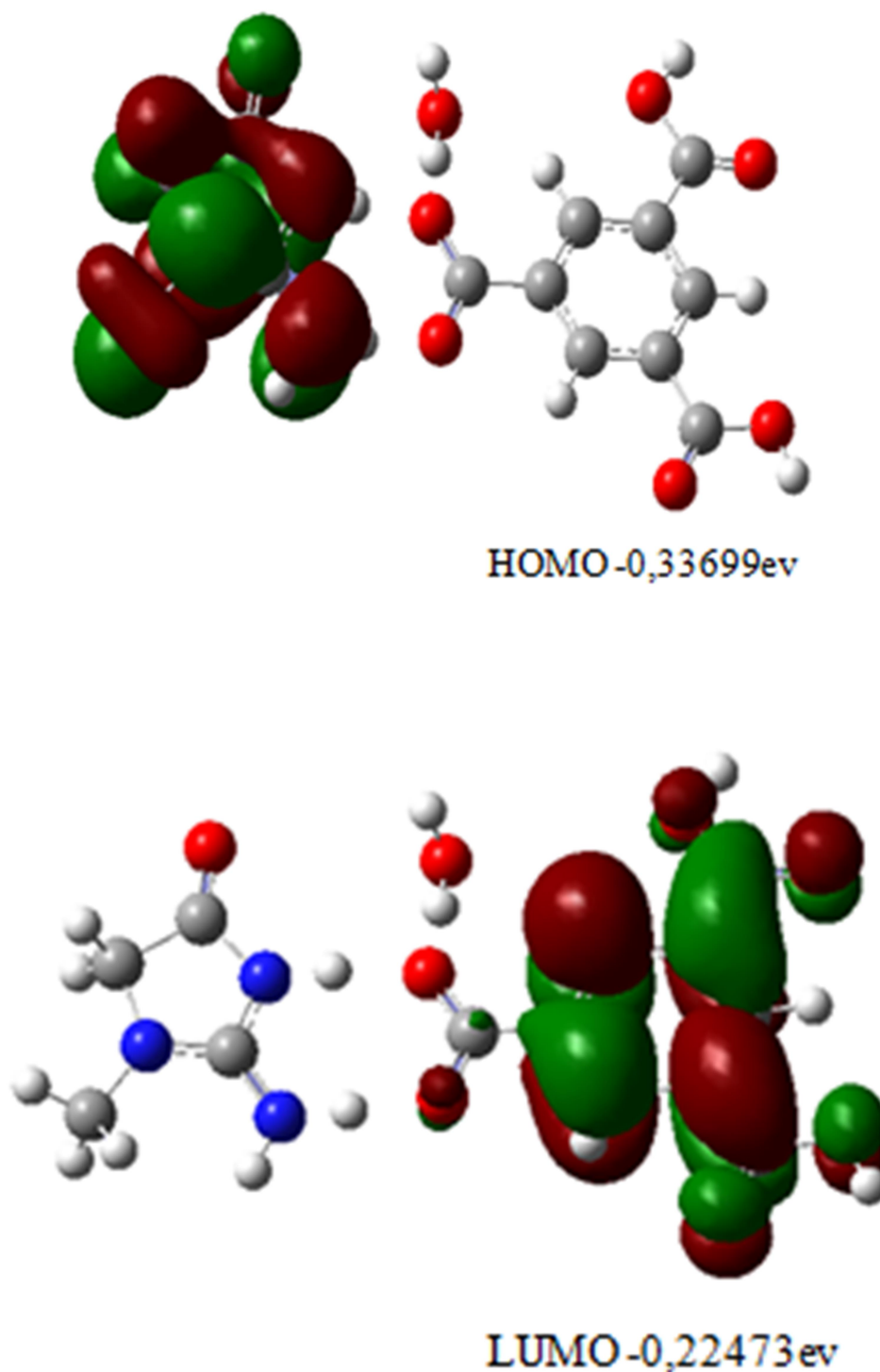


Figure 19: Orbitales frontières HOMO et LUMO au sein du composé (CTMA).

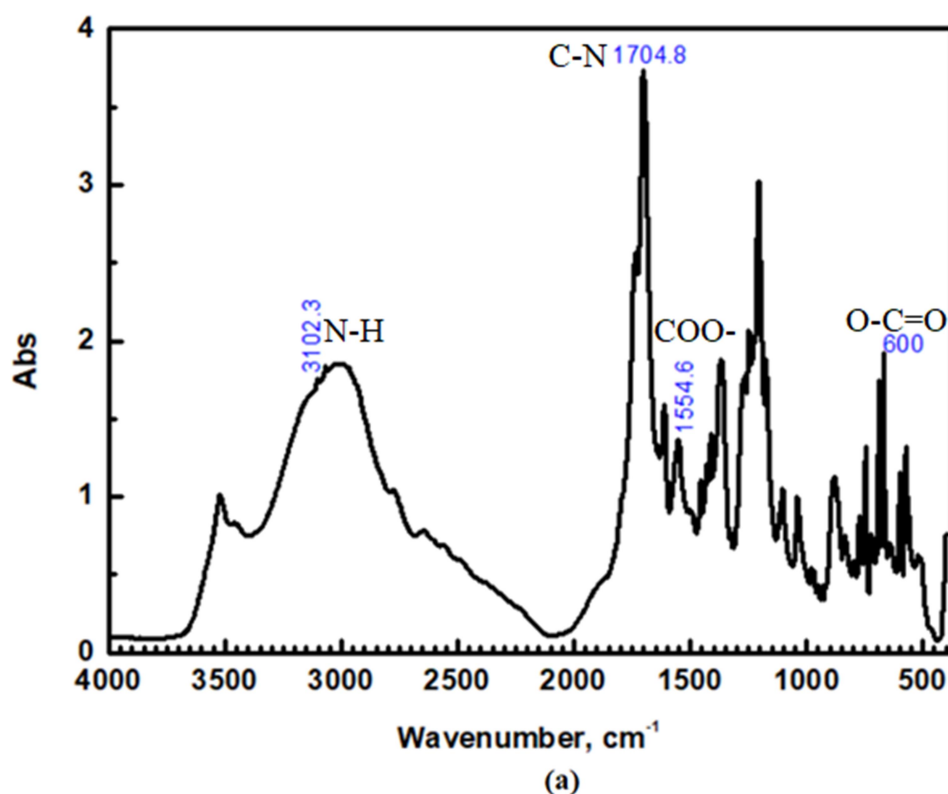
VI. Analyse des spectres vibrationnels du (CTMA).

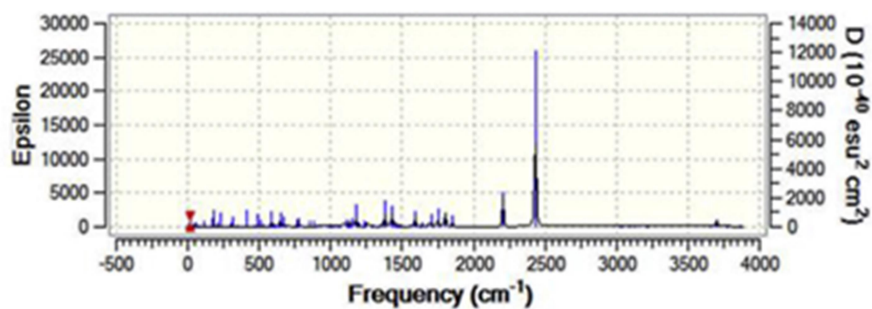
VI.1. Caractérisation par spectroscopie IR et Raman.

Le spectre FTIR du composé (CTMA) a été enregistré par la technique de pastilles KBr dans la région de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ avec un Spectromètre optique Bruker FT-IR de l'université de Khenchela IFS66v/s à une résolution de 2 cm^{-1} (Figure 20a).

Le spectre Raman du composé (CTMA) a été obtenu avec un Spectromètre Raman Senterra Bruker de l'université de Constantine 1 à microscope dispersif avec excitation 532 nm à partir d'un laser à diode 3B ayant une résolution de 2 cm^{-1} dans le spectre région de $3500\text{-}0\text{ cm}^{-1}$ (Figure 20c).

La méthode de DFT permet également de calculer les intensités IR, et donc de les comparer avec les résultats expérimentaux (Figure 20b).





(b)

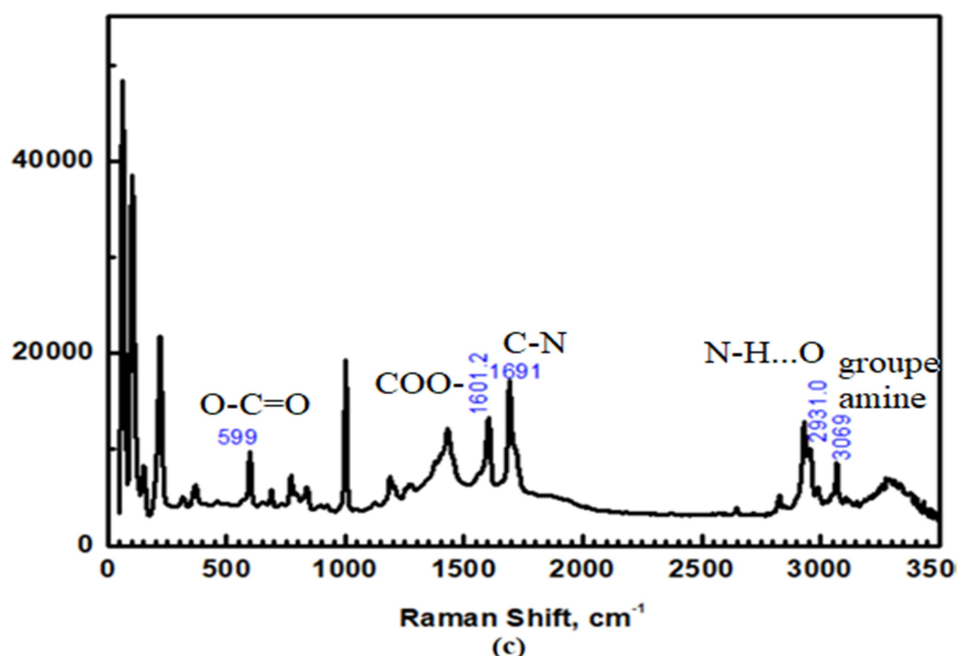


Figure 20: Spectres IR (a) expérimental, (b) théoriques, (c) Spectre Raman du (CTMA).

Les modes de vibrations normaux sont classés en vibrations du squelette et des empreintes digitales qui impliquent un grand nombre d'atomes pour se déplacer de la même manière et des vibrations de groupe caractéristiques, qui ne concernent qu'une petite partie du composé

(CTAM) est identifié à de nombreux groupes fonctionnels tels que NH_2 , NH , CH_3 , CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, COO^- , $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique. De plus, les nombres d'ondes caractéristiques de ces groupes devraient changer d'intensité et de position en fonction de leur environnement et de l'association de liaisons hydrogène dans l'empilement cristallin de ce composé.

Le (CTMA) possède 39 atomes et 111 modes de vibration, le **tableau 07** donne toutes les fréquences de vibration expérimentales et théoriques, ainsi que les assignations de vibration et les intensités correspondantes.

Les fréquences de vibration calculées sont en excellent accord avec les données expérimentales précises. Les spectres FTIR et Raman montrent les bandes caractéristiques telles que: La liaison hydrogène intermoléculaire $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ apparaît dans la région de $2931,0 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre Raman.

La vibration d'élongation (stretching) $\text{C}-\text{N}$ apparaissent à $1704,8 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre IR mais à 1691 cm^{-1} dans le spectre Raman.

Les vibrations caractéristiques du groupe amine dans le composé (CTMA) apparaissent à $3102,3 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre IR et à 3069 cm^{-1} dans le spectre Raman. De plus, le groupe carboxylate COO^- montre une vibration d'élongation asymétrique dans le spectre IR à $1554,6 \text{ cm}^{-1}$ et à $1601,2 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre Raman. Concernant le mode de déformation de $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ a été observé à 600 cm^{-1} dans le spectre IR et 599 cm^{-1} dans le spectre Raman.

Tableau 07: Valeurs des nombres d'ondes de vibration (cm^{-1}) du (CTMA) calculées à l'aide des méthodes expérimentales et de DFT.

DFT	Infrared ν / cm^{-1}	Raman ν / cm^{-1}	Assignment
3531.3	3522.1	3104.5	O–H and C–O (H) str., N–H...O str.
3109.6	3102.3	3069.5	NH ₂ asym. str.
3008.6	3002.5	3049.0	NH ₂ sym. str.; Aromatic C–H str.
		2987.5	CH ₃ asym str.; (C) O–H str.
		2958.5	CH ₃ asym str.
		2931.0	CH ₂ asym str. N–H...O str
		2825.5	CH ₂ sym. str.
2781.3	2776.7	2647.9	C=O & O-H str.
1741.2	1736.0		C=O str., C–N asym. Str.
1710.8	1704.8	1691.5	NH ₂ sciss, C–N str.; C=O str.
1699.5	1693.2		C=O str.
1620.4	1612.1		CH ₂ rock, C=O str.
1559.1	1554.6	1601.2	C–N asym. str., COO ⁻ asym. Str.
1507.2	1500.2	1431.7	CH ₂ Wagging, C–H def.
1460.1	1454.0		C–N asym str.; CH ₂ rock.
1372.5	1368.5		CH ₃ sym def.; CH ₂ Wag; O–H i.p. def.
1272.0	1268.0		C–N sym. str.
1251.8	1248.2		C=N str.
		1189.5	CH ₂ rock.
1183.1	1174.0	1125.5	C–N str.; aromatic C–H bend.
1108.6	1104.0		C–O str.
1044.2	1040.0	1002.0	C–C–N asym str.; CH ₂ wag. C–N sym Str.; CH ₃ rock.
980.7	978.0		CH str.
889.2	882.1	840.0	C–C–N sym str.
842.1	836.2		Aromatic C–H bend.; H ₂ O rock.
789.5	776.0	769.2	Aromatic C–H bend.
675.2	670.2	654.3	C–N–C str.; C–C–C str.
610.2	600.6	599.0	O–C=O i.p. def.; NH i.ph. bend.

601.3	574.0	385.0	CH ₂ twist.; COO ⁻ wag.
536.0	520.0	370.0	COO ⁻ rock.
		363.1	Ring breathing; OH str.
		319.0	Ring breathing
		225.0	C–C–C–C. O. ph. def.
		128.0	Lattice vibration
		101.2	C–N def.
		77.5	Lattice vibration
		60.2	C–N def.
			Lattice vibration

Les résultats obtenus ont montré un bon accord entre les paramètres géométriques optimisé et les valeurs structurales expérimentales.

VII. Etude comparative entre (BCFF) et (CTMA).

Les deux composés à base de créatinine présentent des arrangements différents dus aux influences des différents acides organiques, mais il y a aussi des ressemblances:

- La structure cristalline de (BCFF) et (CTMA) a été stabilisée par des interactions intermoléculaires fortes de type N—H...O, O—H...O et faible de type C—H...O.
- Les caractéristiques géométriques du cation créatininium C₄H₈N₃O⁺ du composé (CTMA) concordent avec celle du cation créatininium dans la structure (BCFF).
- Dans les deux composés les cinq atomes du cycle créatininium sont planaires (**Figure 21**); les distances de liaisons et la planéité des cations de créatininium, expliquent la résonance dans le cycle imidazole et le changement de la distribution des électrons autour de l'atome N1 (site de protonation).

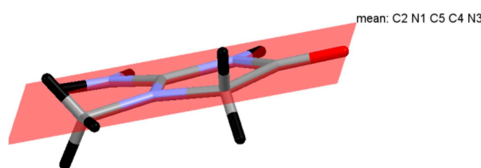


Figure 21: La planéité du cation créatininium dans les deux composés (**BCFF**), (**CTMA**).

- Dans les deux composés (**BCFF**), (**CTMA**)) le créatininium est monoprotoné au niveau du groupe imino N1.
- Les interactions les plus fortes de type O—H...O 2.555 (4) Å pour (**BCFF**) et 2.5699 (15) Å pour (**CTMA**) sont établies entre les anions.
- Les deux composés montrent une interaction directe de liaison hydrogène entre le cation créatininium et l'anion.
- Les liaisons hydrogène N—H...O qui relient les atomes des anions et les groupes imino N1 du cation dans les deux composés sont fortes, tandis que ceux qui relient les anions et les atomes d'amino N2 sont moyennement fortes.
- Les entités créatininium dans (**BCFF**) sont connectés les uns aux autres via une liaison hydrogène N—H...O, alors que cette interaction est absente dans (**CTMA**).
- En plus les cations et les anions de (**CTMA**) sont reliés par une liaison hydrogène forte O—H...O au contraire à (**BCFF**) où nous notons l'absence de cette interaction.
- Dans les deux composés les orbitales HOMO sont délocalisés aux niveaux des cations créatininium, tandis que les orbitales LUMO se concentrent sur les anions.
- La distribution des **OMF** et l'écart d'énergie montre l'existence de la délocalisation des électrons dans les deux composés, et que la structure moléculaire de (**BCFF**) est plus favorable au transfert de charges que (**CTMA**).
- Les fréquences de vibration calculées sont en excellent accord avec les données expérimentales.

VIII. Conclusion

Nous avons synthétisé et caractérisé un nouveau composé organique-organique à base

de l'acide trimésique et la créatinine: le composé (CTMA). En résolvant la structure cristalline de ce complexe nous nous sommes familiarisés avec les méthodes de résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 (Triclinique). Sa structure présente un arrangement moléculaire intéressant dont la cohésion est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

En plus de la diffraction des RX sur monocristal la structure du (CTMA) a été aussi caractérisé par les techniques spectroscopiques (IR et Raman) qui ont mis en évidence l'existence de différents groupes fonctionnels et liaisons chimiques tels que NH₂, NH, CH₃, CH₂, C=O, C-N, COO⁻, C—OH, C—C, C—O, C=C et les liaisons hydrogènes de type N—H...O. qui présentent aussi des motifs de liaisons hydrogènes très différents, bien que le complexe présente des structures en couches. Nous avons également trouvé la même structure en couches dans la littérature cytosine et le trimésique ^[10].

Dans ce chapitre, nous avons de plus mené une étude comparative des propriétés géométrique du composé en effectuant un calcul théorique avec la méthode DFT / B3LYP / 6-311 + G (d, p). Il est à noter que la base B3LYP / 6-311 + G (d, p) décrit très bien les distances, les angles de liaisons et les angles de torsion au sein du composé, obtenus expérimentalement.

Les calculs DFT, reproduisent bien les propriétés vibrationnelles expérimentales. Les propriétés électroniques du (CTMA) ont été également discutées.

IX. Références.

- 1 Z. Marković, D. Badjuk, I. Gutman, J. Serb. Chem. Soc, 69 (2004) 877-882.
- 2 L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 45 (2012) 849-854.
- 3 M. C. Burla, R.Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L.Cascarano, C. Giacovazzo, M.Mallamo, G.Polidori & R.Spagna, J. Appl. Cryst. 49 (2012) 357-361.
- 4 G.M. Sheldrick, Acta Cryst. C71 (2015) 3-8.
- 5 A. L. Spek, Acta Cryst, D65 (2009) 148-155.
- 6 S. Pré, H Mendel, Acta Crystallogr. 8 (1955) 311-313.
- 7 L. J. Farrugia, J Appl Crystallogr, 30 (1997) 565.
- 8 R. Thomas, G. U. Kulkarni, Journal of Molecular Structure. 873 (2008) 160–167.
- 9 S. Jin, Y. Zhao, B. Liu, X. Jin, H. Zhang, X. Wen, H. Liu, L. Jin, D. Wang, J. Mol. Struct. 1099 (2015) 601-615.
- 10 C.B. Aaker}oy, M.E. Fasulo, J. Desper, Mol. Pharm. 4 (2007) 317-322.
- 11 M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J. Vreven, T. Kudin, K.N. Burant, J.C. Millam, J.M. Iyengar, S.S. Tomasi, J. Barone, V. Mennucci, B. Cossi, M. Scalmani, G. Rega, N. Petersson, G.A. Nakatsuji, H. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Klene, M. Li, X. Knox, J.E. Hratchian, H.P. Cross, J.B. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R.E. Yazyev, O. Austin, A.J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J.W. Ayala, P.Y. Morokuma, K. Voth, G.A. Salvador, P. Dannenberg, J.J. Zakrzewski, V.G. Dapprich, S. Daniels, A.D. Strain, M.C. Farkas, O. Malick, D.K. Rabuck, A.D. Raghavachari, K. Foresman, J.B. Ortiz, J.V. Cui, Q. Baboul, A.G. Clifford, S. Cioslowski, J. Stefanov, B.B. Liu, G. Liashenko, A. Piskorz, P. Komaromi, I. Martin, R.L. Fox, D.J. Keih, T. Al-Laham, M.A. Peng, C.Y. Nanayakkara, A. Challacombe, M. Gill, P.M.W. Johnson, B. Chen, W. Wong, M.W. Gonzalez, C. Pople, Gaussian 03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, (2003).

Chapitre V

Etude des interactions intermoléculaires par

par l'analyse de la surface de Hirshfeld

du composé (BCFF) et (CTMA)

I. Introduction.

Au sein d'un cristal, la surface d'Hirshfeld d'une molécule résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal suivant la distribution électronique des atomes considérés. L'analyse des surfaces d'Hirshfeld est une méthode développée récemment basée sur le calcul des surfaces moléculaires, elle est consacrée à l'étude des interactions intermoléculaires au sein des structures cristallines. Dans cette partie de thèse la description des variations structurales à l'échelle moléculaire et les interactions intermoléculaires ont été présentées et examinées selon une approche complémentaire basée sur l'analyse de la surface d'Hirshfeld autour de deux nouveaux composés (**BCFF**) et (**CTMA**), cette étude nous a permis de révéler des similitudes et des différences dans les structures cristallines grâce aux diagrammes des empreintes digitales 2D.

II. Etude des interactions intermoléculaires par l'analyse de la surface de Hirshfeld dans le composé (BCFF).

La surface de Hirshfeld du composé **Bis Creatininum fumarate acide fumarique** a été construite en utilisant la distance de contact normalisée (d_{norm}) dans l'intervalle de 0,5-1,5 Å. Elle est présentée en mode transparent pour permettre la double visualisation de la molécule. Cette analyse a été menée afin de déterminer toutes les interactions intermoléculaires présentes au sein du composé (**BCFF**) et d'identifier la nature des atomes qui participent à leur formation.

La (**Figure 1**) montre six (06) profondes taches circulaires rouges. L'intensité de la couleur exhibe l'intensité de l'interaction. Une rotation de 180° de la (**Figure 1 A**) indique les mêmes nuances de couleurs. Le rouge vif révèle les plus fortes, et donc, les plus courtes liaisons hydrogène de type N—H...O [N2—H3N...O5, N2—H2N...O3, N1—H1N...O4, N2—H3N...O5] et de type O—H...O [O1—H1...O3]. Les autres taches visibles sur la surface de Hirshfeld sont dues aux liaisons hydrogènes faibles de type C—H...O.

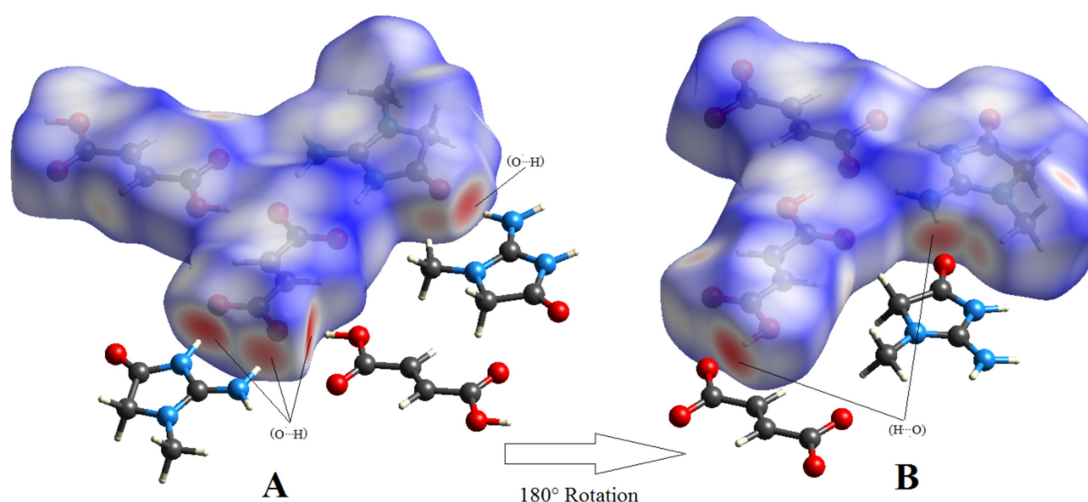


Figure 1: A) Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld autour du composé (BCFF) dans l'intervalle de 0,5-1,5 Å. B) Rotation de 180°.

Les molécules représentant l'environnement moléculaire entourant la Surface de Hirshfeld construite autour de l'unité asymétrique du composé (BCFF) sont représentées dans la (Figure 2). Cet environnement, visualisé avec le programme *CrystalExplorer*^[1], est construit principalement à partir des anions et des cations constitutifs du cristal. Ce mode de représentation (d_{norm}) résume les principales interactions intermoléculaires au sein du cristal en les attribuant aux taches rouges présentes sur la SH dont la position indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène

¹ S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer*, Version 3.1, University of Western Australia, Perth, (2012).

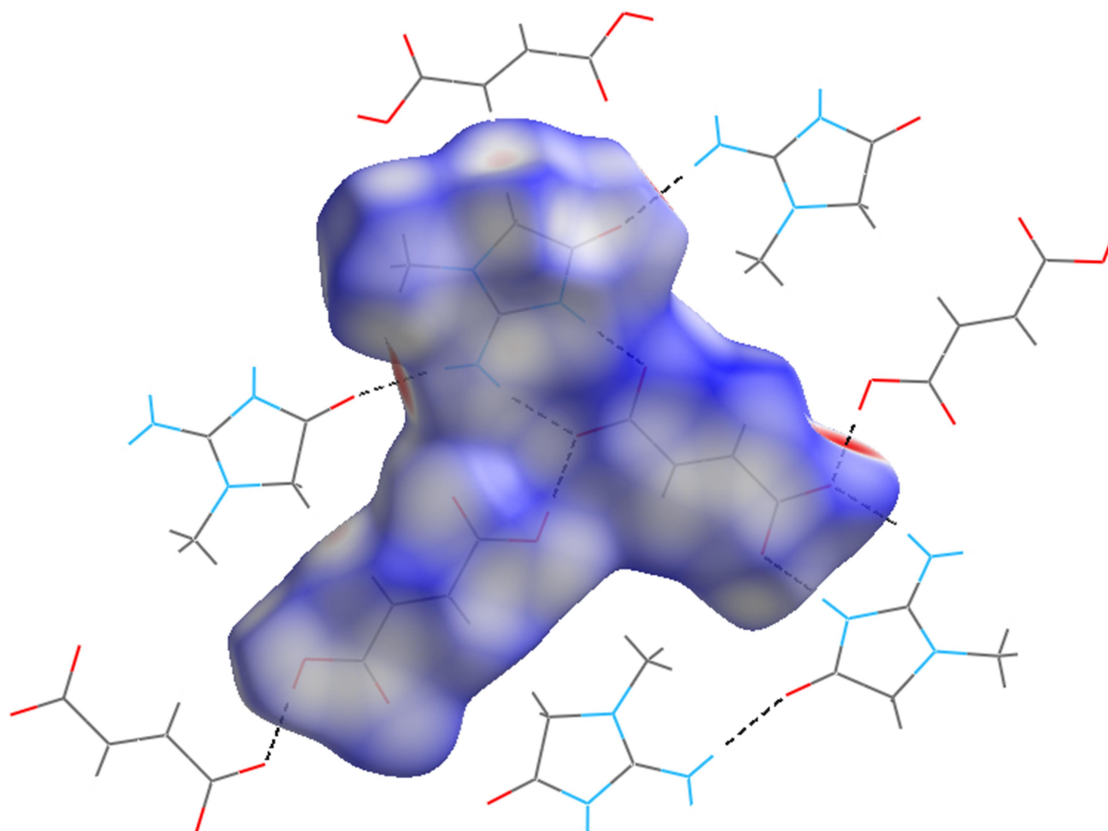


Figure 2: Entourage moléculaire de la Surface de Hirshfeld.

Afin d'analyser et de comparer la proportion et la nature des interactions des différentes entités du réseau cristallin, des cartes 2D « empreintes digitales » du composé (**BCFF**) ont été calculées et présentées. Les diagrammes d'empreinte digitale présentés dans la figure ?? incluent les contacts réciproques $X \cdots H / H \cdots X$ dans lesquels l'atome X est situé à l'intérieur (pour $X \cdots H / d_e < d_i$) ou à l'extérieur (pour $H \cdots X / d_e > d_i$) de la surface de Hirshfeld en tant qu'accepteur d'atome d'hydrogène.

La **Figure 3** illustre le *graphique 2D* issu de tous les contacts qui contribuent à la *SH* entourant le composé (**BCFF**)

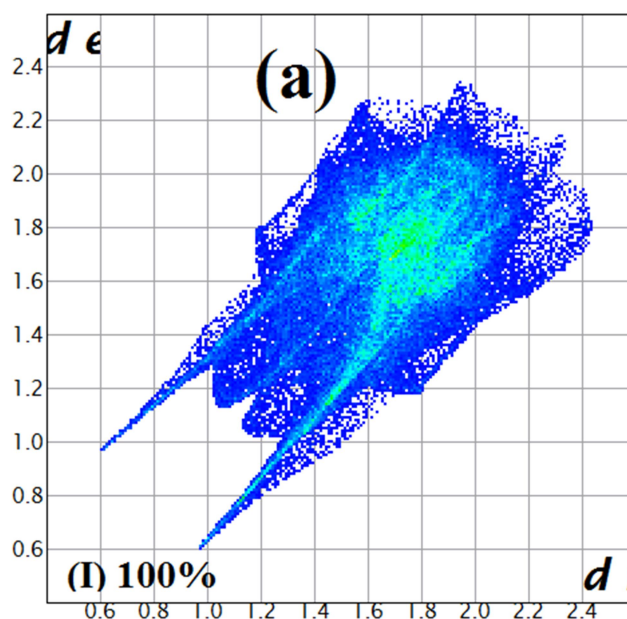


Figure 3: Empreintes digitales du composé (BCFF) montrant la totalité des contacts interatomiques.

La décomposition des empreintes digitales est produite en appliquant un filtre afin de permettre l'identification des différentes interactions de la *SH* autour de l'unité asymétrique. L'interaction en question apparaîtra en couleur sur l'empreinte 2D ainsi que sur la *Surface de Hirshfeld* 3D, et le reste est nuancé en gris (**Figure 4**).

Dans la (**figure 4b**), les contacts $O \cdots H/H \cdots O$ attribués aux interactions $N-H \cdots O$ et $O-H \cdots O$, apparaissent comme deux pics fins pointus et symétriques. Ils présentent une contribution importante avec un pourcentage de 44,4% à la totalité de la surface de Hirshfeld.

La présence de ces longues pointes qui sont caractéristiques des liaisons hydrogènes fortes et qui présentent les plus courts contacts à 1,58 Å, associée aux interactions anion-anion de type $O1-H1 \cdots O3$ (**Figure 4b**)

De plus, il existe d'autres interactions cation-cation de type $N2-H3N \cdots O5$ (et son réciproque $O5 \cdots N3H-N2$) ont une courte distance d'environ 1,85 Å (**Figure 4b**).

Les contacts $H \cdots H$ apparaissent au milieu du graphique bidimensionnelle. Ce sont les deuxièmes contributeurs les plus importants à la Surface de Hirshfeld après les contacts $H \cdots O/O \cdots H$, couvrant ainsi 30,0% (**Figure 4c**).

Ces contacts sont succédés par ceux de type H...H (30%), représentés avec un amas de point accumulés au niveau de la diagonale du graphique d_e / d_i . En outre, le contact H...H le plus court présent dans le composé (BCFF) est attribué à l'interaction C4—H4...H7—C7 (et son réciproque C7—H7...H4—C4); il est construit entre l'hydrogène H4 du cycle cationique et l'hydrogène H7 de la chaîne de l'acide fumarique, et il est observé à environ 2,18 Å.

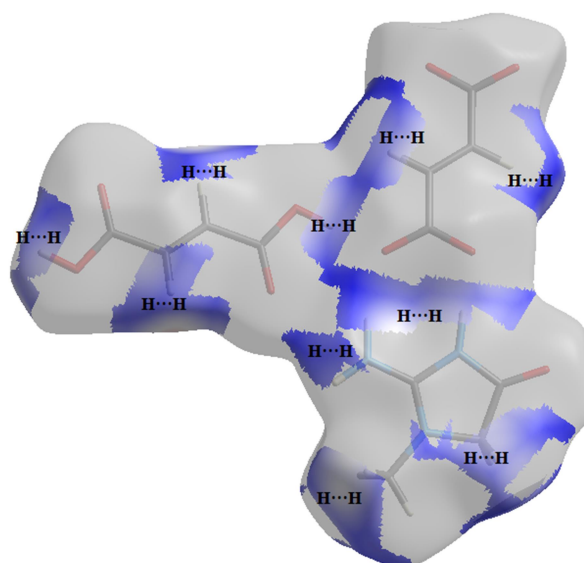
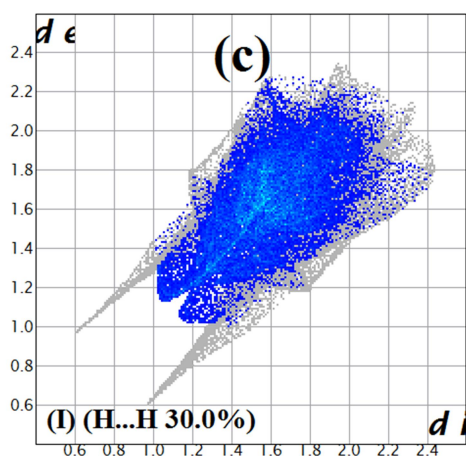
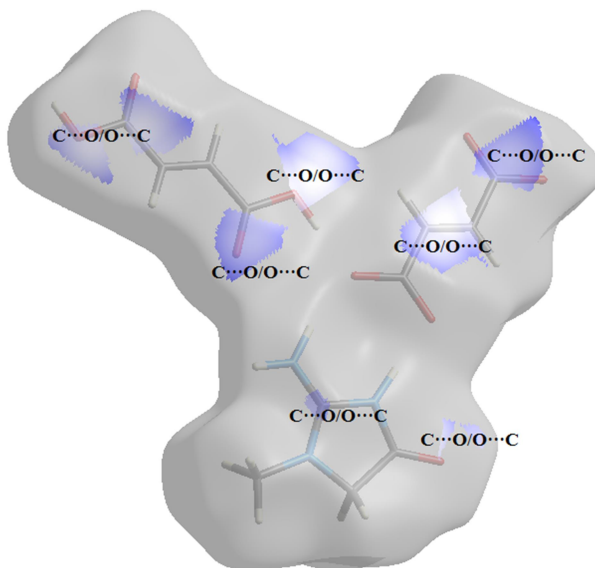
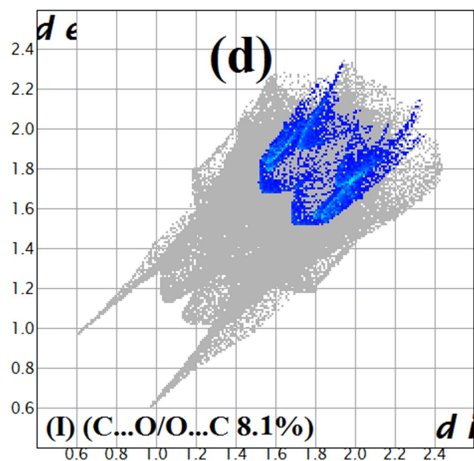
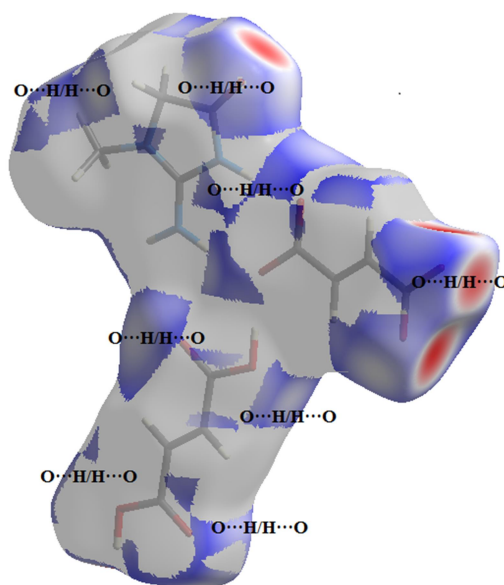
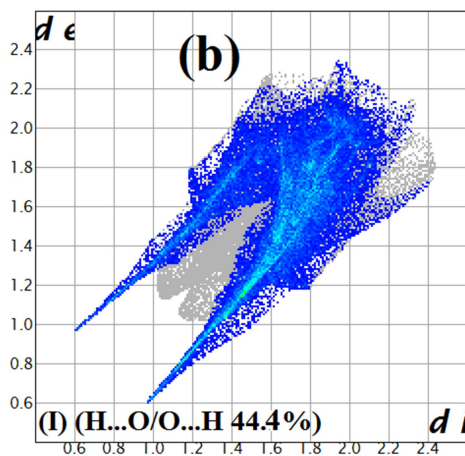
Les contacts C...O et O...C contribuent avec 8,1%, apparaissent comme une pointe symétrique en haut à gauche ($d_e > d_i$, O...C) et en bas à droite ($d_e < d_i$, C...O) (**Figure 4d**).

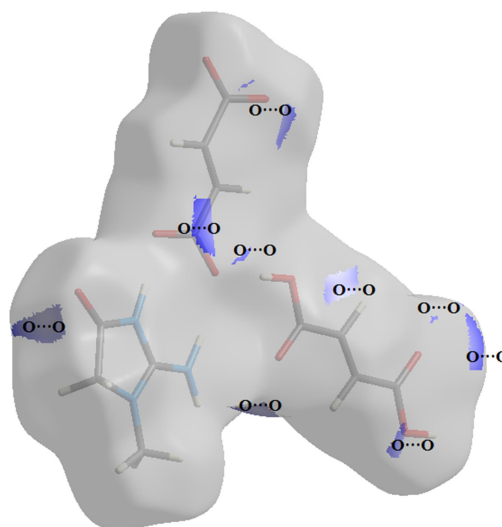
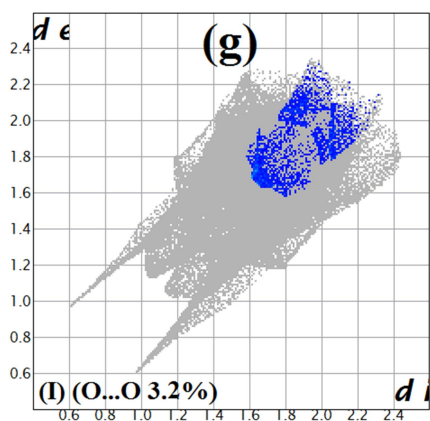
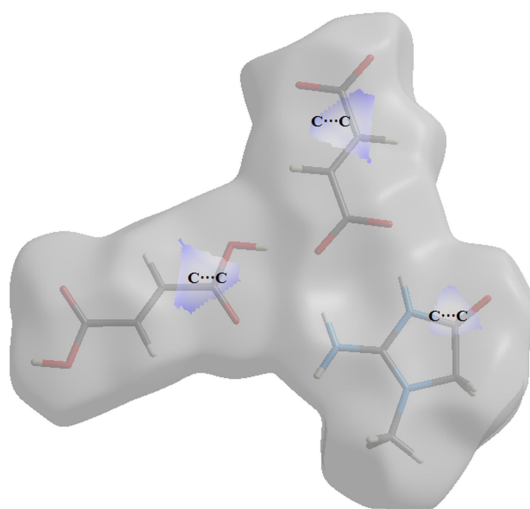
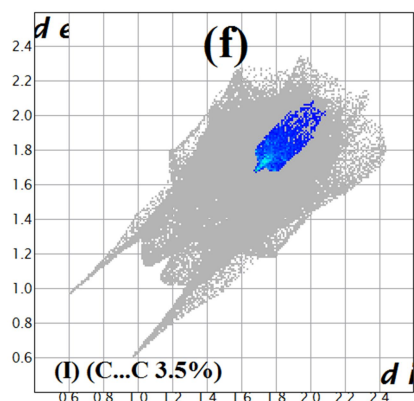
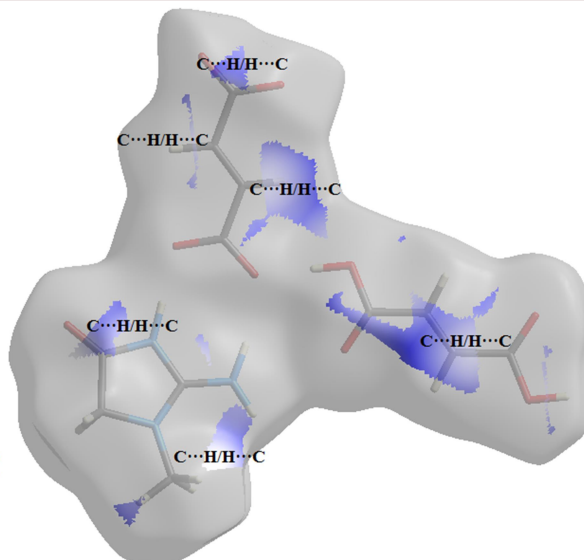
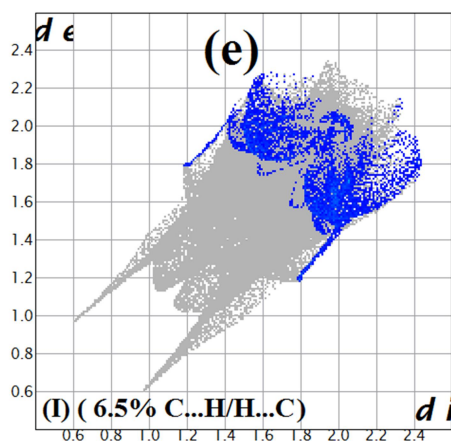
La décomposition des contacts C...H/H...C apparait sous forme de deux ailes symétriques situées de part et d'autre de la diagonale et contribuant avec 6.5% de la totalité de la surface de Hirshfeld avec les contacts les plus courts à environ 2,98 Å (**figure 4e**). Ces contacts résultent des liaisons hydrogène de type C3—H3A...C8 effectuées entre l'atome H3A du groupement méthyle du cation et l'atome C8 du groupement carboxylate de l'anion fumarate.

En plus des interactions citées ci-dessus, d'autres interactions de types C...C et N...H/H...N sont également observées. Les contacts C...C attribuées aux contacts C5...C2/C2...C5 apparaissent comme des cerfs-volants superposés au centre du graphique 2D avec des valeurs minimales de $d_i + d_e$ à 3,35 Å comme le montre la **figure 4f**

Les contacts N...H/H...N participent seulement avec 2,8% (**figure 7h**). Ils sont représentés sur l'empreinte 2D par deux pics provenant des contacts les plus courts avec des valeurs minimales de $d_i + d_e$ près de 3.24Å attribuées à la liaison hydrogène C3—H3A...N2 (et sa liaison réciproque N2...H3A—C3).

De plus, les contacts de type O...O, N...O/O...N and N...C/C...N ont une faible signification, car ils sont dérivés d'interactions moins importantes avec des petites contributions à la totalité des interactions intermoléculaires observées.





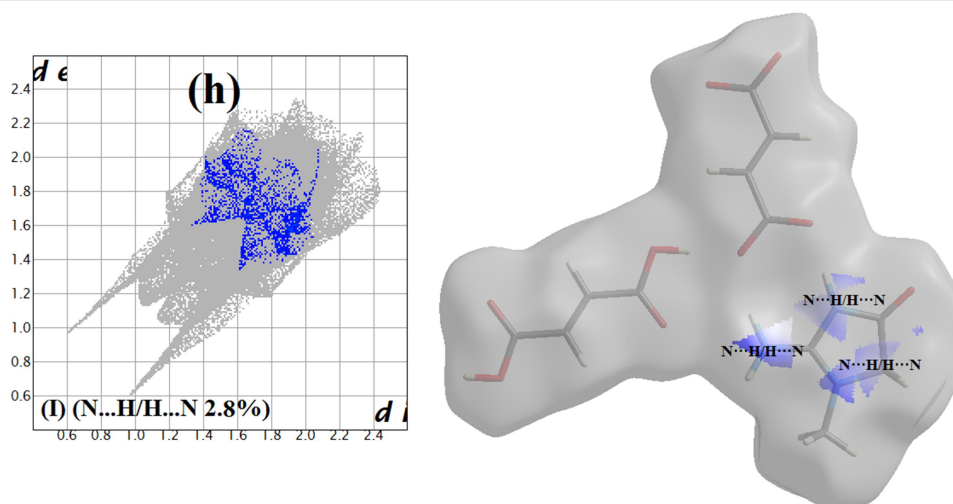


Figure 4: Empreintes digitales dévoilant les pourcentages des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la *SH* dans le composé (BCFF).

III. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités dans le composé (BCFF).

d_e étant la distance de la surface Hirshfeld vers le noyau le plus proche à l'extérieur de la surface, elle nous offre une image immédiate de la nature des contacts intermoléculaires dans le cristal à l'extérieur de la *SH*.

III.1. Autour des anions.

La (Figure 5) représente l'environnement moléculaire autour des anions fumarate avec la représentation *de* de la *SH*. Ce mode de représentation résume les principales interactions intermoléculaires à l'extérieur de la *SH*. La position des taches rouges présentes sur la *SH* indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène.

La nature des anions fumarate fait qu'ils soient prédominés principalement de contacts de type O—H...O et N—H...O.

La *SH*, (Figure ?? (a) et (b)) démontrent la présence de six (06) interactions cations-anions-acide fumarique, dont quatre (04) de type N—H...O, et deux (02) de type O—H...O, représentant l'environnement moléculaire autour de la *SH* englobant les anions du composé (BCFF)

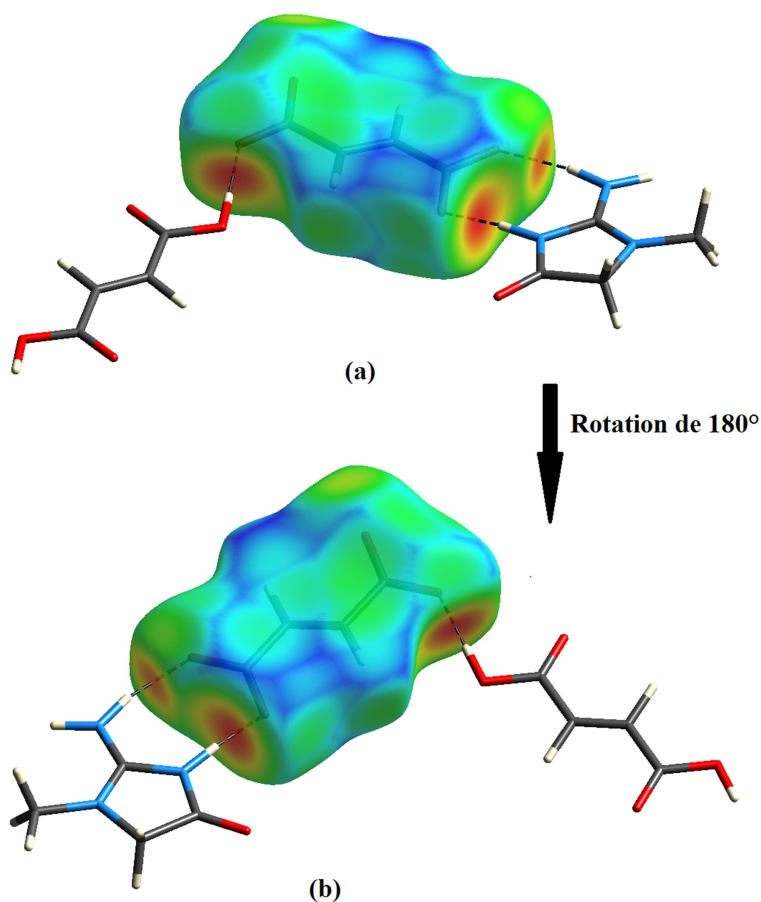


Figure 5: Mode de représentation d_e de la SH visualisant l'environnement anionique.

La (**Figure 6a**) illustre le *graphique 2D* issu de tous les contacts qui contribuent à la SH autour des entités anionique dans le composé (BCFF).

Le pic pointu inférieur (**Figure 6b**) désigne les contacts de type $O \cdots H/H \cdots O$ qui représentent plus que la moitié de la participation totale (63%) à la SH autour des anions. D'autres contacts de types $H \cdots H$ (17,6%) $O \cdots C/C \cdots O$ (8,3%), $C \cdots H/H \cdots C$ (5,1%) et $C \cdots C$ (3,7%).

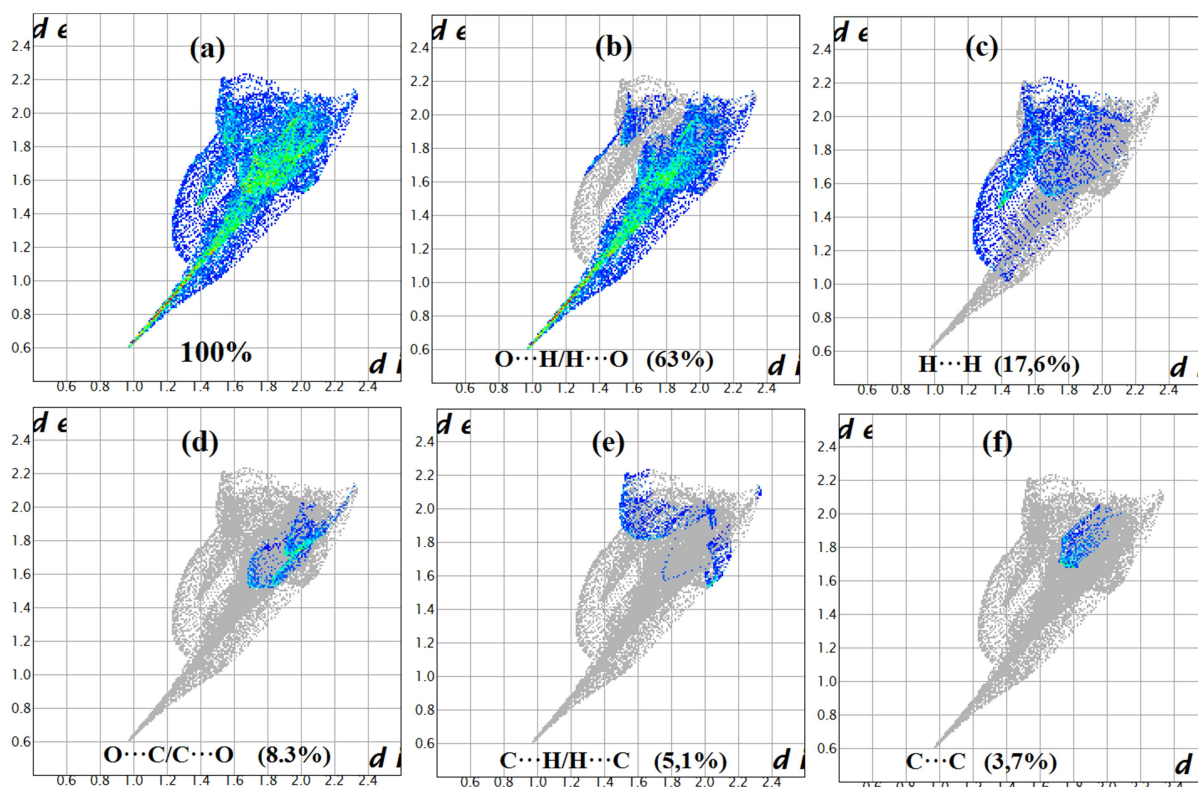


Figure 6: Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la *SH* entourant les anions fumarate.

III.2. Autour des cations.

La *SH* établie à partir de la fonction *de* autour des cations creatininium montre la présence de plusieurs contacts, d'autres plus existants que d'autres.

Les contacts les plus présents résultent de l'association des hydrogènes logés à l'intérieur de la *SH* et des hydrogènes situés à son extérieur.

On note la présence de régions jaunes et d'autres orange situées sur la surface de la représentation *de* qui sont issues de la proximité des différents atomes d'hydrogène et d'atomes d'oxygène délimitant la *SH* qui entoure les cations, en générant ainsi des contacts $O \cdots H/H \cdots H$ de type cation-cation et cation-anion dont la contribution est la plus dominante et qui atteint presque la moitié avec un pourcentage de 48,6%.

La (Figure 7) dévoilent aussi la présence de régions orange assignables aux interactions de type $H\cdots H$, $N\cdots H$ et $C\cdots H$ avec une contribution de 32,3%, 7% et 4,2% respectivement, des hydrogènes et des carbones des cycles cationiques situés de part et d'autre de la surface entourant les cations.

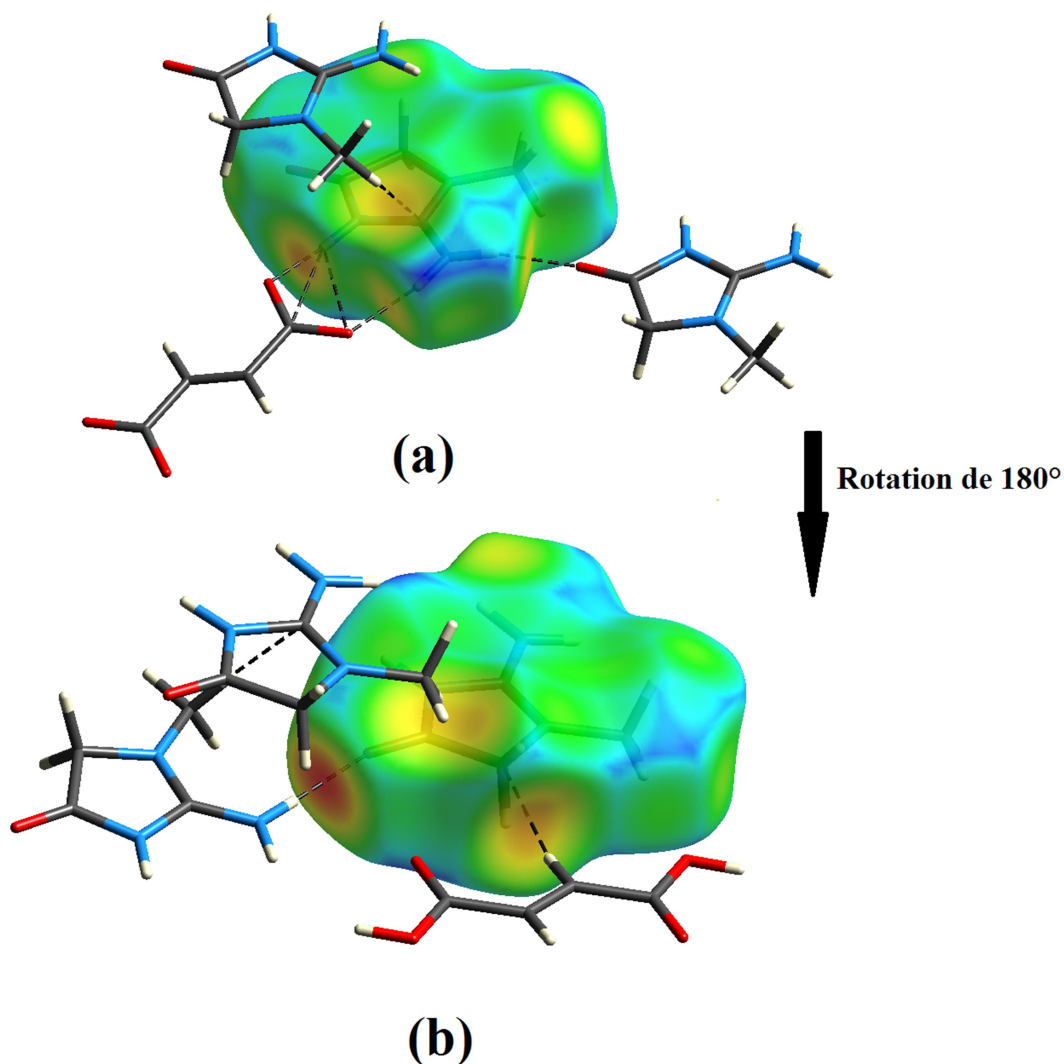


Figure 7: Construction du mode d_e de la SH autour du cation

La (Figure 8a) illustre le graphique 2D de l'ensemble des contacts contribuant à la surface *Hirshfeld* englobant le cation creatininium.

Les empreintes digitales présentées dans la (Figure 8) définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la SH totale dominée par les contacts $O\cdots H/H\cdots O$

suivie des contacts de type $H\cdots H$, $N\cdots H/H\cdots N$, $H\cdots C/C\cdots$, $N\cdots O/O\cdots N$, $C\cdots C$, $O\cdots C/C\cdots O$ et $N\cdots C/C\cdots N$.

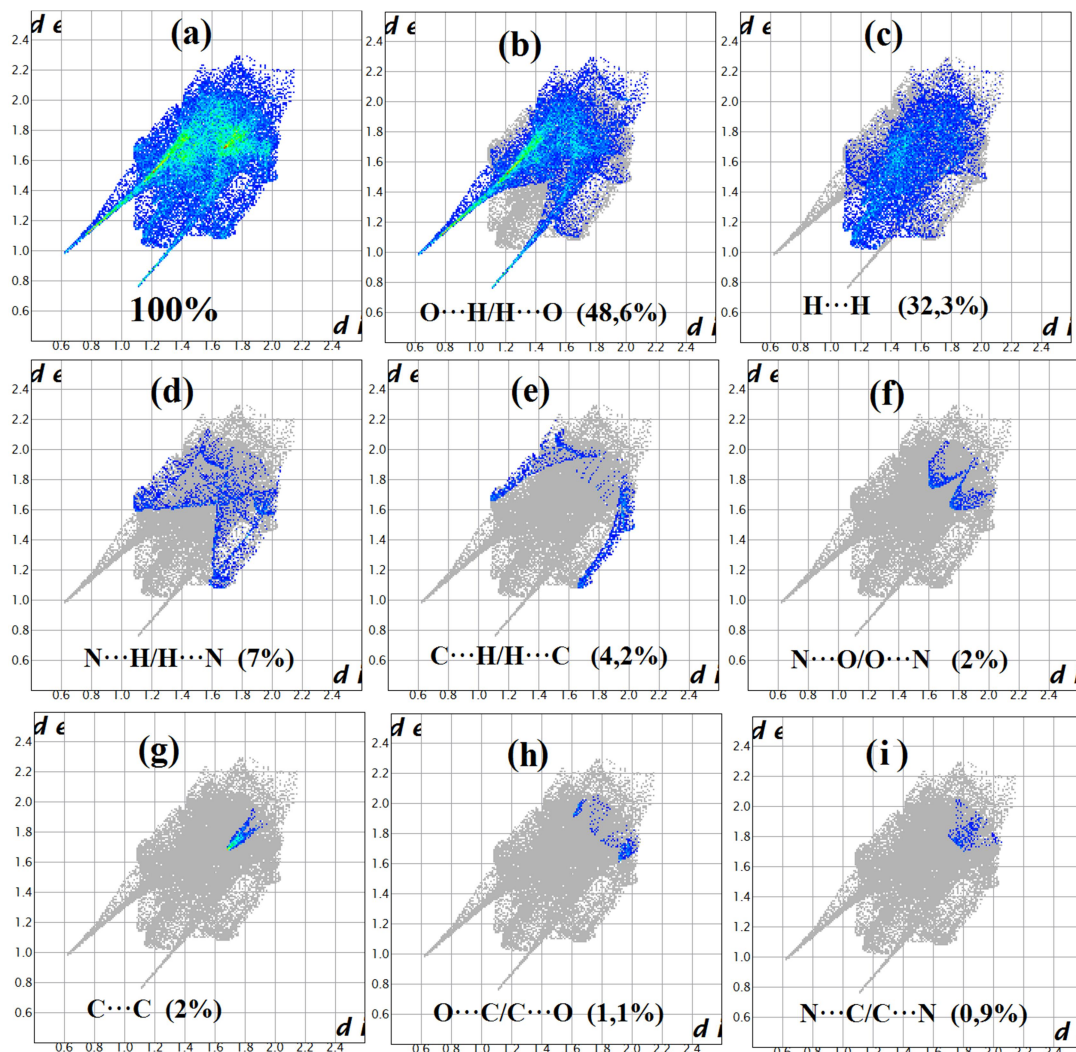


Figure 8: Empreintes digitales représentant les points (d_i , d_e) découlant des différents contacts intermoléculaires.

IV. Etude des interactions intermoléculaires par l'analyse de la surface de Hirshfeld dans le composé (CTMA).

L'analyse de la *SH* autour du composé organique (CTMA) a été menée afin de déterminer toutes les interactions intermoléculaires présentes au sein de la structure cristalline du composé (CTMA) et déterminer les atomes impliqués dans leurs formations. Les deux images de la figure 9, ont permis d'observer deux cations (2), quatre anions (4) et une

molécule d'eau (1) environnants l'unité asymétrique. En effet la différence de taille des taches rouges implique l'existence de contacts interatomiques d'autres moins prononcés que d'autres. La couleur rouge présente la région où la distance entre deux atomes intermoléculaire est plus courte que la somme de leurs rayons de Van Der Waals, les contacts plus longs seront désignés en bleus et les contacts autour de la somme de leurs rayons de vdw seront blancs. L'intensité de la couleur indique l'intensité de l'interaction.

Une surface moléculaire définit la forme d'une molécule. *La surface de Hirshfeld* définit la forme de la molécule en fonction de son environnement cristallin.

L'analyse de la *Surface de Hirshfeld* se veut une interprétation qualitative et quantitative des interactions non covalentes ayant lieu dans la structure cristalline du composé. Ce type d'analyse permet de dresser une carte tridimensionnelle relativement exacte des contacts reliant les cations organiques et les anions inorganiques.

Dans la (**Figure 9**), les taches rouges sont issues de contacts rapprochés entre les molécules situées sous la surface et celles situées à son extérieur et pouvant être attribuées à des contacts intermoléculaires. Ces taches indiquent des positions de donneurs et/ou d'accepteurs d'hydrogène. Elles rassemblent les principales interactions ayant lieu entre les différentes entités organiques et inorganiques dans le cristal. La représentation d_{norm} de la *SH* construite autour du composé (**CTMA**) a mis en évidence huit (08) taches rouge sur la surface, dont cinq sont visualisées sur la figure **A** et trois sur la figure **B**. Ces taches représentent des interactions de type N—H...O [N2—H1N...O1W] et de type O—H...O [O7—H7...O5, O1W—H2W...O4 et O3—H3...O1]. Il y a aussi d'autres taches visibles sur la surface qui correspondent aux liaisons hydrogène plus faible de type C—H...O.

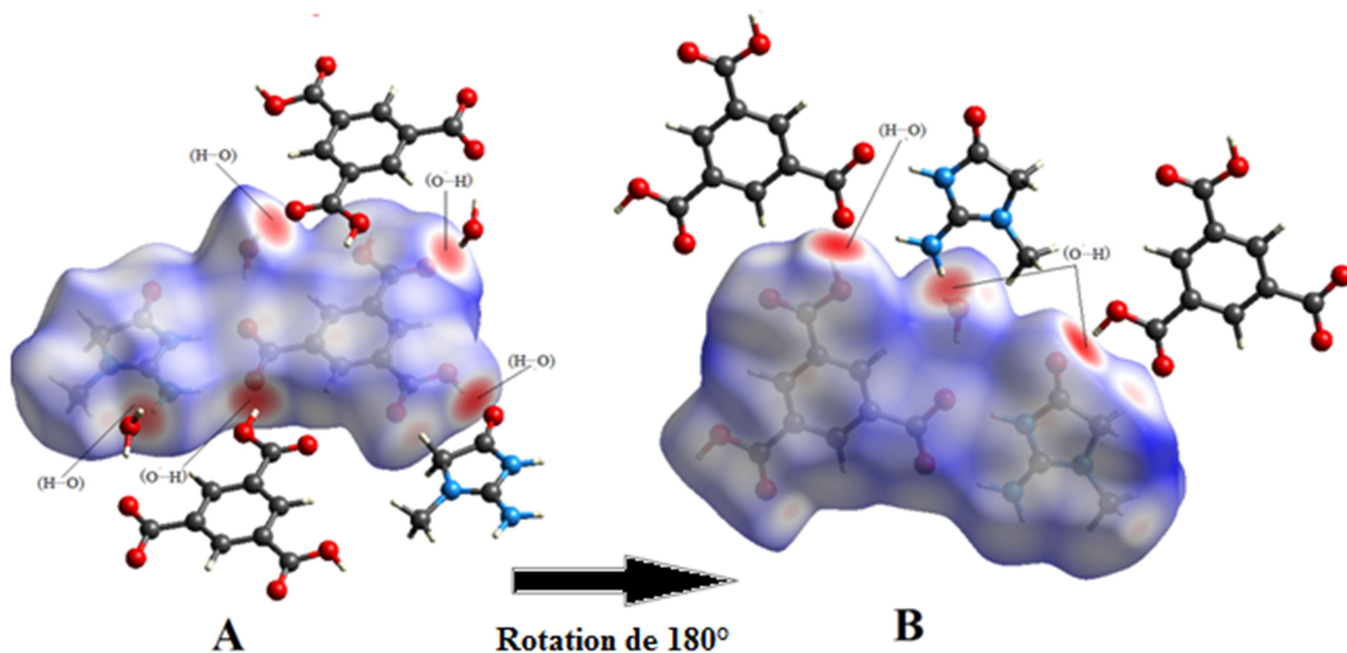


Figure 9: A) Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld du composé (CTMA) dans l'intervalle de 0,5-1,5 Å avec attribution des interactions interatomiques les plus pertinentes.

B) Rotation de 180°.

L'analyse de la *surface Hirshfeld* entourant le composé (CTMA) permet de mettre en évidence les contacts ayant lieu entre les molécules de l'unité asymétrique situées sous la surface et les molécules avoisinantes ainsi qu'entre les différentes entités anioniques et/ou cationiques avec leurs environnements moléculaires séparément. Les molécules représentant l'environnement moléculaire entourant la *SH* construite autour des entités anioniques et cationiques du cristal (CTMA) sont montrées dans la (Figure 10). En outre, cette figure permet aussi de mettre en évidence l'existence de différents types de contacts anions-anions, cations-anions, anions-molécules d'eau et cations-molécules d'eau ayant lieu entre les atomes d'oxygène, d'azote ou de carbone et certains atomes d'hydrogène.

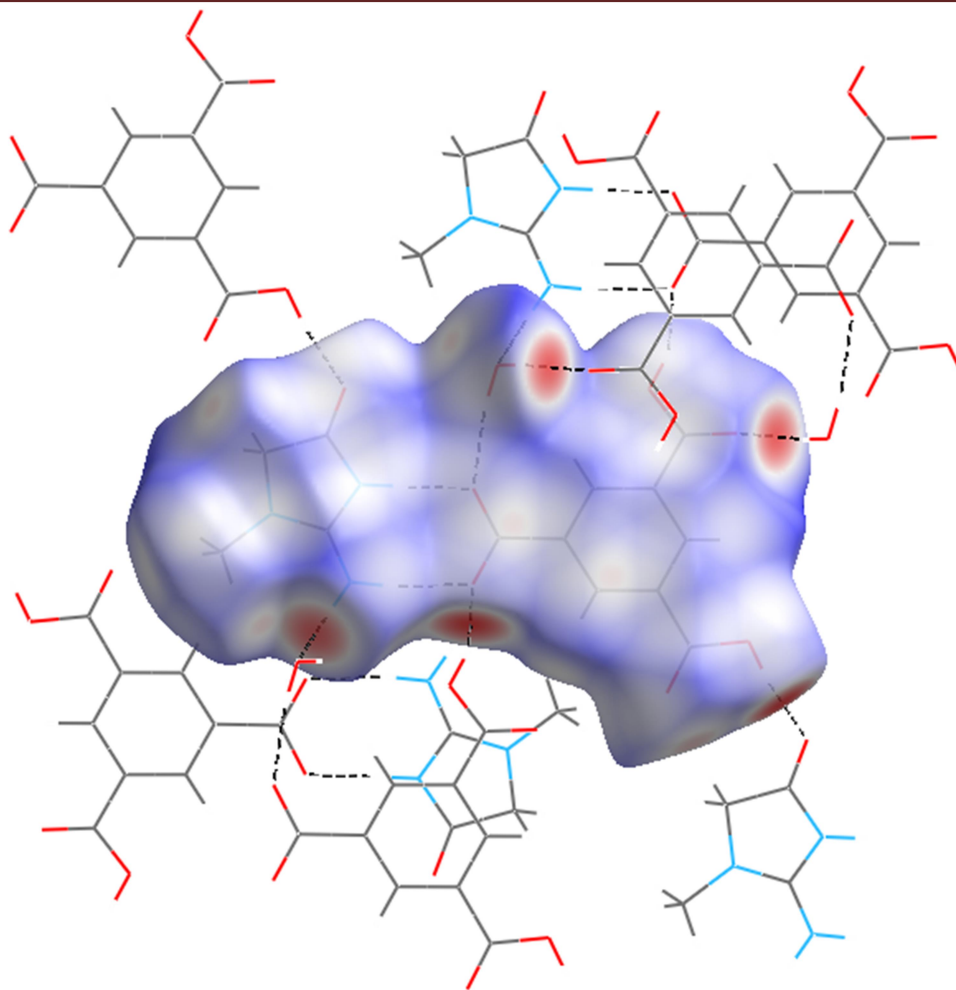


Figure 10: Environnement moléculaire de la SH englobant le composé (CTMA).

La **figure 11** représente les *Surface de Hirshfeld* autour du composé (CTMA) illustrant les faibles interactions intermoléculaires. En effet, la différence de taille et la différence de couleur des taches rouges implique l'existence de contacts interatomiques moins prononcés que ceux observés dans la (**Figure 9**)

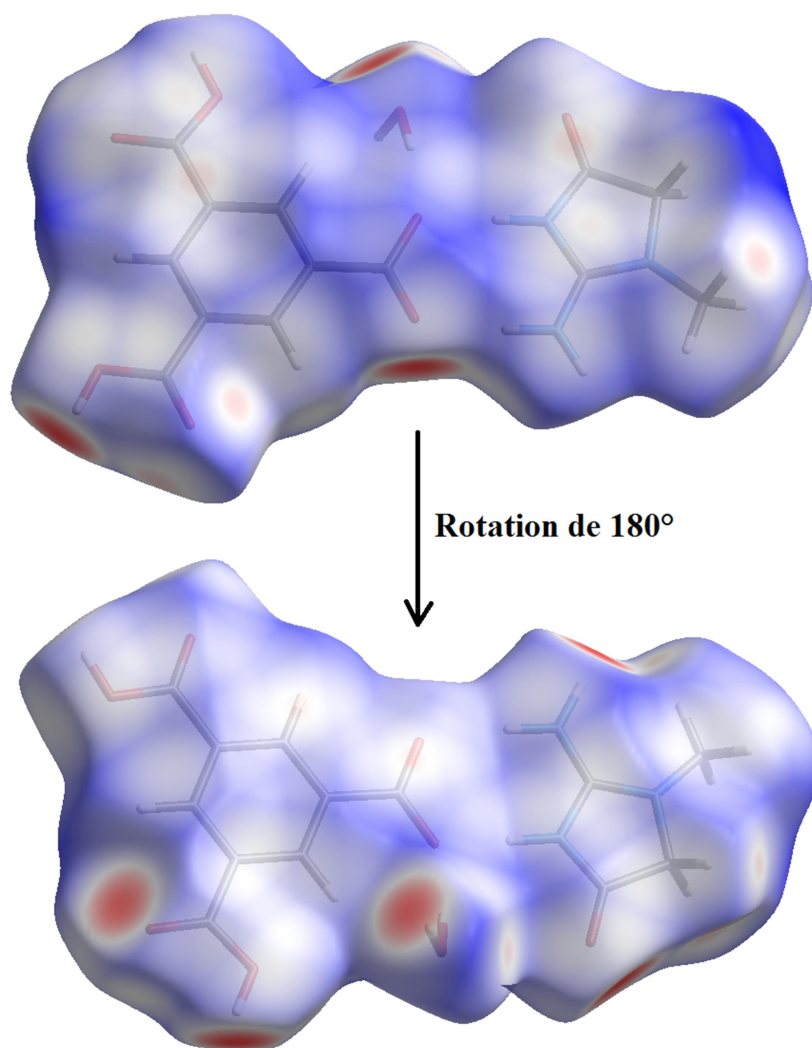


Figure 11: Surface de Hirshfeld illustrant les faibles interactions intermoléculaires.

L'empreinte 2D des surfaces d'Hirshfeld constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples (d_i , d_e) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements. Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions moléculaires dans le cristal.

La (Figure 12) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la SH entourant le composé (CTMA). À chaque point de la surface d'Hirshfeld est associée une valeur de d_i et d_e . Un graphique à deux dimensions est obtenu en rapportant tous les points correspondant à une paire unique (d_i , d_e). La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique. Par défaut, les points sont de couleur

bleue. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ceux-ci. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse. Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes [ref la thèse de Raymond]. Ce dernier point est représenté dans les Figures 13 b-h, celles-ci rassemblent les *empreintes digitales* résultants de la distribution des couples (d_i , d_e) et représentant la participation des éventuels contacts à la structure cristalline.

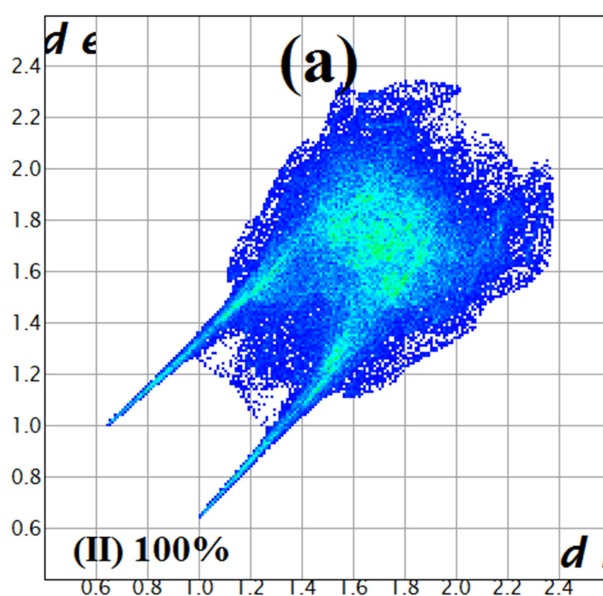


Figure 12: Empreintes digitales du composé (CTMA) montrant la totalité des contacts interatomiques.

La (Figure 13) illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale de *Hirshfeld*. Le pourcentage des interactions de type $O\cdots H/H\cdots O$ est le plus élevé avec un apport de 44,3%, suivis des contacts de type $H\cdots H$ qui participent avec 25,4% et $C\cdots H/H\cdots C$ avec 12%, d'autres contributions sont citées dans l'ordre décroissant: $C\cdots O/O\cdots C$ (8,3%), $N\cdots H/H\cdots N$ (3%), $C\cdots C$ (2,8%) et $O\cdots O$ (1,6%)

IV.1. Contacts de type O···H/H···O.

Représentant presque la moitié de la totalité des contacts intermoléculaires (44,3%) présents dans la structure cristalline de (CTMA), les plus proches contacts O···H/H···O, situés à l'extrémité de la zone de points en forme de griffes symétriques, sont à *ca* 1.64 Å (**Figure 13b**). La griffe supérieure du graphique est attribuée aux donneurs d'hydrogène, tandis que la griffe inférieure correspond aux accepteurs d'hydrogène.

IV.2. Contacts de type H···H.

Ce type de contact contribue à la surface totale autour de la molécule (CTMA) avec un pourcentage de 25,4% (**Figure 13c**) de l'ensemble des interactions intermoléculaires entourant la molécule. Ces contacts sont reflétés au milieu du diagramme 2D comme des points dispersés. De plus, le diagramme des empreintes digitales du composé (CTMA) indique la présence des plus courts contacts H···H à environ 2,25Å attribués aux interactions de type O3—H3···H2N—N2 (résultant de l'hydrogène du groupe carboxyle et de l'hydrogène du groupe amino) et son interaction réciproque N2—H2N···H3—O3 apparaissant dans les empreintes 2D à environ $d_i = 1.25$ Å, $d_e = 0.98$ Å et $d_i = 0.98$ Å, $d_e = 1.28$ Å, respectivement

IV.3. Contacts de type C···H/H···C.

La (**Figure 13d**) illustre le *graphique 2D* de tous les contacts C···H/H···C contribuant à la surface totale autour du composé (CTMA) et représentant environ 12% de la totalité des contacts interatomiques au sein de sa structure cristalline. Ces contacts apparaissent dans les cartes d'empreintes digitales sous la forme de deux ailes symétriques situés de part et d'autre de la diagonale avec les contacts les plus courts à environ 3.16 Å. Ces contacts résultent des interactions de type C5···H7/H7···C5 établi entre l'atome C5 du cycle de la créatinine et l'atome H7 du groupe carboxyle.

IV.4. Contacts de type C···O/O···C.

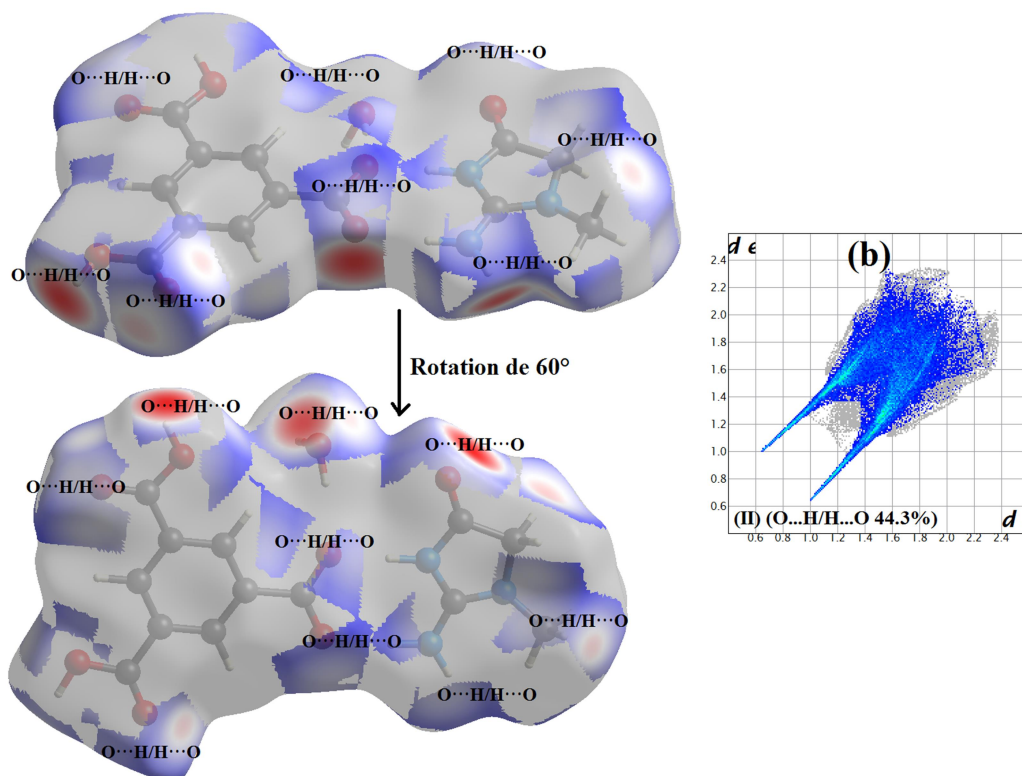
Les contacts C···O et O···C contribuent avec 8,3%, apparaissent comme une pointe symétrique en haut à gauche ($d_e > d_i$, O···C) et en bas à droite ($d_e < d_i$, C···O) (**Figure 13e**).

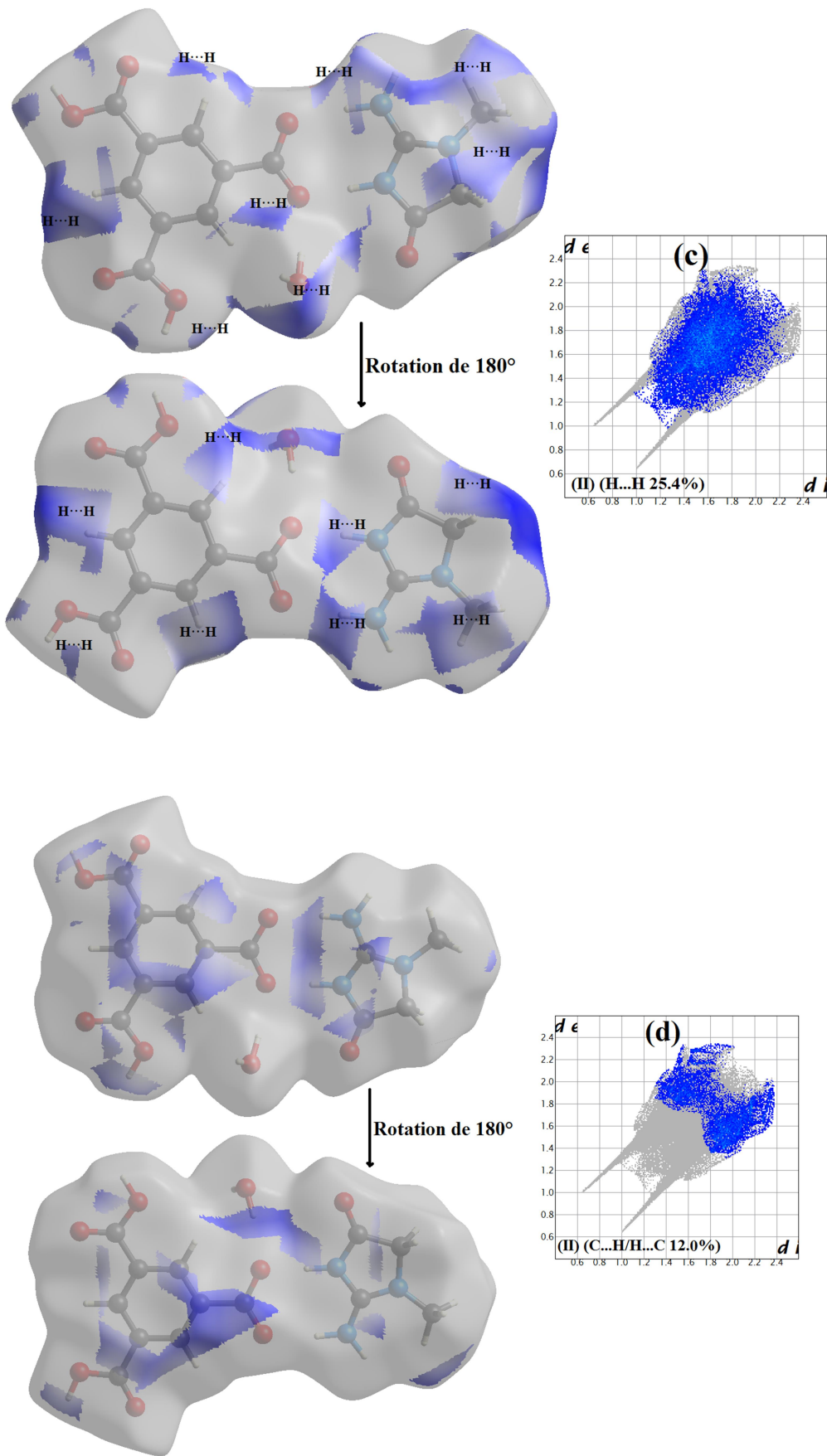
IV.5. Contacts de type N···H/H···N.

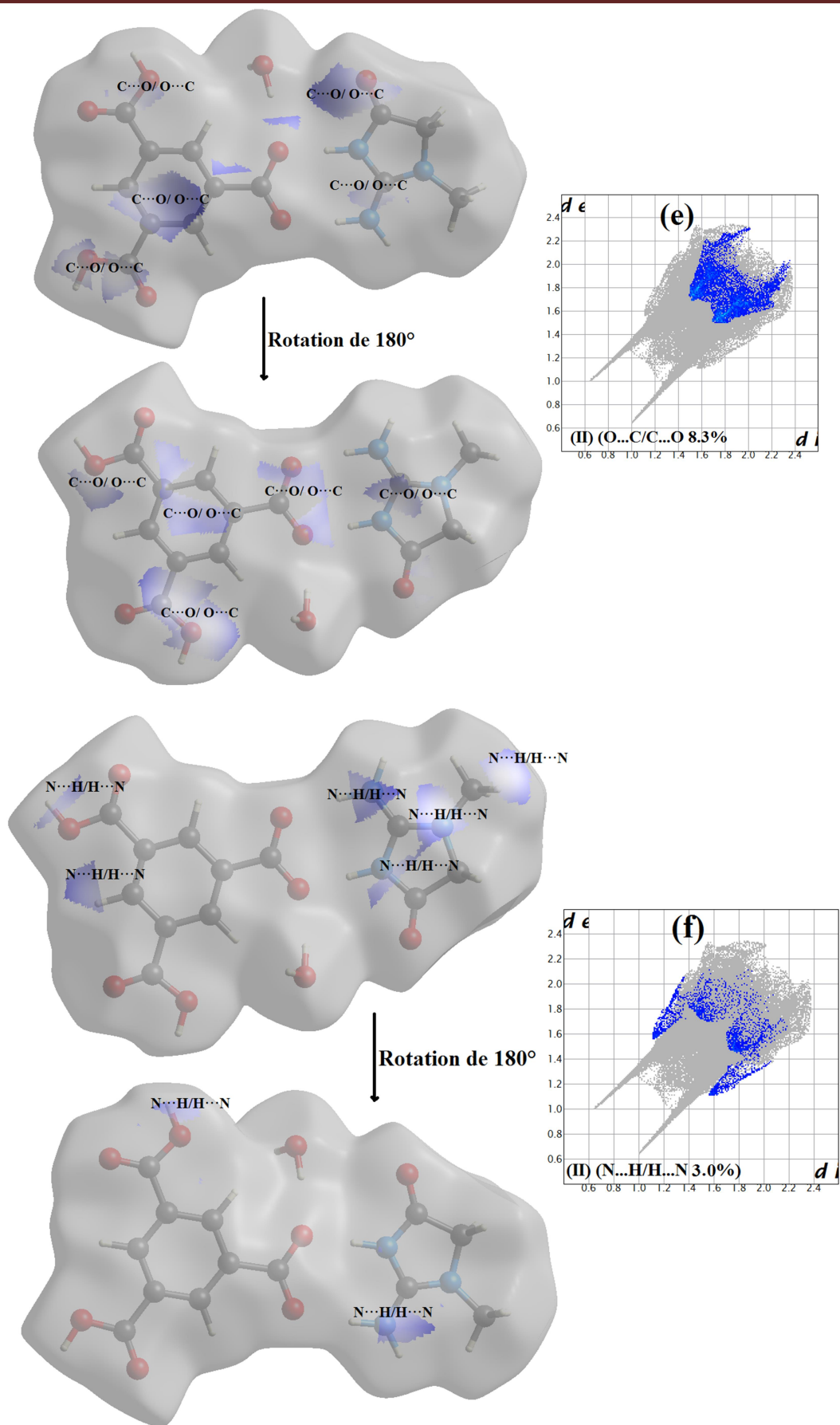
Le graphique 2D de la (Figure 13f) illustre les distances des contacts N···H/H···N représentant 3% de la surface Hirshfeld totale entourant le composé (CTMA). Ils sont représentés sur l'empreinte 2D par deux pics provenant des contacts les plus courts avec des valeurs minimales de $d_i + d_e$ près de 2,68 Å attribuées à la liaison hydrogène C3—H2C···N3 (et sa liaison réciproque N3···H2C—C3).

IV.6. Contacts de type C···C et O···O.

Les (Figures 13g et h) exhibent deux graphiques répertoriant les contacts entre les atomes de carbone (les atomes d'oxygène) situés de part et d'autre de la surface. La distribution des points issus de la relation entre (d_i et d_e) et résultant des contacts C···C et O···O représente 2,8% et 1,6% respectivement.







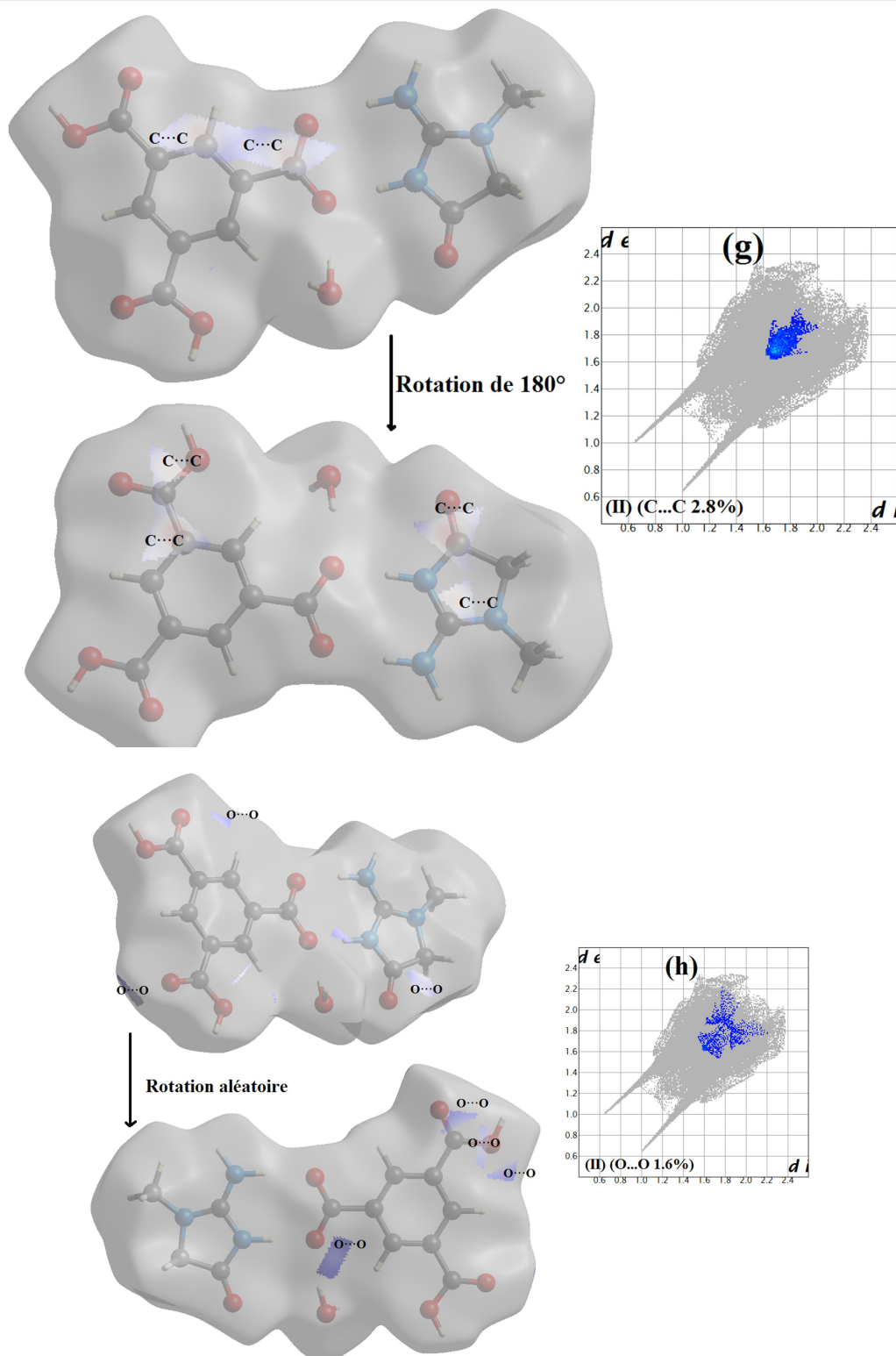


Figure 13: Empreintes digitales dévoilant les pourcentages des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la SH dans le composé (CTMA).

V. Représentation d_e et d_i de la SH autour des différentes entités dans le composé (CTMA).

V.1. Autour des anions.

Le terme d_e correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'*extérieur* de cette surface. Quant au terme d_i correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'*intérieur* de la surface. Lorsque le d_e est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations sur la nature des contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions ayant lieu dans la structure.

Un gradient de couleur est employé afin d'illustrer la relation qui existe entre les atomes des molécules extérieures à cette surface. Le gradient va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune à la manière de la distribution des couleurs dans la lumière visible (**Figure 14**).

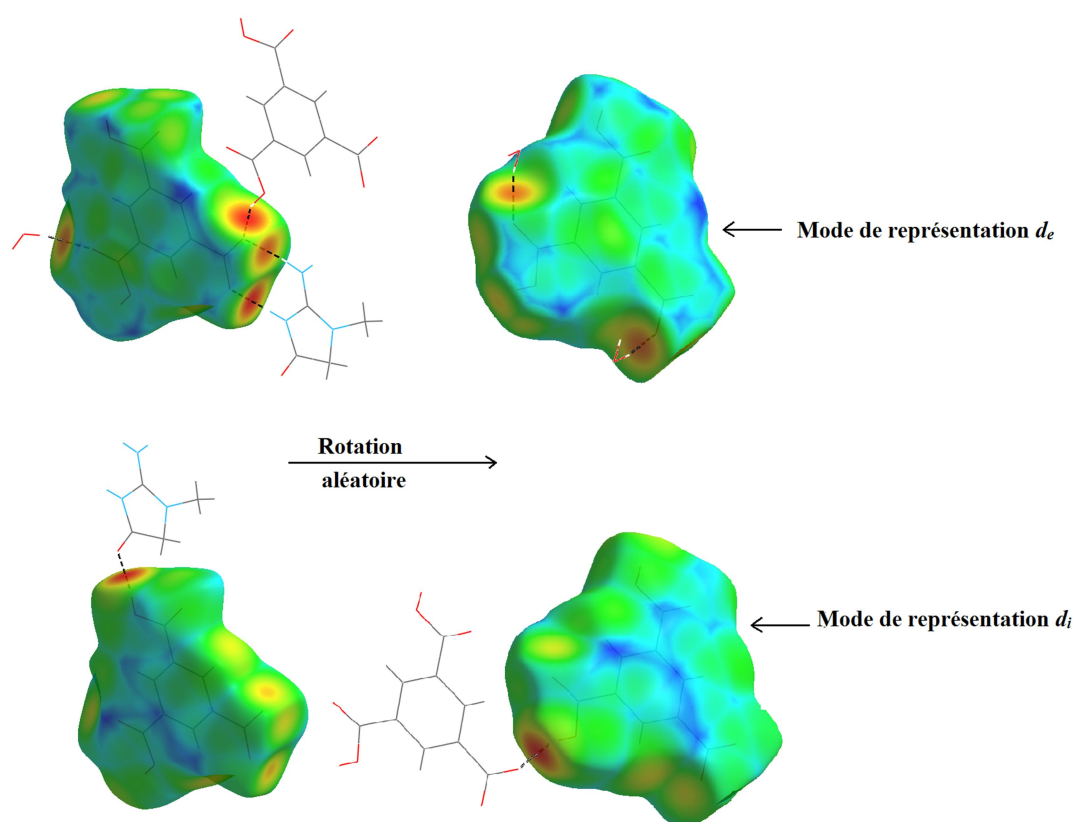


Figure 14: Mode de représentation d_e et d_i de la SH visualisant l'environnement de l'anion.

La construction du mode de représentation *de* (**Figure 15**) a permis de noter l'existence de cinq (05) taches rouges sur la *surface d'Hirshfeld* englobant l'anion. L'intensité de la couleur et la taille de ces taches varient suivant la nature et la force des contacts en question.

Trois (03) de ces taches correspondent à trois interactions de type O—H···O issues des oxygène O1, O2 et O4 de l'anion abritant l'intérieur de la surface et des hydrogène H3, H1W et H2W appartenant à deux molécules d'eau et à un autre anion situés à l'extérieur de la *SH*. Deux (02) autres interactions de type N—H···O correspondent aux taches rouge et sont issues des oxygène O1 et O2 de l'anion se logeant à l'intérieur de la *SH* et des hydrogène H2N et H1N d'un cation creatininium se trouvant à l'extérieur de la *SH*.

La nature des anions fait qu'ils soient dominés principalement de contacts O···H de type anion-cation, anion-anion et anion-molécule d'eau dont la contribution est de 47,6% mettant en évidence la relation entre les oxygènes logés à l'intérieur de la *surface de Hirshfeld* et les hydrogène situés à l'extérieur de celle-ci. La couleur verte centrée au niveau de l'empreinte digitale met en évidence la densité des interactions O···H/H···O en cette zone.

La (**Figure 15c**) exhibe le graphique 2D qui met en évidence des contacts entre les atomes d'hydrogène situés des deux côtés de la *SH* englobant l'anion et qui contribuent avec un pourcentage de 18,8%.

Le graphique 2D (**Figure 15d**) montre les paires (d_i , d_e) relatives aux contacts résultant des atomes d'hydrogène et de carbone situés des deux côtés de la *SH* englobant l'anion qui représente environ 14% de l'ensemble des interactions intermoléculaires autour de l'entité anionique.

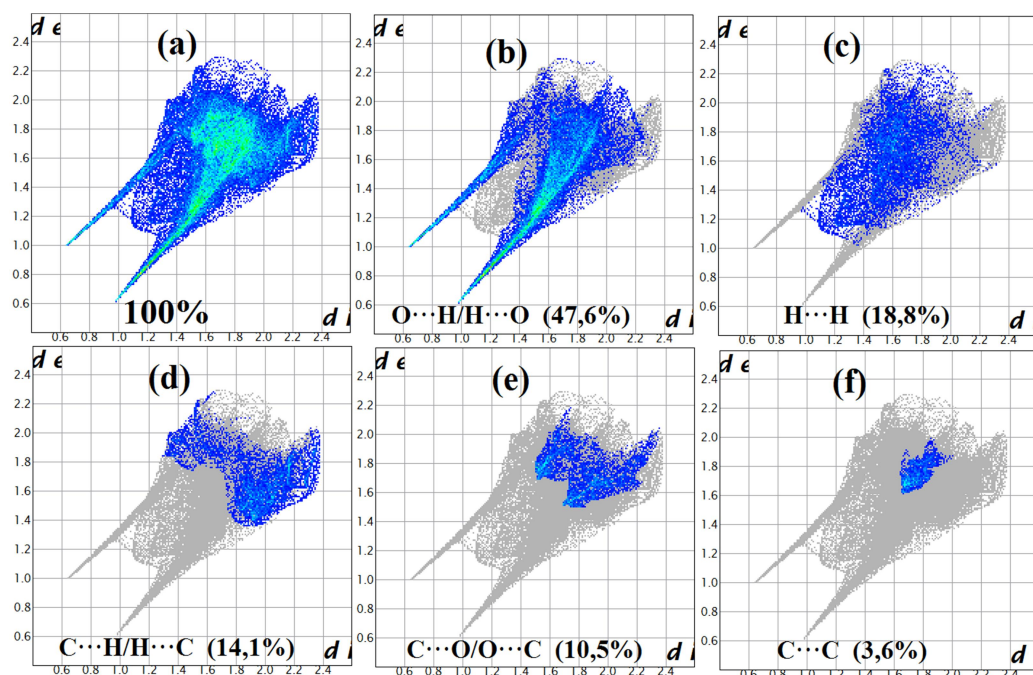


Figure 15: Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la *SH* entourant les anions.

V.2. Autour des cations.

La *SH* établie à partir de la fonction d_e autour des cations montre la présence d'une seule tache orange/rouge, on note aussi la présence d'autres contacts moins existants. Cette interaction est due s aux interactions de type O—H...O entre le cation creatininium à l'intérieur de la surface et les anions à l'extérieur de *SH*.

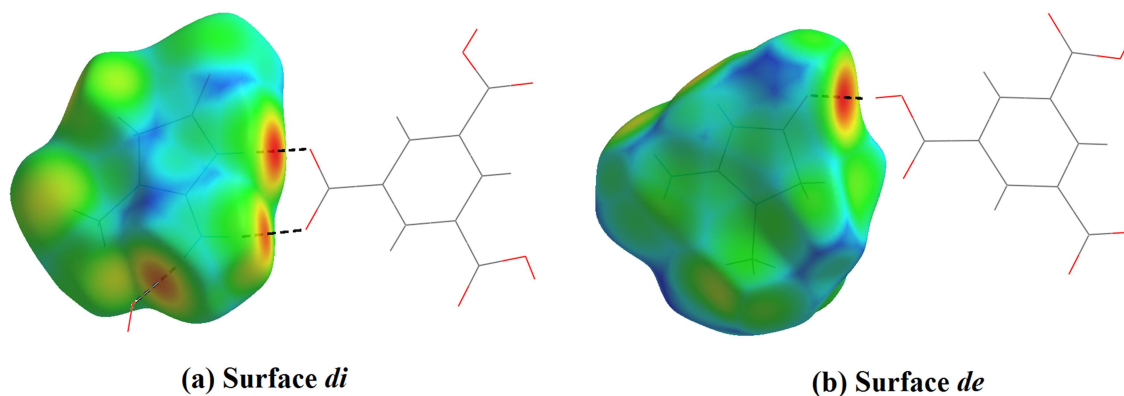


Figure16: Mode de représentation d_e et d_i de la *SH* visualisant l'environnement du cation.

La (Figure 17a) illustre le graphique 2D de l'ensemble des contacts contribuant à la surface Hirshfeld englobant le cation.

Les empreintes digitales présentées dans la (Figure 17) définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la *SH* totale dominée par les contacts O...H/H...O résultant de l'union des hydrogènes et des oxygènes situés à l'intérieur de la *SH* et situés à son extérieur avec une contribution de 48,1%, suivie des contacts H...H et H...C/C...H, avec un taux de participation de 31,3% et 5,8%, respectivement.

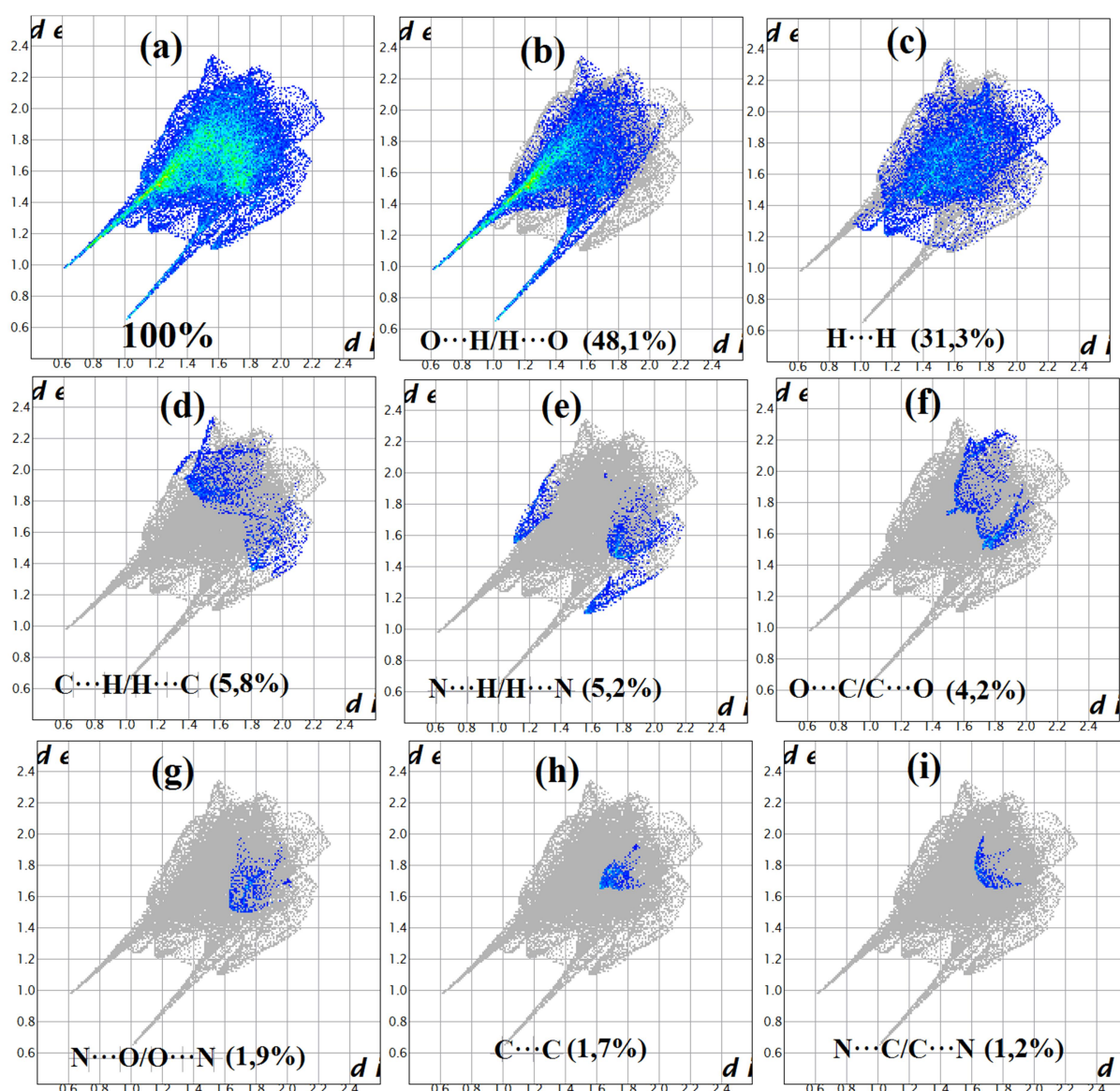
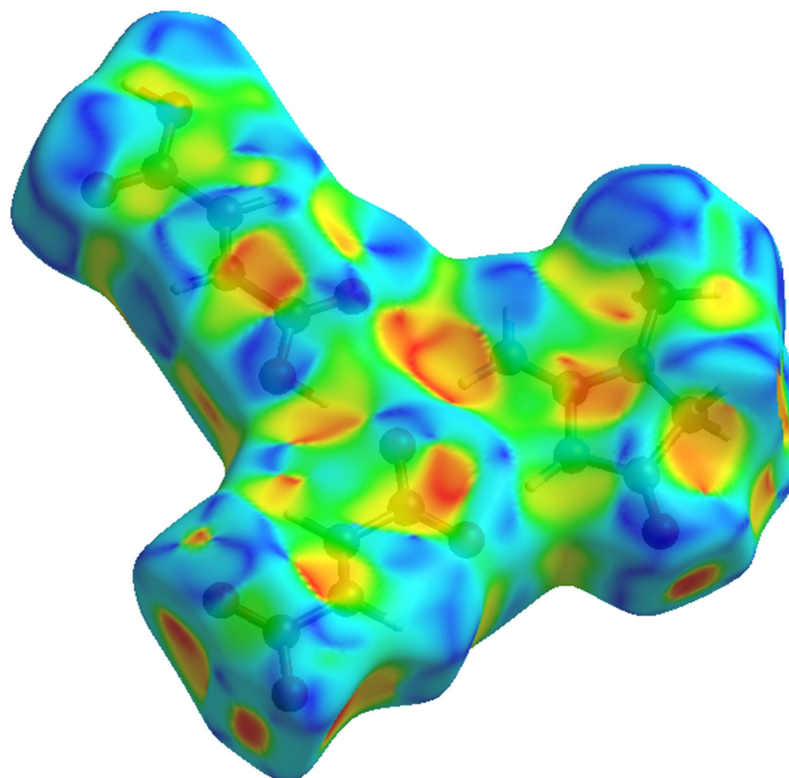


Figure 17: Diagramme 2D représentant les points (d_i , d_e) des contacts interatomiques contribuant à la surface Hirshfeld englobant les cations dans le composé (CTMA).

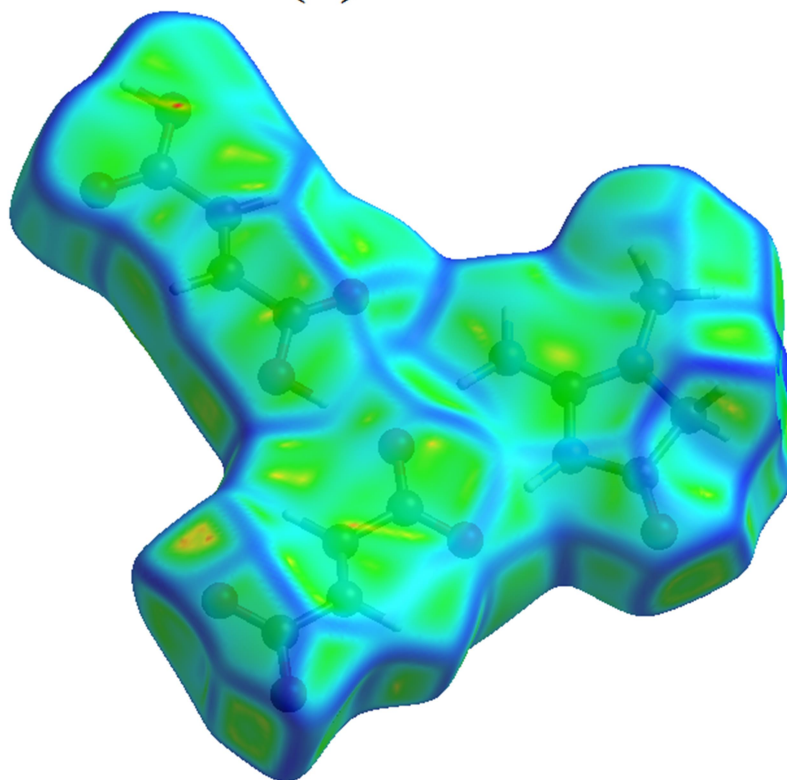
VI. Représentation des surfaces «*Shape Index*» et «*Curvedness*» autour des composés (BCFF) et (CTMA).

Shape Index (Figure 18a et Figure 19a) : Une surface moléculaire définit la forme d'une molécule. Comme la surface d'Hirshfeld définit la forme de la molécule en fonction de son environnement cristallin, donc la forme locale de la surface peut nous fournir quelques informations. Shape Index est une mesure de 'quelle forme (*which shape*)' et peut être sensible à des modifications très subtiles dans la forme de la surface, en particulier dans les zones où la courbure totale est très faible. L'information transmise par 'Shape Index' est composée par le diagramme d'empreinte 2D.

Curvedness (Figure 18b et Figure 19b): est la mesure de «combien de forme (how much shape)»; les zones plates de la surface correspondent à de faibles valeurs de courbure, tandis que les zones de courbure nettes correspondent à de fortes valeurs de courbure et tendent généralement à diviser la surface en plaques, indiquant les interactions entre les molécules voisines.



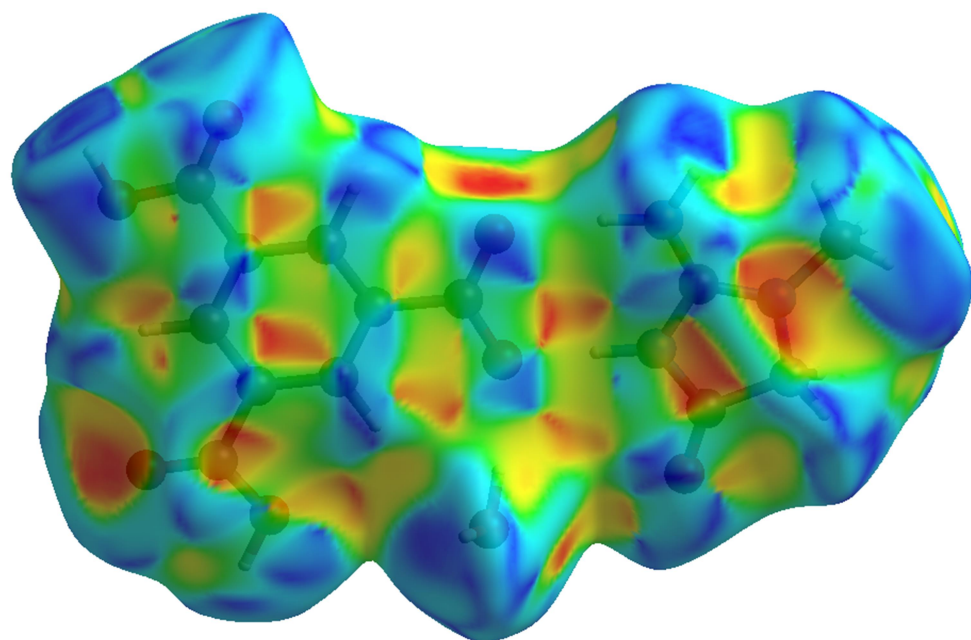
(a)



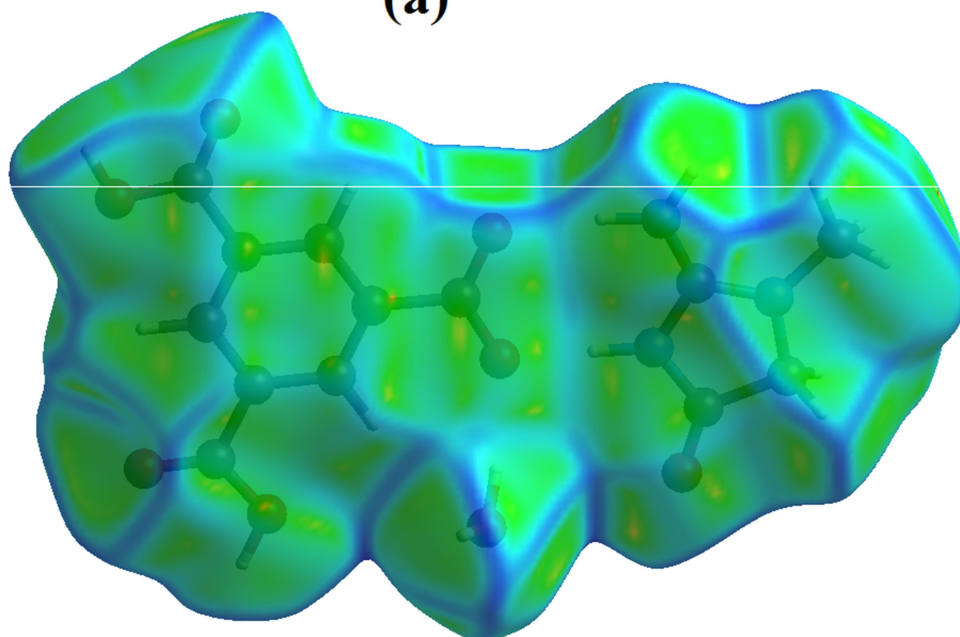
(b)

Figure 18: Surface moléculaire d'Hirshfeld autour du composé (BCFF).

(a) Shape Index **(b)** Curvedness.



(a)



(b)

Figure 19: Surface moléculaire d'Hirshfeld autour du composé (CTMA).
(a) *Shape Index* (b) *Curvedness*.

VII. Etude comparative.

La **Figure 20** montre le pourcentage des différents contacts intermoléculaires contribuant à la zone totale de la surface de Hirshfeld dans les deux composés (BCFF), (CTMA).

On note que les contacts de type H...O / O...H sont majoritaires pour les deux composés (BCFF), (CTMA), avec une contribution d'environ 44.4% et 44.3 % respectivement, puisqu'ils ont plus de nombre d'oxygène et de liaisons hydrogène de type O-H...O, mais avec un nombre plus élevé de liaisons hydrogène de type N-H...O, suivis un autre contact majoritaire de type H...H avec une contribution de 30% pour le (BCFF) et 25.4% pour (CTMA). En troisième ordre, viennent les contacts C...O/O...C pour les deux composés et avec une proportion inférieure. D'autres contributions sont présentes dans un ordre différent et décroissant pour les deux composés.

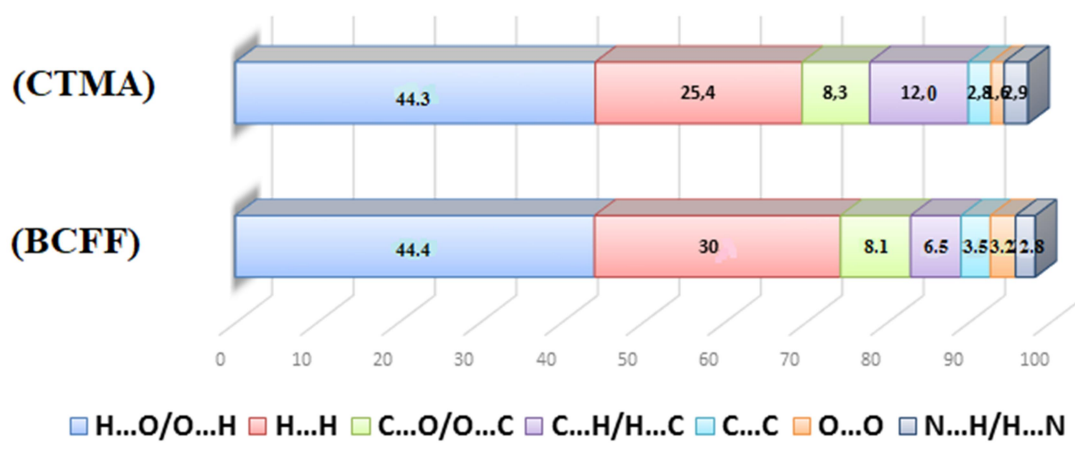


Figure 20: Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires à la SH dans les composés (BCFF), (CTMA).

On remarque aussi que les graphes 2D ainsi que les contacts les plus dominants contribuant à la surface de Hirshfeld englobant le cation creatinium dans le composé (CTMA) sont semblables aux empreintes 2D et aux contacts les plus dominants contribuant à la surface de Hirshfeld englobant les cations creatinium dans le composé (BCFF).

VIII. Conclusion.

Afin d'approfondir l'étude de l'ensemble des interactions intermoléculaires reliant les différentes molécules constitutives des deux composés (**BCFF**) et (**CTMA**), une analyse de la surface de *Hirshfeld* bâtie autour de leurs unités asymétriques et des différents résidus, ou autour de leurs anions et leurs cations séparément, a été effectuée.

Ces analyses complémentaires des Surfaces d' *Hirshfeld* ont été effectuées afin d'étudier et de quantifier les contributions des différentes interactions intermoléculaires au sein du cristal. Cette analyse révèle que les principales contributions dans les deux composés proviennent des interactions O...H et H...H, qui représentent environ 70% pour le composé (**BCFF**) et environ 75% pour le composé (**CTMA**) des contributions totales à la surface de *Hirshfeld*.

IX. Références.

- 1.** S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer, Version 3.1, University of Western Australia, Perth, **(2012)**.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion.

Ce travail représente la continuité des recherches déjà entamées lors de la préparation de mon magister dont une partie a été publiée ^[1].

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif essentiel :

- Des investigations approfondies sur les synthèses de nouveaux composés organiques pouvant transférer des protons entre les différentes matrices organiques.
- Les caractérisations par Spectroscopie IR, Raman et par diffractions des RX et la corrélation entre les calculs théoriques et expérimentales des paramètres géométriques.

Avant d'entreprendre l'étude structurale des nouveaux composés obtenus, nous avons abordé une présentation rapide sur les principes des méthodes de caractérisation, le mode d'utilisation des appareillages, comment choisir un bon monocristal et résoudre sa structure avec le logiciel WINGX, comment le caractériser en utilisant la spectrométrie infrarouge, Raman et tracer des graphes avec Origin.

Nous avons aussi présenté une revue bibliographique sur, la liaison hydrogène, le principe de la méthode de Berstein (méthode des graphes) qui permet de simplifier la description des réseaux complexes de liaisons hydrogène et les propriétés de la surface de *Hirshfeld* cartographiées par le logiciel *CrystalExplorer*. Pour faire la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques des positions relatives de tous les atomes dans une molécule, angles, longueurs des liaisons et angles de torsion on a présenté les techniques de calcul, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant le logiciel **Gaussian 09**.

Notre travail s'intéresse plus particulièrement sur la protonation de la créatinine dont deux nouveaux composés à transfert de protons le **Bis créatininium fumarate acide fumarique** et **3,5-dicarboxybenzoate monohydraté**, qui ont été synthétisés et caractérisés principalement par les techniques de diffraction des RX sur monocristaux, les données de diffraction ont été traitées par les méthodes directes à l'aide du programme WINGX.

Les deux cristaux sont centrosymétriques et appartiennent aux systèmes monoclinique (P21/c) et triclinique (P-1) respectivement. La construction des graphes binaires des liaisons

¹ N. Benali-Cherif, W. Falek and A. Direm, Acta Cryst. (2009). E65, o3058–o3059

de type N-H...O dans les deux composés (**BCFF**), (**CTMA**) conduit à un graphe cyclique de type $R_2^2(8)$.

Les calculs des paramètres géométriques par la base B3LYP / 6-311 + G (d, p) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues à partir des données cristallographiques. Tous les nombres d'ondes vibrationnelles sont calculés et comparés aux valeurs expérimentales FT-IR et Spectres Raman. Les fréquences observées expérimentalement sont en bon accord avec les valeurs calculées.

L'analyse de la surface d'Hirshfeld révèle que l'empilement cristallin des deux composés est caractérisé par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène et les contributions principales sont fournies par les interactions O...H / H...O et H...H, qui représentent $\sim 75\%$ pour (**BCFF**) et $\sim 70\%$ pour (**CTMA**) des contributions totales aux surfaces d' Hirshfeld. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de l'analyse orbitale moléculaire qui montrent que l'écart énergétique HOMO-LUMO du composé (**BCFF**) est légèrement inférieur à celui du composé (**CTMA**), indiquant que la structure moléculaire du composé (**BCFF**) est plus favorable au transfert de charge que celui du composé (**CTMA**).

Ce travail servira à d'autres recherches sur l'activité biologique et l'étude optique non linéaire des deux nouveaux composés (**BCFF**) et (**CTMA**).

ANNEXES

des composés
(BCFF) et (CTMA)

Tableau 1. Positions atomiques.

Atom	X	Y	Z
O4	0.91161 (9)	0.38783 (6)	0.54794 (1)
O1	0.41671 (9)	0.49733 (7)	0.20191 (2)
O3	0.64237 (9)	0.41819 (7)	0.37233 (2)
N3	0.56700 (11)	0.20089 (7)	0.36409 (2)
N1	0.76337 (11)	0.27893 (5)	0.46821 (2)
O2	0.22883 (11)	0.41302 (5)	0.12972 (5)
N2	0.43675 (11)	0.30125 (5)	0.31021 (5)
O5	1.05417 (12)	0.23028 (6)	0.60265 (3)
C2	0.57670 (12)	0.26107 (6)	0.37558 (6)
C6	0.25016 (12)	0.46735 (6)	0.12656 (6)
C9	0.90172 (12)	0.49273 (7)	0.46792 (6)
C8	0.81331 (12)	0.42874 (7)	0.46358 (6)
C5	0.88246 (12)	0.22887 (7)	0.51800 (6)
C4	0.76009 (12)	0.17354 (7)	0.44964 (5)
H4A	0.85404 (2)	0.15080 (6)	0.37098 (5)
H4B	0.71260 (2)	0.14647 (6)	0.54046 (2)
C7	0.08955 (2)	0.50821 (5)	0.03789 (2)
C3	0.39513 (2)	0.16416 (5)	0.27753 (2)
H3A	0.43099	0.12142	0.28986
H3B	0.24948	0.17218	0.32651
H3C	0.39174	0.17468	0.15921
H9	0.80998	0.52293	0.41173
H7	0.13824	0.54988	0.02197
H2N	0.48400	0.34111	0.32198
H3N	0.30542	0.28799	0.25916
H1N	0.82636	0.31977	0.49044
H1	0.50633	0.46711	0.26081

Tableau 2: Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($A^2 \times 10^3$).

Atom	U (1, 1)	U (2, 2)	U (3, 3)	U (2, 3)	U (1, 3)	U (1, 2)
O4	0.0587 (2)	0.0402 (2)	0.0661 (2)	0.059 (2)	-0.00327 (14)	-0.0074 (3)
O1	0.0558 (2)	0.0484 (2)	0.0686 (3)	0.055 (2)	-0.00221 (2)	-0.0037 (3)
O3	0.0552 (2)	0.0439 (2)	0.0811 (4)	0.074 (2)	-0.00429 (14)	-0.00111 (3)
N3	0.0442 (3)	0.0369 (4)	0.0425 (4)	-0.021 (2)	-0.00104 (2)	-0.0016 (3)
N1	0.0397 (3)	0.0399 (4)	0.0436 (4)	-0.02 (2)	-0.00163 (2)	0.009 (3)
O2	0.0859 (3)	0.0390 (2)	0.0895 (5)	0.04 (2)	-0.00446 (2)	0.0024 (4)
N2	0.0448 (3)	0.0367 (3)	0.0613 (2)	0.050 (5)	-0.00238 (2)	-0.0014 (4)
O5	0.0598 (2)	0.0722 (2)	0.0899 (2)	0.016 (5)	-0.00473 (2)	0.00137 (4)
C2	0.0360 (2)	0.0396 (5)	0.0343 (2)	0.026 (5)	-0.0065 (3)	-0.0024 (5)
C6	0.0501 (2)	0.0410 (5)	0.0414 (2)	-0.012 (5)	-0.00128 (3)	0.0010 (5)
C9	0.0449 (2)	0.0379 (5)	0.0432 (5)	0.028 (5)	-0.00171 (3)	-0.0017 (5)
C8	0.0427 (5)	0.0392 (3)	0.0483 (5)	0.011 (5)	-0.00123 (5)	-0.0048 (5)
C5	0.0431 (5)	0.0487 (2)	0.0475 (3)	0.039 (3)	-0.00104 (5)	0.0079 (5)
C4	0.0496 (3)	0.0429 (2)	0.0512 (2)	0.018 (3)	-0.0047 (5)	0.0091 (3)
C7	0.0623 (3)	0.0362 (3)	0.0711 (2)	0.032 (3)	-0.00260 (5)	0.0010 (3)
C3	0.0563 (3)	0.0428 (3)	0.0589 (3)	-0.057 (2)	-0.0072 (5)	-0.00134 (2)

Tableau 3: Distances interatomiques [\AA].

O4	-	C8	1.2523 (2)
O1	-	C6	1.3181 (1)
O1	-	H1	0.9621 (2)
O3	-	C8	1.2560 (1)
O3	-	H1	1.5950 (1)
N3	-	C2	1.3159 (2)
N3	-	C4	1.4483 (1)
N3	-	C3	1.4579 (1)
N1	-	C2	1.3736 (1)
N1	-	C5	1.3544 (2)
N1	-	H1N	0.9799 (2)
O2	-	C6	1.1910 (2)
N2	-	C2	1.3071 (1)
N2	-	H2N	0.9169 (2)
N2	-	H3N	0.9174 (1)
O5	-	C5	1.2097 (1)
C6	-	C7	1.4733 (1)
C9	-	C8	1.4893 (2)
C9	-	H9	0.9587 (2)
C5	-	C4	1.5035 (2)
C4	-	H4A	0.9700 (1)
C4	-	H4B	0.9700 (1)
C7	-	H7	0.9610 (1)
C3	-	H3A	0.9600 (2)
C3	-	H3B	0.9600 (1)
C3	-	H3C	0.9600 (1)

Tableau 4: Angles de liaisons [$^{\circ}$].

C6	-	O1	-	H1	106.48
C8	-	O3	-	H1	126.33
C2	-	N3	-	C4	110.15
C2	-	N3	-	C3	127.54
C4	-	N3	-	C3	122.30
C2	-	N1	-	C5	109.77
C2	-	N1	-	H1N	130.86
C5	-	N1	-	H1N	118.98
C2	-	N2	-	H2N	113.83
C2	-	N2	-	H3N	119.43
H2N	-	N2	-	H3N	126.74
N3	-	C2	-	N1	110.69
N3	-	C2	-	N2	127.85
N1	-	C2	-	N2	121.45
O1	-	C6	-	O2	124.19
O1	-	C6	-	C7	112.91
O2	-	C6	-	C7	122.90
C8	-	C9	-	H9	115.83
O4	-	C8	-	O3	122.75
O4	-	C8	-	C9	119.58
O3	-	C8	-	C9	117.67

N1	- C5	- O5	124.77
N1	- C5	- C4	107.18
O5	- C5	- C4	128.05
N3	- C4	- C5	102.19
N3	- C4	- H4A	111.33
N3	- C4	- H4B	111.33
C5	- C4	- H4A	111.33
C5	- C4	- H4B	111.33
H4A	- C4	- H4B	109.22
C6	- C7	- H7	116.19
N3	- C3	- H3A	109.47
N3	- C3	- H3B	109.48
N3	- C3	- H3C	109.48
H3A	- C3	- H3B	109.46
H3A	- C3	- H3C	109.47
H3B	- C3	- H3C	109.47
O1	- H1	- O3	175.16

Tableau 5: Angles de torsion [°]

H1	-O1	-C6	-O2	-2.69
H1	-O1	-C6	-C7	176.84
C6	-O1	-H1	-O3	-93.63
H1	-O3	-C8	-O4	180.00
H1	-O3	-C8	-C9	-0.84
C8	-O3	-H1	-O1	-87.76
C4	-N3	-C2	-N1	-1.42
C4	-N3	-C2	-N2	177.85
C3	-N3	-C2	-N1	179.67
C3	-N3	-C2	-N2	-1.05
C2	-N3	-C4	-C5	1.48
C2	-N3	-C4	-H4A	-117.45
C2	-N3	-C4	-H4B	120.42
C3	-N3	-C4	-C5	-179.54
C3	-N3	-C4	-H4A	61.52
C3	-N3	-C4	-H4B	-60.60
C2	-N3	-C3	-H3A	180.00
C2	-N3	-C3	-H3B	-60.01
C2	-N3	-C3	-H3C	60.00
C4	-N3	-C3	-H3A	1.21
C4	-N3	-C3	-H3B	121.21
C4	-N3	-C3	-H3C	-118.78
C5	-N1	-C2	-N3	0.71
C5	-N1	-C2	-N2	-178.62
H1N	-N1	-C2	-N3	173.35
H1N	-N1	-C2	-N2	-5.98
C2	-N1	-C5	-O5	-179.34
C2	-N1	-C5	-C4	0.27
H1N	-N1	-C5	-O5	7.01
H1N	-N1	-C5	-C4	-173.37
H2N	-N2	-C2	-N3	-172.71
H2N	-N2	-C2	-N1	6.50
H3N	-N2	-C2	-N3	7.53
H3N	-N2	-C2	-N1	-173.26
O1	-C6	-C7	-H7	13.41
O2	-C6	-C7	-H7	-167.05

H9	-C9	-C8	-O4	-173.05
H9	-C9	-C8	-O3	7.76
N1	-C5	-C4	-N3	-1.03
N1	-C5	-C4	-H4A	117.90
N1	-C5	-C4	-H4B	-119.97
O5	-C5	-C4	-N3	178.57
O5	-C5	-C4	-H4A	-62.50
O5	-C5	-C4	-H4B	59.63

Tableau 1. Positions atomiques.

Atom	X	Y	Z
O1	0.27978 (6)	0.25785 (14)	0.49845 (3)
O2	0.35274 (6)	0.47326 (14)	0.39712 (3)
O3	0.19436 (10)	0.99373 (5)	0.55154 (3)
O4	0.03071 (10)	1.04437 (3)	0.72198 (1)
O6	0.10115 (6)	0.34518 (14)	0.88136 (1)
O7	0.19172 (10)	0.60072 (14)	0.93621 (1)
C6	0.27700 (2)	0.40638 (14)	0.48551 (3)
C7	0.17888 (2)	0.51566 (14)	0.57895 (1)
C8	0.18429 (10)	0.67670 (14)	0.57003 (10)
H8	0.24900 (6)	0.71596 (5)	0.50691 (10)
C9	0.09378 (2)	0.78022 (3)	0.65468 (1)
C10	0.00178 (2)	0.72084 (14)	0.75058 (10)
H10	0.06208 (10)	0.78928 (14)	0.80749 (10)
C11	0.00639 (10)	0.55896 (5)	0.76061 (1)
C12	0.08296 (6)	0.45632 (14)	0.67502 (9)
H12	0.07883 (10)	0.34846 (5)	0.68175 (9)
C13	0.10071 (10)	0.95205 (5)	0.64723 (12)
C14	0.10319 (2)	0.48863 (5)	0.86413 (1)
O5	0.62543 (6)	0.48117 (5)	0.11227 (9)
N1	0.51800 (10)	0.29029 (3)	0.23212 (9)
N2	0.43815 (2)	0.05608 (5)	0.31157 (1)
N3	0.60898 (2)	0.07508 (5)	0.12892 (1)
C2	0.51869 (10)	0.13228 (3)	0.22733 (9)
C3	0.67001 (6)	0.09787 (3)	0.10606 (9)
H1C	0.78925 (2)	0.14867 (3)	0.12409 (1)
H2C	0.65216 (2)	0.09820 (3)	0.01991 (9)
H3C	0.60884 (2)	0.16070 (3)	0.15911 (12)
C4	0.68032 (6)	0.19899 (9)	0.06090 (12)
H44	0.64295 (2)	0.23368 (3)	0.02540 (12)
H4	0.80369 (2)	0.15523 (3)	0.06238 (12)
C5	0.60889 (6)	0.34316 (9)	0.13378 (1)
O1W	0.33427 (2)	0.79660 (12)	0.26009 (1)
H3N	0.42978 (5)	0.04603 (9)	0.30556 (1)
H7	0.25172 (2)	0.54858 (9)	0.99635 (1)
H2N	0.38472 (2)	0.11323 (9)	0.37442 (4)
H3	0.20197 (2)	1.10286 (12)	0.54606 (4)
H1N	0.46113 (6)	0.35637 (12)	0.29409 (4)
H1W	0.35033 (2)	0.68694 (12)	0.29980 (4)
H2W	0.21738 (2)	0.84303 (12)	0.25022 (4)

Tableau 2: Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($A^2 \times 10^3$).

Atom	U (1, 1)	U (2, 2)	U (3, 3)	U (2, 3)	U (1, 3)	U (1, 2)
O1	0.0252 (12)	0.0118 (7)	0.0202 (2)	-0.058 (3)	0.099 (19)	-0.095 (3)
O2	0.0276 (12)	0.0143 (7)	0.0179 (2)	-0.054 (3)	0.0125 (19)	-0.0107 (3)
O3	0.0261 (8)	0.0133 (7)	0.0194 (5)	-0.047 (3)	0.0105 (3)	-0.0110 (3)
O4	0.0268 (8)	0.0158 (1)	0.0192 (5)	-0.080 (3)	0.082 (1)	-0.091 (1)
O6	0.0285 (12)	0.0162 (7)	0.0229 (2)	-0.067 (3)	0.0140 (1)	-0.0124 (3)
O7	0.0214 (12)	0.0158 (7)	0.0166 (5)	-0.059 (3)	0.0106 (3)	-0.074 (3)
C6	0.150 (12)	0.0137 (7)	0.0149 (2)	-0.035 (3)	0.033 (1)	-0.053 (1)

C7	0.0158 (8)	0.0139 (14)	0.0129 (10)	-0.030 (10)	0.023 (1)	-0.048 (10)
C8	0.0153 (3)	0.0138 (14)	0.0127 (10)	-0.013 (3)	0.027 (1)	-0.054 (10)
C9	0.0146 (3)	0.0125 (6)	0.0148 (10)	-0.018 (3)	0.03 (3)	-0.047 (10)
C10	0.0149 (8)	0.0135 (19)	0.0130 (10)	-0.042 (2)	0.034 (3)	-0.037 (9)
C11	0.0138 (3)	0.0146 (19)	0.0126 (10)	-0.012 (2)	0.022 (7)	-0.055 (9)
C12	0.0155 (3)	0.0115 (2)	0.0144 (10)	-0.023 (12)	0.019 (7)	-0.056 (5)
C13	0.0144 (1)	0.0137 (14)	0.0135 (1)	-0.013 (12)	0.021 (9)	-0.048 (12)
C14	0.0155 (8)	0.0148 (19)	0.0145 (1)	-0.036 (12)	0.030 (9)	-0.055 (12)
O5	0.0203 (1)	0.0144 (2)	0.0162 (1)	-0.036 (12)	0.066 (9)	-0.076 (8)
N1	0.0178 (1)	0.0137 (14)	0.0136 (10)	-0.053 (3)	0.062 (6)	-0.069 (8)
N2	0.0224 (8)	0.0148 (19)	0.0176 (1)	-0.058 (3)	0.091 (6)	-0.091 (8)
N3	0.0179 (1)	0.0114 (14)	0.0167 (1)	-0.041 (3)	0.072 (6)	-0.054 (8)
C2	0.0128 (1)	0.0143 (1)	0.0159 (3)	-0.032 (3)	0.018 (1)	-0.043 (10)
C3	0.0203 (8)	0.0124 (14)	0.0210 (3)	-0.065 (2)	0.058 (1)	-0.037 (2)
C4	0.0177 (8)	0.0141 (1)	0.0152 (3)	-0.040 (1)	0.061 (1)	-0.055 (2)
C5	0.0139 (1)	0.0156 (1)	0.0116 (3)	-0.022 (1)	0.022 (1)	-0.051 (2)
O1W	0.0255 (1)	0.0163 (14)	0.0245 (3)	-0.053 (1)	0.071 (1)	-0.0105 (2)

Tableau 3: Distances interatomiques [\AA].

O1	- C6	1.2515 (1)
O2	- C6	1.2707 (1)
O3	- C13	1.3272 (1)
O3	- H3	0.9541 (2)
O4	- C13	1.2155 (1)
O6	- C14	1.2075 (1)
O7	- C14	1.3368 (1)
O7	- H7	0.9385 (2)
C6	- C7	1.5100 (1)
C7	- C8	1.3876 (1)
C7	- C12	1.4000 (1)
C8	- H8	0.9300 (2)
C8	- C9	1.3936 (1)
C9	- C10	1.3970 (1)
C9	- C13	1.4871 (1)
C10	- H10	0.9300 (2)
C10	- C11	1.3908 (1)
C11	- C12	1.3943 (1)
C11	- C14	1.4976 (1)
C12	- H12	0.9300 (2)
O5	- C5	1.2212 (1)
N1	- C2	1.3685 (1)
N1	- C5	1.3669 (1)
N1	- H1N	0.9532 (2)
N2	- C2	1.3104 (1)
N2	- H3N	0.9204 (2)
N2	- H2N	0.9131 (2)
N3	- C2	1.3312 (1)
N3	- C3	1.4568 (1)
N3	- C4	1.4587 (1)
C3	- H1C	0.9600 (1)
C3	- H2C	0.9600 (2)
C3	- H3C	0.9600 (2)
C4	- H44	0.9700 (2)
C4	- H4	0.9700 (1)
C4	- C5	1.5164 (1)

O1W	-	H1W	0.9280 (2)
O1W	-	H2W	0.9265 (2)

Tableau 4: Angles de liaisons [°]

C13	-	O3	-	H3	114.28
C14	-	O7	-	H7	107.87
O1	-	C6	-	O2	123.86
O1	-	C6	-	C7	119.36
O2	-	C6	-	C7	116.78
C6	-	C7	-	C8	119.69
C6	-	C7	-	C12	120.84
C8	-	C7	-	C12	119.47
C7	-	C8	-	H8	119.66
C7	-	C8	-	C9	120.69
H8	-	C8	-	C9	119.66
C8	-	C9	-	C10	119.80
C8	-	C9	-	C13	121.16
C10	-	C9	-	C13	119.02
C9	-	C10	-	H10	120.13
C9	-	C10	-	C11	119.74
H10	-	C10	-	C11	120.13
C10	-	C11	-	C12	120.32
C10	-	C11	-	C14	121.45
C12	-	C11	-	C14	118.22
C7	-	C12	-	C11	119.99
C7	-	C12	-	H12	120.01
C11	-	C12	-	H12	120.00
O3	-	C13	-	O4	123.11
O3	-	C13	-	C9	113.05
O4	-	C13	-	C9	123.83
O6	-	C14	-	O7	123.27
O6	-	C14	-	C11	123.60
O7	-	C14	-	C11	113.12
C2	-	N1	-	C5	110.59
C2	-	N1	-	H1N	125.47
C5	-	N1	-	H1N	123.94
C2	-	N2	-	H3N	122.31
C2	-	N2	-	H2N	116.10
H3N	-	N2	-	H2N	121.49
C2	-	N3	-	C3	126.99
C2	-	N3	-	C4	109.95
C3	-	N3	-	C4	121.22
N1	-	C2	-	N2	121.54
N1	-	C2	-	N3	110.58
N2	-	C2	-	N3	127.89
N3	-	C3	-	H1C	109.47
N3	-	C3	-	H2C	109.47
N3	-	C3	-	H3C	109.47
H1C	-	C3	-	H2C	109.47
H1C	-	C3	-	H3C	109.47
H2C	-	C3	-	H3C	109.47
N3	-	C4	-	H44	111.31
N3	-	C4	-	H4	111.31
N3	-	C4	-	C5	102.30
H44	-	C4	-	H4	109.20

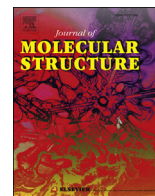
H44	- C4	- C5	111.30
H4	- C4	- C5	111.31
O5	- C5	- N1	124.85
O5	- C5	- C4	128.65
N1	- C5	- C4	106.50
H1W	- O1W	- H2W	102.96

Tableau 5: Angles de torsion [°]

H3	-O3	-C13	-O4	-0.19
H3	-O3	-C13	-C9	-178.95
H7	-O7	-C14	-O6	-2.52
H7	-O7	-C14	-C11	177.80
O1	-C6	-C7	-C8	175.79
O1	-C6	-C7	-C12	-3.90
O2	-C6	-C7	-C8	-4.22
O2	-C6	-C7	-C12	176.08
C6	-C7	-C8	-H8	-0.47
C6	-C7	-C8	-C9	179.54
C12	-C7	-C8	-H8	179.23
C12	-C7	-C8	-C9	-0.76
C6	-C7	-C12	-C11	179.82
C6	-C7	-C12	-H12	-0.18
C8	-C7	-C12	-C11	0.12
C8	-C7	-C12	-H12	-179.88
C7	-C8	-C9	-C10	0.82
C7	-C8	-C9	-C13	179.06
H8	-C8	-C9	-C10	-179.18
H8	-C8	-C9	-C13	-0.93
C8	-C9	-C10	-H10	179.77
C8	-C9	-C10	-C11	-0.23
C13	-C9	-C10	-H10	1.49
C13	-C9	-C10	-C11	-178.51
C8	-C9	-C13	-O3	2.27
C8	-C9	-C13	-O4	-176.49
C10	-C9	-C13	-O3	-179.48
C10	-C9	-C13	-O4	1.77
C9	-C10	-C11	-C12	-0.40
C9	-C10	-C11	-C14	178.24
H10	-C10	-C11	-C12	179.60
H10	-C10	-C11	-C14	-1.76
C10	-C11	-C12	-C7	0.46
C10	-C11	-C12	-H12	-179.54
C14	-C11	-C12	-C7	-178.23
C14	-C11	-C12	-H12	1.78
C10	-C11	-C14	-O6	-174.75
C10	-C11	-C14	-O7	4.92
C12	-C11	-C14	-O6	3.92
C12	-C11	-C14	-O7	-176.41
C5	-N1	-C2	-N2	-179.34
C5	-N1	-C2	-N3	0.57
H1N	-N1	-C2	-N2	-0.26
H1N	-N1	-C2	-N3	179.65
C2	-N1	-C5	-O5	177.66
C2	-N1	-C5	-C4	-2.14
H1N	-N1	-C5	-O5	-1.44

H1N	-N1	-C5	-C4	178.76
H3N	-N2	-C2	-N1	174.50
H3N	-N2	-C2	-N3	-5.39
H2N	-N2	-C2	-N1	-1.77
H2N	-N2	-C2	-N3	178.33
C3	-N3	-C2	-N1	165.89
C3	-N3	-C2	-N2	-14.20
C4	-N3	-C2	-N1	1.36
C4	-N3	-C2	-N2	-178.73
C2	-N3	-C3	-H1C	-103.07
C2	-N3	-C3	-H2C	136.93
C2	-N3	-C3	-H3C	16.93
C4	-N3	-C3	-H1C	59.88
C4	-N3	-C3	-H2C	-60.11
C4	-N3	-C3	-H3C	179.89
C2	-N3	-C4	-H44	-121.45
C2	-N3	-C4	-H4	116.47
C2	-N3	-C4	-C5	-2.49
C3	-N3	-C4	-H44	72.97
C3	-N3	-C4	-H4	-49.11
C3	-N3	-C4	-C5	-168.07
N3	-C4	-C5	-O5	-177.05
N3	-C4	-C5	-N1	2.74
H44	-C4	-C5	-O5	-58.08
H44	-C4	-C5	-N1	121.71
H4	-C4	-C5	-O5	63.99
H4	-C4	-C5	-N1	-116.22

Publications



A structural comparative study of charge transfer compounds: Synthesis, crystal structure, IR, Raman-spectroscopy, DFT computation and hirshfeld surface analysis

Wahiba Falek^{a, b}, Rim Benali-Cherif^{b, *}, Lynda Golea^c, Salima Samai^c,
Nourredine Benali-Cherif^{d, e, f}, El-Eulmi Bendeif^g, Ismail Daoud^{h, i}

^a Département des Sciences de la matière, Faculté des Sciences Exactes, des Sciences de la Nature et de la vie, Université "Larbi Ben Mhidi", Oum El Bouaghi, 04.000, Algeria

^b Université Abbas Laghrour .40000, Khenchela, Algeria

^c Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement (L.C.C.E), Département de Chimie, Faculté des Sciences de la matière, Université de Batna, Batna, 05000, Algeria

^d Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, Bouira, 10000, Algeria

^e Ecole Nationale Polytechnique, Département de Génie des Matériaux, Constantine, 25000, Algeria

^f Académie Algérienne des Sciences et Technologie (AAST), Algiers, Algeria

^g Université de Lorraine, CNRS, CRM2, Nancy, France

^h University Mohamed Khider, Department of Matter Sciences, BP 145 RP, 07000, Biskra, Algeria

ⁱ Laboratory of Natural and bio-actives Substances, Tlemcen University, Faculty of Science, P.O.Box 119, Tlemcen, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 December 2018

Received in revised form

19 April 2019

Accepted 20 April 2019

Available online 24 April 2019

Keywords:

Charge transfer compounds

DFT calculation

X-ray diffraction

Intermolecular interactions

Structural analysis

Hirshfeld surface analysis

ABSTRACT

The present work focuses on the crystal structure analysis, vibrational spectroscopy investigation and DFT calculation. Two new charge transfer compounds; bis (creatininium) fumarate fumaric acid (**I**) and creatinium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (**II**), have been synthesized, their Raman and IR modes of vibrations have been assigned and their crystal structures have been studied by means of single crystal X-ray diffraction. Complementary Hirshfeld surface analysis were carried out to investigate and quantify the contributions of the different intermolecular interactions within the crystal. This analysis reveals that the main contributions in both compounds are provided by the O···H and H···H interactions that represent ~70 (for **I**) and ~75% (for **II**) of the total contributions to the Hirshfeld surface. The results of the theoretically predicted structural parameters and vibrational frequencies are in good agreements with the experimental investigations. These results show that both compounds exhibit similar features, however the energy gap between E_{HOMO} and E_{LUMO} obtained from the molecular orbital analysis indicates that compound (**I**) is characterized by a molecular structural more favourable for charge transfer.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Creatinine (2-amino-1,5-dihydro-1-methyl-4H-imidazol-4-one) is an organic bio-molecule used in the synthesis of some charge transfer organic compounds [1], these organic compounds have also a predominant role in a wide range of chemical and biochemical processes such as solvation, catalytic, enzymatic reactions [2,3], and acid-base neutralization [4]. In addition, interesting properties such as non-linear optical (NLO) behaviour are

sometimes the result of the strength and directionality of charge transfer interactions [5,6,7], they are also employed in optoelectronic materials elaboration [8,9]. Furthermore, organic ionic crystals are very promising materials and can be used as ingredients of choice for the development of new elaboration approaches. Moreover, photoinduced optical nonlinearity was also observed in ionic centrosymmetric crystals [10]. Although the development of creatinium salts continues to grow and a considerable number of research groups have gained great interest, a search in the Cambridge Structural Database CSD (ConQuest Version 1.23, 2018) [11] for crystal structures containing creatinium molecules results in 26 hits, 24 of them crystallize in a centrosymmetric space group.

* Corresponding author.

E-mail address: rym_46@hotmail.com (R. Benali-Cherif).

All these interesting properties led us to the synthesis of novel creatinine charge transfer compounds. In this context, both trimelic and fumaric acids have been chosen to combine with creatinine, since they are excellent charge donors and formerly employed in the synthesis of some ionic crystals such as lithium fumarate [12], L-alaninium fumarate [13] and 4-dimethylaminopyridinium-3,5-dicarboxybenzoate trihydrate [14]. Owing to their interesting properties, trimelic acid and fumaric acid have been combined with creatinine to form two new organic materials; bis (creatininium) fumarate fumaric acid (**I**) and creatinium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (**II**). We present in this work the following results: the structural parameters of the two salts (**I**) and (**II**) were characterized by FT-IR, Raman and, confirmed by single-crystal XRD studies. The graph-set descriptors of the intra- and intermolecular hydrogen bonding interactions stabilizing the two compounds were also reported and discussed. Intermolecular interactions have been examined by a complementary approach based on Hirshfeld surface analysis, which by means of the associated 2D fingerprint plots enabled similarities and differences in the crystal structures to be revealed. In addition, this research paper was complemented by theoretical calculations at the DFT level employing B3LYP/6-311 + G(d,p) basis sets. At the end, for understanding the molecular behaviour we calculated and visualized HOMO and LUMO using *Gaussian 09* and *GaussView 5.0* software.

2. Experimental

2.1. Synthesis and crystallization

Compound (I): Creatinine (1.2 mmol) and an excess of fumaric acid (1.6 mmol) are dissolved separately in 20 ml of distilled water. The two solutions are mixed and stirred for 2 h. Single crystals were obtained after a few weeks, by slow evaporation at room temperature.

Compound (II): The same method is applied to trimelic acid (1.3 mmol) in slight excess, with the same amounts of creatinine (1.2 mmol) and water (20 ml). Single crystals appeared after a few weeks of slow evaporation at room temperature.

2.2. Single crystal X-ray diffraction and structure refinement details

The single crystal diffraction measurements were performed on an oxford Gemini diffractometer for compound (**I**) and on a Bruker D8 Venture diffractometer for compound (**II**). Both experiments were carried out using Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Crystal data, data collection and structure refinement details of compounds (**I**) and (**II**) are summarized in Table 1. The structures have been solved by direct methods using the program *SIR2011* [15] and were refined against F² by weighted full-matrix least squares methods including all reflections with *SHELXL-2013* program [16]. All calculations were carried out using *WingX* software package [17]. Structural representations of the two salts were drawn using *MERCURY* [18]. All non-H atoms were refined anisotropically. The electron densities of all hydrogen atoms involved in strong intermolecular interactions were clearly identified in the difference density Fourier maps and their atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined. However, the remaining hydrogen atoms, namely those linked to the carbon atoms (C–H), have been treated with riding model.

2.3. Infra red and Raman spectroscopy

FT-IR spectra of both complexes were recorded by KBr pellet technique in the region of 4000–500 cm⁻¹ with Bruker Optics

IFS66v/s FT-IR spectrometer at a resolution of 2 cm⁻¹. Raman spectrum in the powder form was obtained using a Bruker Senterra Dispersive Raman microscope spectrometer with 532 nm excitation from a 3B diode laser having 2 cm⁻¹ resolution in the spectral region of 3500–0 cm⁻¹

2.4. Computational details

The full geometrical optimization of structures (Fig. 1b and Fig. 4b) were carried out at density functional theory (DFT) [19] using a gradient technique [20,21] and 6-311 + G(d,p) [22,23] basis set. The DFT calculations were carried out with the B3LYP functional, in which Becke's nonlocal exchange [24,25] and the Lee-Yang-Parr correlation functional [26]. DFT calculations were performed using *GAUSSIAN 09* program package accessible in the *CPO* platform [27].

The nature of each stationary point was distinct by calculating harmonic vibrational frequencies. Every crystal structure has real frequencies. It must be indicated that the energies of all structures were attained using the DFT method and corrected for differences in zero-point vibrational energies scaled by 0.99 [28]. Calculated vibrational frequencies ensured that the structures were stable (with no imaginary frequencies) [29].

2.5. Hirshfeld Surface (HS) calculations

Molecular *HS* [30] in crystal structures have been constructed based on the electron distribution calculated as the sum of spherical atom electron densities [31]. For a given crystal structure and set of spherical atomic electron densities, the *HS* is unique [32]. This method is increasingly popular in a discussion of all existing interactions in the structure. The three dimensional *HS* and two-dimensional fingerprint plots of (**I**) and (**II**) were calculated using the *CrystalExplorer* program [33] and are mapped using the normalized contact distance (d_{norm}), which is calculated using the following formula:

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

The normalized contact distance (d_{norm}) is based on both (d_e) (distance from the point to the nearest nucleus external to the surface) and (d_i) (distance to the nearest nucleus internal to the surface), and the vdW radii of the atoms. It is also worth noting that *HS* maps are characterized by a red-blue-white color scheme: red region corresponds to a distance of intermolecular contacts less than van der Waal distance and negative value of d_{norm} ; the blue region corresponds to a distance of intermolecular contacts higher than van der Waal distance and positive d_{norm} value; and the white region corresponds to the distance of contacts which is equally the van der waal distance and with a d_{norm} value of zero.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

3.1.1. Structure and crystal packing of (I)

The asymmetric unit of (**I**) comprised one protonated creatinium cation (C₄H₈N₃O)⁺, one-half of fumarate dianion (0.5(C₄H₂O₄²⁻)) and one-half of fumaric acid (0.5(C₄H₄O₄)) (Fig. 1).

Bond distances and bond angles are comparable with those observed in similar compounds [34] (Table 2). Geometric environment of the imine (angles and distances) confirms its protonation on N1. Both the fumarate and the fumaric acid are centrosymmetric, the inversion center is at the midpoint of the C=

Table 1
Main crystallographic data and structure refinement details for compounds (I) and (II).

Crystal data	(I)	(II)
Empirical Formula	C ₁₆ H ₂₂ N ₆ O ₁₀	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₈
Molecular weight (g/mol)	458.40	341.28
Diffractometer,	Oxford Diffraction Gemini	Bruker D8 Venture
Radiation type	Mo K α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Mo K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
T (K)	293	100
Calculated density (g/cm ³)	1.503	1.570
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a (Å)	5.8987(7)	8.3963 (4)
b (Å)	21.7947(5)	8.6059 (4)
c (Å)	7.8782 (5)	10.8666 (5)
α (°)	90	79.167 (2)
β (°)	90.345 (2)	85.620 (4)
γ (°)	90	69.398 (3)
V (Å ³)	1012.81(14)	721.84 (6)
Z	2	2
μ (mm ⁻¹)	0.126	0.132
Crystal size (mm)	0.75 \times 0.51 \times 0.27	0.40 \times 0.15 \times 0.14
T _{minimum} , T _{maximum}	0.988, 0.994	0.964, 0.975
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	3604, 2105, 1378	11858, 2944, 2386
R _{int}	0.024	0.038
($\sin \theta/\lambda$) _{maximum} (Å ⁻¹)	0.685	0.625
Refinement		
R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²), S	0.065, 0.177, 1.10	0.037, 0.096, 1.03
No. of unique reflections	2105	2944
No. of parameters	189	277
H-atom treatment	All H-atom parameters refined	All H-atom parameters refined
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$	0.20, -0.26	0.23, -0.28

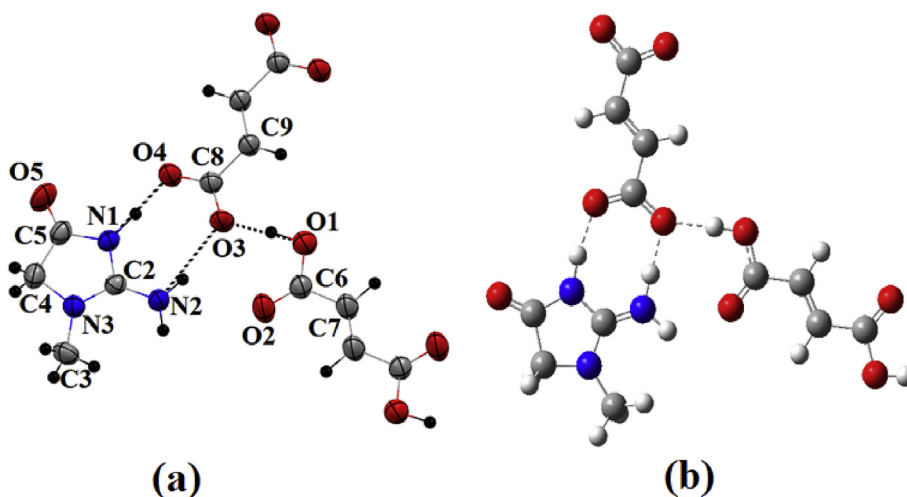


Fig. 1. (a) View of the ionic structure of (I), showing the immediate hydrogen-bonded between creatinium, fumarate and fumaric acid. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small black spheres of arbitrary radius. (b) Optimized molecular structure of (I).

C double bond. The fumarate anion was dually deprotonated and it was confirmed from $-\text{COO}^-$ bond geometry ($d(\text{C}8 = \text{O}4) = 1.252$ (4).

Å , $d(\text{C}8 = \text{O}3) = 1.256$ (4) Å). The crystal structure of (I) (Figs. 1S and 2) can be described by an alternation of fumarate anions, creatinium cations and fumaric acids along b -axis. The creatinium entities are bonded together via one $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond (Symmetry code: $x+1, -y+1/2, z+1/2$) (see Table 3). Six-membered $\text{C}_1^1(6)$ infinite chains parallel to a -axis are built up from combination of these cation-cation interactions (Fig. 2) This is the third time in which creatinium cations are linked directly together via a hydrogen bond in all compounds reported in the CSD [11] and containing creatinium cation; the two first cases were observed in creatinium dihydrogenarsenate [35] and Creatinium tetrakis

(3,5 bis(trifluoromethyl)phenyl)borate monohydrate [36] compounds (CSD refcodes: FONFIY and FAJNIQ respectively). Cations were found to be linked to anions forming ion pairs through two hydrogen bonds; one via the imino group N1 atom, thus forming strong interactions (2.605 (3) Å) along b -axis, and another via the amino N2 atoms, these two interactions produce $\text{R}_2^2(8)$ ring motifs [37] (Fig. 2). Carboxylate groups of fumarate and carboxyl groups of fumaric acids are hydrogen bonded through a very strong $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}1-\text{H}1\cdots\text{O}3 = 2.555$ (4) Å) interaction leading to the formation of a one-dimensional hydrogen-bonded supramolecular twisting chain parallel to the crystallographic a -axis, the association of these interactions gives rise to an infinite seven membered chains described by the $\text{C}_1^1(7)$ graph set along the same axis (Fig. 2). This type of carboxyl-carboxylate hydrogen bond has been reported in

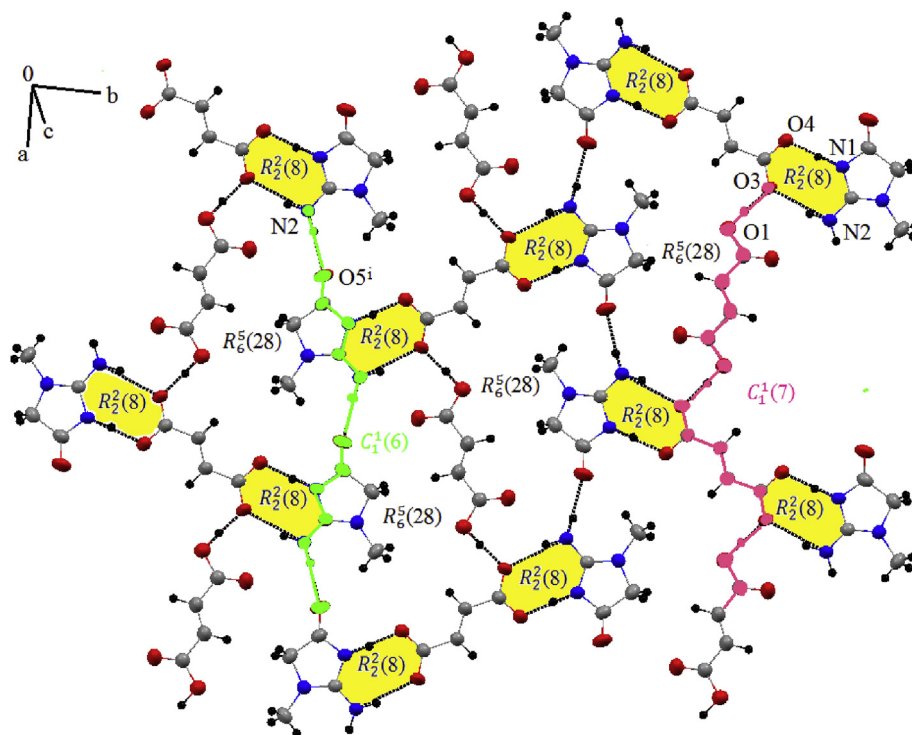


Fig. 2. View of the crystal packing of (I), illustrating the formation of $R_2^2(8)$ and $R_6^5(28)$ ring motifs and $C_1^6(6)$ (drawn in pink) and $C_1^7(7)$ (drawn in green) infinite chains.

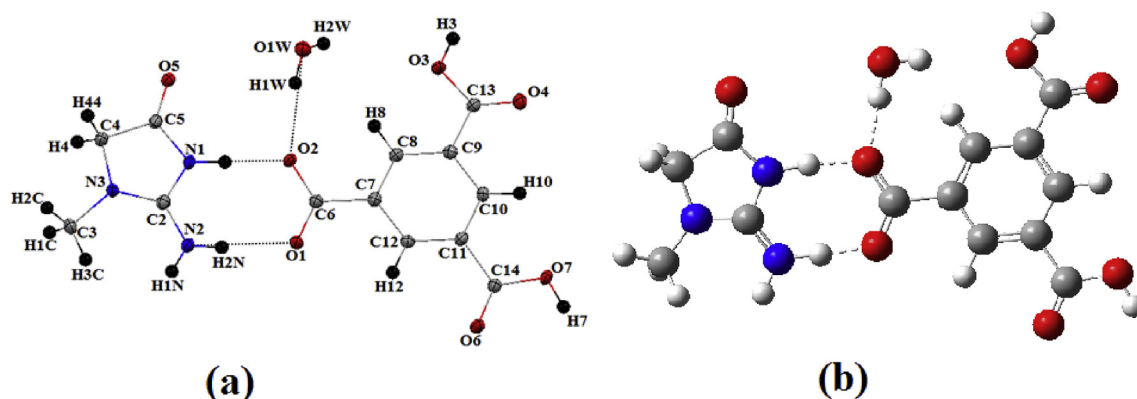


Fig. 3. (a) The asymmetric unit of (II), showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small black spheres of arbitrary radius. (b) Optimized molecular structure of (II).

several crystal structures containing fumarate-fumaric acid species with different cations [38–40] indicating the stability of such a supramolecular motif. These two cationic and anion-fumaric acids chains give rise to $R_6^5(28)$ ring motifs (Fig. 2).

3.1.2. Structure and crystal packing of (II)

The molecular structure of (II) consists of one creatinium cation ($C_4H_8N_3O^+$), one 3,5-dicarboxybenzoate anion and one water molecule in its asymmetric unit (Fig. 3). The carboxyl proton at C6 of the benzene 1,3,5-tricarboxylic acid was transferred to a creatinine molecule which is confirmed by the presence of almost equal C–O bond lengths (1.2515 (18) Å, C6–O1 and 1.2708 (17) Å C6–O2) due to the existence of resonance in carboxylate ion [41,42]. As previously observed in (I), the creatinine base is also monoprotonated at the N1 imino group; this is also reflected in enlargement of the C–N–C angle [110.59 (12)°] compared to C–N–C angle in the creatinine molecule (107°) [43]. This

protonation enlarges C–N–C angle by +3.59° (see Table 2). The crystal structure of (II) can be described as being composed of cation chains and anion molecules extending along *b*-axis by forming layers parallel to [101] direction, alternating with water molecules-stacked layers along *b*-axis (Fig. 2Sa and 2Sb). Creatinium cations are linked to anions forming dimers through two N–H⋯O intermolecular hydrogen bonds that produced $R_2^2(8)$ ring motif (Fig. 4). Like compound (I) the imino groups N1 atoms form strong interactions (2.6007(15) Å) parallel to the diagonal [011]. Cations and anions are also connected via one strong O–H⋯O hydrogen bond, this type of interaction creatinium-anions was never be observed, and this is the first case in which creatinium cation acts as a hydrogen bonding acceptor with anion via exocyclic carbonyl O5 atom by forming a strong hydrogen bond (O7–H7⋯O5 = 2.6455(14) Å, symmetry code: (iv) $x-1, y, z+1$) (see Table 3). Furthermore, the crystalline device is also maintained by a very strong O–H⋯O (O3–H3⋯O1 = 2.5699(15) Å) hydrogen bond

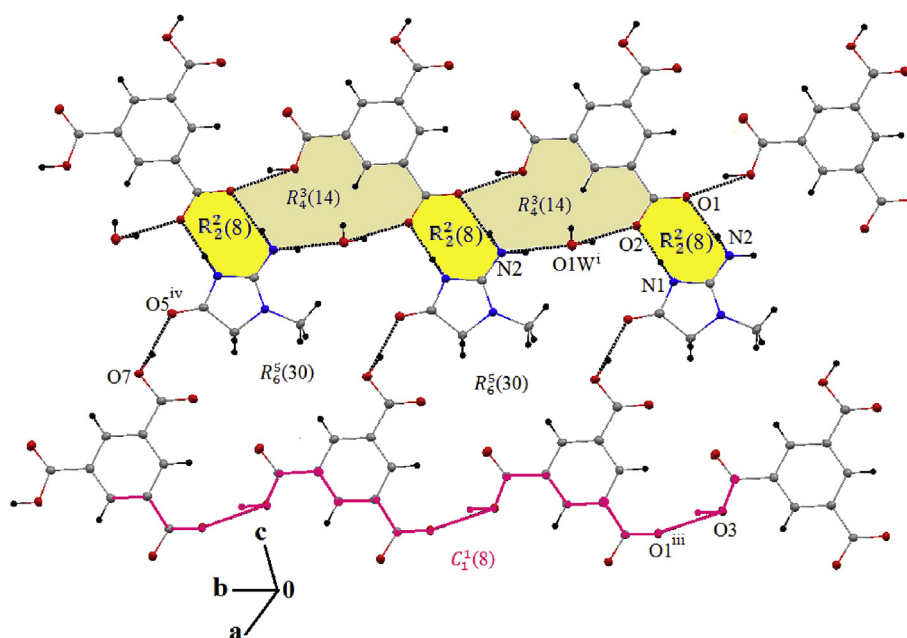


Fig. 4. A fragment of the **(II)** structure showing the graph set describing the hydrogen bonding ($R_2^2(8)$, $R_4^3(14)$ and $R_6^5(30)$) ring motifs are colored in yellow, brown and white respectively and $C_1^1(8)$ infinite chain is drawn with pink.

Table 2
Selected structural parameters, bond lengths (Å) and bond angles (°) for **(I)** and **(II)**.

Compound (I)	Bond lengths (Å)	Bond angles (°)	Compound (II)	Bond lengths (Å)	Bond angles (°)
O4–C8	1.252 (4)	–	O1–C6	1.2515 (18)	–
O1–C6	1.318 (4)	–	O2–C6	1.2708 (17)	–
O3–C8	1.256 (4)	–	O3–C13	1.3273 (18)	–
N3–C2	1.316 (4)	–	O4–C13	1.2156 (18)	–
N3–C4	1.448 (4)	–	N1–C5	1.3668 (18)	–
N1–C5	1.355 (4)	–	N1–C2	1.369 (2)	–
N1–C2	1.374 (4)	–	N3–C2	1.3312 (19)	–
O2–C6	1.191 (4)	–	N3–C4	1.4587 (19)	–
C5–C4	1.503 (5)	–	C5–N1–C2	–	110.59 (12)
C2–N3–C4	–	110.1 (3)	C2–N3–C4	–	109.95 (12)
C5–N1–C2	–	109.8 (3)	N3–C2–N1	–	110.58 (13)
N3–C2–N1	–	110.7 (3)	N3–C4–C5	–	102.31 (11)
N1–C5–C4	–	107.2 (3)	O5–C5–N1	–	124.85 (13)
N3–C4–C5	–	102.2 (3)			

Table 3
Hydrogen bond lengths (Å) and angles (°).

D–H...A	D–H	H–A	D–A	D–H...A
Compound (I)				
O1–H1...O3	0.96(2)	1.59(2)	2.555(4)	175(5)
N1–H1N...O3	0.98(2)	2.58(4)	3.207(3)	122(3)
N1–H1N...O4	0.98(2)	1.63(2)	2.605(3)	173(4)
N2–H2N...O3	0.92(1)	1.96(1)	2.863(4)	167(4)
N2–H3N...O5 ⁱ	0.92(1)	1.96(2)	2.863(4)	166(6)
Compound (II)				
N1–H1N...O2	0.95(2)	1.65(2)	2.6007(15)	177(2)
N2–H3N...O1W ⁱ	0.92(1)	1.95(1)	2.824(17)	158(2)
O1W–H1W...O2	0.93(2)	1.94(2)	2.8563(16)	171(2)
N2–H2N...O1	0.91(1)	1.95(1)	2.8627(16)	173(2)
O1W–H2W...O4 ⁱⁱ	0.93(2)	1.99(2)	2.8913(16)	164(2)
O3–H3...O1 ⁱⁱⁱ	0.95(2)	1.67(2)	2.5699(15)	157(2)
O7–H7...O5 ^{iv}	0.94(2)	1.71(2)	2.6455(14)	172(2)
C3–H1C...O6 ^v	0.96(2)	2.57(2)	3.4924(19)	161(2)
C3–H3C...O1W ⁱ	0.96(2)	2.59(2)	3.4760(19)	153(2)

Symmetry codes [compound **(I)**]: (i) $x+1, -y+1/2, z+1/2$.

Symmetry codes [compound **(II)**]: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x, -y+2, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $x-1, y, z+1$; (v) $-x+1, -y, -z+1$.

established between anions parallel to **b**-axis. The combination of these anion-anion hydrogen bonds gives rise to an infinite eight-membered chain described by the $C_1^1(8)$ graph set along the same direction (Fig. 4). The packing is a superposition of two types of bilayers: bilayer **1** and **2**, with and without water molecule respectively (Fig. 2Sb). This mode of stacking was observed in cytosine and 1,3,5, -tricarboxylic acid compound [44]. Water molecules play a role in the three-dimensional network of hydrogen bonding, they maintain cohesion in bilayers 1. O1W acting as hydrogen -bond acceptor and as a double hydrogen -bond donor (see Fig. 2Sa and Table 3). A detailed examination of the molecular packing reveals that the interlayer spacing in bilayer **1** [3.266 (2) Å] is slightly larger than that in bilayer **2** [3.181 (2) Å] (Fig. 2Sa).

In summary the structural investigation shows that the inspection of the hydrogen bonding network in both salts shows a direct hydrogen-bond interaction between the creatininium cation and the fumarate (3,5-dicarboxybenzoate) anion. The (N–H...O) hydrogen bonds that connect anions and the imino groups N1 atoms in **(I)** and **(II)** are strong, while those that connect anions and the amino N2 atoms in **(I)** and **(II)** are of moderate strength. In both

Table 4
Geometric parameters as determined by X-ray crystallography and theoretical calculations for (I) and (II) using DFT - B3LYP/6-311 + G(d,p).

(I)	X-Ray	DFT	(II)	X-Ray	DFT
Bond lengths (Å)			Bond lengths (Å)		
O4–C8	1.252(4)	1.249	O2–C6	1.2708(17)	1.269
O3–C8	1.256(4)	1.274	O1–C6	1.2515(18)	1.252
C9–C8	1.489(4)	1.451	C6–C7	1.5099(19)	1.511
C9–C9	1.301(7)	1.331	C7–C8	1.388(2)	1.391
C9–H9	0.959(10)	1.081	C9–C13	1.487(2)	1.484
O1–H1	0.96(2)	1.041	C11–C14	1.497(19)	1.489
C6–O1	1.318(4)	1.523	C14–O7	1.3368(17)	1.353
C6–O2	1.191(4)	1.201	C14–O6	1.207(18)	1.208
C6–C7	1.473(5)	1.477	C13–O3	1.327(18)	1.352
C7–C7	1.262(8)	1.251	C13–O4	1.215(18)	1.221
O1–H1	0.96(2)	1.019	O3–H3	0.954(16)	0.961
C7–H7	0.961(10)	1.081	O7–H7	0.939(16)	0.966
N3–C2	1.316(4)	1.341	C10–H10	0.930(18)	1.082
N2–C2	1.307(4)	1.308	C8–H8	0.930(18)	1.087
N1–C2	1.374(4)	1.361	O1W–H1W	0.928(16)	0.971
N3–C4	1.448(4)	1.457	O1W–H2W	0.926(16)	0.961
N1–C5	1.355(4)	1.391	N2–H2N	0.913(10)	1.011
C5–O5	1.210(4)	1.199	N2–C2	1.311(2)	1.31
N3–C3	1.458(4)	1.452	N3–C2	1.331(19)	1.353
N1–H1N	0.980(19)	1.069	N3–C4	1.4587(19)	1.455
N2–H2N	0.917(10)	1.051	C4–C5	1.516(2)	1.532
N2–H3N	0.917(10)	1.011	C5–O5	1.221(18)	1.222
C3–H3C	0.960(8)	1.091	N3–C3	1.457(2)	1.451
C3–H3B	0.960(8)	1.092	C3–H2C	0.960(2)	1.091
C3–H3A	0.960(8)	1.092	C2–N1	1.369(2)	1.351
Bond angles (°)			Bond angles (°)		
O4–C8–O3		125.31	O1–C6–O2	123.86(13)	125.01
C8–C9–C9	122.7(3)	121.86	C7–C6–O1	119.36(13)	117.26
C8–C9–H9	123.2(4)	117.14	C7–C12–C11	119.99(14)	120.57
C9–C9–H9	116(2)	120.78	C12–C11–C10	120.32(13)	119.77
C9–C8–O3	121(2)	123.21	C11–C10–C9	119.74(13)	119.86
C9–C8–O4	117.7(3)	120.25	C10–C9–C13	119.02(13)	117.52
O2–C6–O1	119.6(3) 124.2(3)	125.51	C9–C13–O3	113.05(12)	112.82
C6–C7–C7	126.9(4)	123.26	H3–O3–C13	114.3(14)	110.46
C6–O1–H1	106(4)	113.49	O3–C13–O4	123.11(14)	122.47
C6–C7–H7	116(3)	117.38	H7–O7–C14	107.9(14)	106.16
C7–C7–H7	117(4)	120.89	O7–C14–O6	123.28(13)	122.15
C7–C6–O2	122.9(3)	125.04	H1W–O1W–H2W	103(2)	102.56
C7–C6–O1	112.9(3)	110.93	H2N–N2–H3N	121.5(19)	120.85
N2–C2–N1	121.4(3)	122.03	N2–C2–N1	121.53(13)	122.85
N1–C2–N3	110.7(3)	110.71	H1N–N1–C2	125.5(14)	124.15
C2–N3–C3	127.5(3)	125.49	N3–C2–N1	110.58(13)	110.93
C2–N3–C4	110.1(3)	109.83	C2–N3–C4	109.95(12)	109.69
C4–C5–N1	107.2(3)	105.13	N1–C5–C4	106.50(12)	105.53
C5–N1–C2	109.8(3)	111.13	N1–C5–O5	124.85(13)	127.5
C4–C5–O5	128.1(3)	127.08	C2–N3–C3	127(13)	125.65
N1–C5–O5	124.8(3)	127.61	H4–C4–H44	109.2(14)	108.97
H3N–N2–H2N	127(5)	120.34	H2C–C3–H1C	109.5(16)	108.74
C2–N1–H1N	131(3)	121.11			
C2–N2–H2N	114(3)	119.69			
C2–N2–H3N	119(4)	124.67			
Torsion angles (°)			Torsion angles (°)		
O3–C8–C9–C9	–167.3(4)	–171.99	O2–C6–C7–C8	–4.2(2)	–0.504
O4–C8–C9–C9	11.9(7)	11.01	O1–C6–C7–C8	175.79(13)	179.71
O1–C6–C7–C7	–176.7(6)	–179.92	O3–C13–C9–C8	2.3(2)	3.86
N2–C2–N3–C3	–1.0(6)	–0.27	O4–C13–C9–C8	–176.48(14)	–176.42
N2–C2–N3–C4	177.91(3)	176.66	O4–C13–C9–C10	1.8(2)	3.53
C2–N1–C5–O5	–179.3(4)	–179.69	N1–C2–N3–C3	165.89(14)	175.65
N2–C2–N1–C5	–178.6(3)	–178.32	N1–C2–N3–C4	1.35(17)	3.16
C3–N3–C4–C5	1.5(4)	–175.05	C2–N1–C5–O5	177.66(13)	179.32
			N3–C4–C5–O5	–177.05(14)	–177.64

compounds the strongest interactions are established between anions and are of type O–H···O (2.555(4) Å (I) and 2. 2.5699(15) Å (II)) parallel to the crystallographic *b*-axis. The creatininium entities in (I) are connected to each other via one N–H···O hydrogen bond, while this interaction is absent in (II). In addition cations and anions in (II) are connected via one strong O–H···O hydrogen bond unlike (I) where we note the absence of this interaction.

Hence, the crystal structure of (I) and (II) was stabilized by strong N–H···O and O–H···O together with weak C–H···O

intermolecular interactions. In (I) and (II) the five membered ring of the creatininium cation is planar; the bond distances and planarity of creatininium cations explain a resonance in imidazolyl ring and charge distribution around N1atom (protonation site).

3.2. DFT quantum chemical calculations

To investigate the molecular structures of (I) and (II), quantum mechanical calculations were carried out using density functional

Table 5
Values of the vibration wave numbers (cm^{-1}) of (I) and (II) calculated using experimental and DFT methods.

Compound (I)				Compound (II)			
Assignments	Infrared	Infrared	Raman	Assignments	Infrared	Infrared	Raman
	ν/cm^{-1} DFT	ν/cm^{-1} Exp	ν/cm^{-1} Exp		ν/cm^{-1} DFT	ν/cm^{-1} Exp	ν/cm^{-1} Exp
O–H and C–O(H) str., N–H ...O str.	3333.9	3333.9		O–H & C–O(H) str.; N–H...O str.	3531.3	3522.1	3104.5
NH ₂ asym. str.	3085.16	3080.5	3089.0	NH ₂ asym. str.	3109.6	3102.3	3069.5
NH ₂ sym. str.			3046.5	NH ₂ sym. str.; Aromatic C–H str.	3008.6	3002.5	3049.0
CH ₃ sym str.	2952.1	2949.5	2959.0	CH ₃ asym str.; (C)O–H str.			2987.5
CH ₂ asym str. N–H...O str	2923.7	2921.2	2925.5	CH ₃ sym str.			2958.5
NH sym. str., N–H...O str., C–N asym. str.			2885.0	CH ₂ asym str. N–H...O str			2931.0
				CH ₂ asym str.			2825.5
C=O str. C–H asy. str. combi.	1760.3	1748.4	1743.5	C=O & O–H str.	2781.3	2776.7	2647.9
C–N asym. str. C=O str., C–C str.			1716.0	C=O str., C–N asym. str.	1741.2	1736.0	
NH ₂ asy. def.; O–H i.p.bend; C–N str.; C=O str.	1686.5	1681.4	1669.5	NH ₂ sciss, C–N str., C=O str.	1710.8	1704.8	1691.5
C=C str.			1612.5	C=O str.	1699.5	1693.2	
				CH ₂ rock, C=O str.	1620.4	1612.1	
COO [−] asym. str.; NH ₂ sym def.	1572.7	1572.7	1476.5	C–N asym. str., COO [−] asym. str.	1559.1	1554.6	1601.2
CH ₂ twist			1430.1	CH ₂ wagging, C–H def.	1507.2	1500.2	1431.7
O–H i.p.bend, C–H i.p.bend.	1420.1	1417.4	1398.0	C–N asym str.; CH ₂ rock.	1460.1	1454.0	
C–C asym., CH ₃ sym. def., CH ₂ wag.	1381.2	1376.6	1344.0	CH ₃ sym def.; CH ₂ wag; O–H i.p. def.	1372.5	1368.5	
C–N sym. str.			1304.5	C–N sym. str.	1272.0	1268.0	
C–C asy. str.			1276.1	C=N str.	1251.8	1248.2	
CH ₂ twist	1279.8	1273.7	1229.5	CH ₂ rock.			1189.5
C–H def.			1203.5	C–N str.; aromatic C–H bend.	1183.1	1174.0	1125.5
C–OH i.p.def.				C–O str.	1108.6	1104.0	
NH ₂ rock	1167.1	1162	1039.2	C–C–N asym str.; CH ₂ wag.	1044.2	1040.0	1002.0
C–N sym. str., CH ₃ rock	1011.6	1006.1	973.5	C–N sym Str.; CH ₃ rock.			
C–H i.p.bend.	972.3	956.5	901.5	CH str.	980.7	978.0	
C–C sym. str.				C – C – N sym str.	889.2	882.1	840.0
C–H i.p.bend.	882.4	873.1	828.5	Aromatic C–H bend.; H ₂ O rock.	842.1	836.2	
C – C str.			768.5	Aromatic C–H bend.	789.5	776.0	769.2
C=O sym	798.9	795.7	720.5	C–N–C str.; C–C–C str.	675.2	670.2	654.3
C=O sym	777.1	774.4	650.2	O–C=O i.p. def.; NH i.p. bend.	610.2	600.6	599.0
CH ₂ rock			597.0	CH ₂ twist; COO [−] wag.	601.3	574.0	385.0
C=O asym., C–H i.p.bend	691	686.0	566.1	COO [−] rock.	536.0	520.0	370.0
C–C=C i.p.bend.	642.5	634.6	458.5	Ring breathing; OH str.			363.1
C–C=O def.	601.2	597.3	411.5	Ring breathing			319.0
COO [−] wag	560.4	555.7	366.0	C–C–C–C. o.ph. def.			225.0
COO [−] rock	448.1	445.5	316.5	Lattice vibration			128.0
C–C–C–C i. ph. def.			282.2				101.2
C–N def.			163.0				77.5
Lattice vibration			105.3				60.2

- **str.**: stretching; **sym. str.**: symmetric stretching; **asym. str.**: asymmetric stretching; **i.p.def.**: in phase deformation; **asy. str. combi.**: asymmetric stretching combination; **asy. def.**: asymmetric deformation; **i.p.bend.**: in plane bending; **wag.**: wagging.

theory (DFT) at the B3LYP/6-311 + G(d,p) level of theory. The calculated values of bond lengths, bond angles, and dihedral angles for (I) and (II) were compared with experimental values obtained by X-ray diffraction. Table 4 summarizes the experimental and optimized geometric parameters of (I) and (II) at the B3LYP/6-311G level using the atom numbering scheme in Figs. 1a and 3a. The obtained results showed good agreement between optimized geometric parameters and structural experimental values. Figs. 1b and 3b shows the optimized geometries of the most stable structures of (I) and (II), which both exhibit C1 symmetry.

It is important to note that the small differences between the calculated and observed geometrical parameters can be explained by the fact that the theoretical calculations were performed with isolated molecules in the gaseous phase while the experimental values have been based on the molecules in the solid state (crystalline state).

3.3. Analysis of vibrational spectra

Compound (I) consists of 38 atoms and compound (II) of 39 atoms having 108 and 111 normal modes of vibration for (I) and (II) respectively. All vibrational modes of the title molecule are IR active because the molecules possess C1 point group symmetry. All the

experimental and theoretical vibrational frequencies of the title molecules, along with corresponding vibrational assignments and intensities are given in Table 5. In general, the computed vibrational frequencies are in excellent agreement with accurate experimental data and are compared with the values found in the literature [45].

FTIR and RAMAN spectra have been used to analysis the chemical bonding and structures (Fig. 5) and they consist of characteristic bands of different functional groups like N–H...O, C–N, COO[−], C–C, C–H, benzene ring, etc. The intermolecular hydrogen bond N–H...O appear in the region 2921.2 cm^{-1} in the IR of spectra for (I). The corresponding vibration is observed at 2952.5, 2931 cm^{-1} in Raman spectra for (I) and (II) respectively. The C–N stretching vibration is occurred at 1681.4, 1704.8 cm^{-1} for (I) and (II) respectively in IR spectra and 1669.5, 1691 cm^{-1} for (I) and (II) in Raman spectra. In the present study, the band at 1681.4 cm^{-1} for (I) in IR spectrum and 1669.5 cm^{-1} in Raman spectrum is due to O–H in-plane bending vibration. The band at 1417.4 cm^{-1} in IR spectrum and 1430 cm^{-1} in Raman spectrum of (I) is assigned to the O–H in-plane bending vibration mixed with C–H in-plane bending vibration. The ionized carboxylic group COO[−] asymmetric stretching observed at 1572.7 cm^{-1} in Infrared spectrum of (I) (Fig. 5). Likewise, the characteristic vibrations of the amine group within the compound (II) appear at 3102.3 cm^{-1} in IR spectra

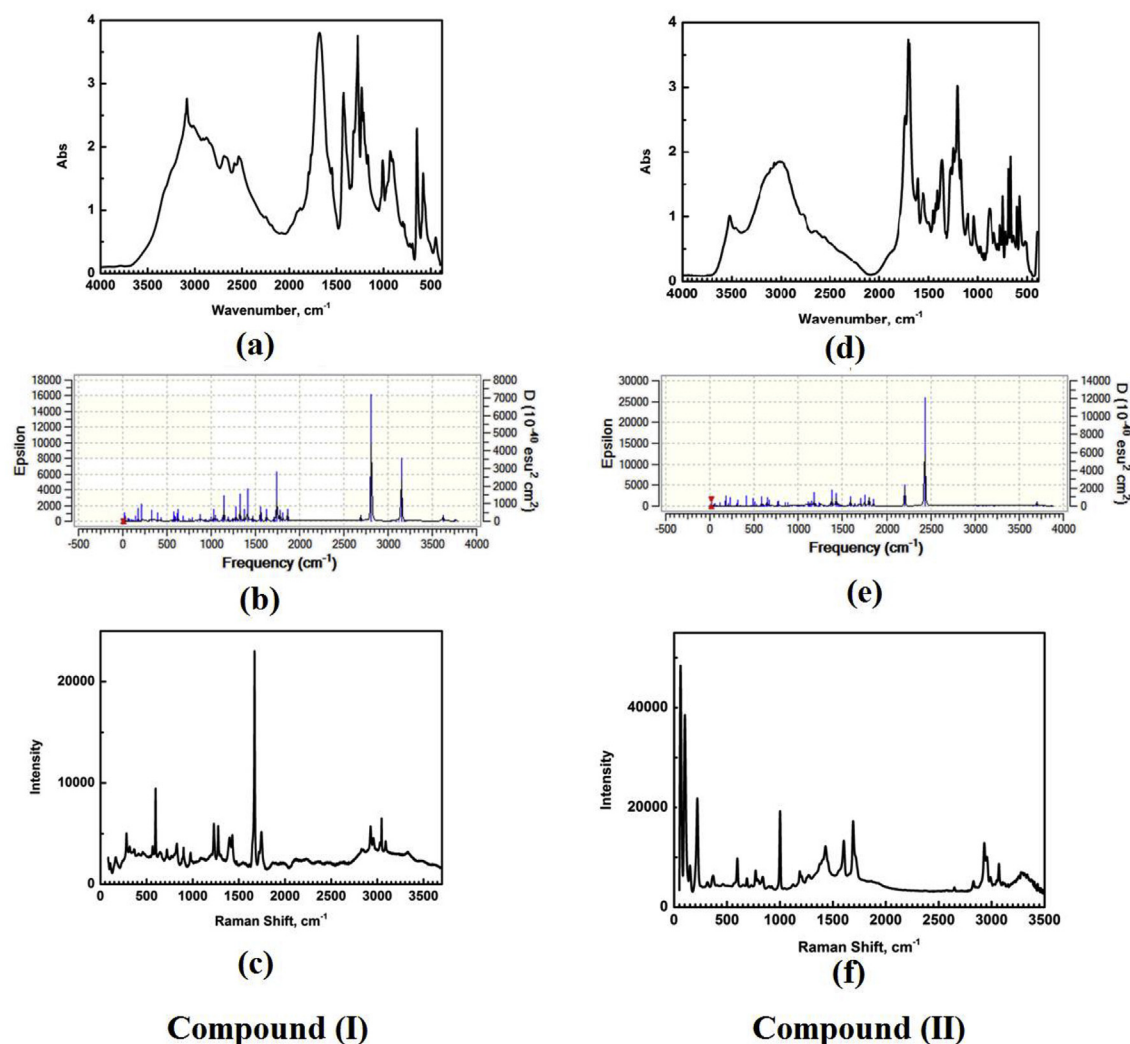


Fig. 5. (a) Experimental and (b) theoretical IR spectra of (I) and (c) Raman spectra of (I). (d) Experimental and (e) theoretical IR spectra of (II) and (f) Raman spectra of (II).

and 3069 cm^{-1} in Raman spectrum. Furthermore, the carboxylate group gives rise to a COO^- asymmetric stretching in the IR spectrum of (II) at 1554.6 cm^{-1} in IR spectra and 1601.2 cm^{-1} in Raman spectrum. The rocking mode occurs at 520 cm^{-1} in IR spectra and the wagging mode appears at 574 cm^{-1} and the scissoring deformation mode is identified at 642.5 cm^{-1} in IR spectrum. Concerning the $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ in-plane deformation mode, it was observed at 600 cm^{-1} in IR spectrum and 599 cm^{-1} in Raman spectrum of (II). The spectral data and the bands assignment for (I) and (II) are shown in Table 5.

3.4. Study of intermolecular interactions by Hirshfeld surface analysis

The Hirshfeld surfaces of (I) and (II) were mapped over d_{norm} ($0.5\text{--}1.5\text{ \AA}$) and are illustrated in Fig. 6. The red circular depressions visible in the front and back surface views indicate hydrogen bonding contacts. The strongest and shortest interactions are due to $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ [$\text{N}2-\text{H}3\text{N}\cdots\text{O}5$, $\text{N}2-\text{H}2\text{N}\cdots\text{O}3$, $\text{N}1-\text{H}1\text{N}\cdots\text{O}4$, $\text{N}2-\text{H}3\text{N}\cdots\text{O}5$ for (I) and $\text{N}2-\text{H}1\text{N}\cdots\text{O}1\text{W}$ for (II)] and $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ [$\text{O}1-\text{H}1\cdots\text{O}3$ for (I) and $\text{O}7-\text{H}7\cdots\text{O}5$, $\text{O}1\text{W}-\text{H}2\text{W}\cdots\text{O}4$, $\text{O}3-\text{H}3\cdots\text{O}1$ for (II)] hydrogen bonds manifest in the Hirshfeld surfaces as the six (06) and the eight (8) bright red areas for (I) and

(II) respectively. The other visible spots on the surfaces correspond to weak $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. So, the color intensity exhibits the intensity of interaction.

Figs. 7 and 8 depict Hirshfeld surface fingerprint plots and percentage contributions of various intermolecular contacts for structures (I) and (II), respectively. The decomposed fingerprint plots exhibited in these figures include the reciprocal $\text{X}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{X}$ contacts in which X atom is located inside (for $\text{X}\cdots\text{H}/d_e < d_i$) or outside (for $\text{H}\cdots\text{X}/d_e > d_i$) the generated HS as an H-atom acceptor.

For both structures, $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ contacts, which are attributed to $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen-bonding interactions, appear as two sharp symmetric spikes in the two dimensional fingerprint maps (Figs. 7b and 8b respectively). They have the most significant contribution to the total Hirshfeld surfaces, with a percent of 44.4% (I) and 44.3% (II). The presence of these long spikes characteristic of strong hydrogen bonds which exhibits the shortest contacts at ca 1.58 \AA for (I) (Fig. 7b) and at ca 1.64 \AA for (II) (Fig. 8b) associated with the anion–anion interactions $\text{O}1-\text{H}1\cdots\text{O}3$ (I) and $\text{O}3-\text{H}3\cdots\text{O}1$ (II). Furthermore, in (II) there are other cation–anion interactions $\text{O}7-\text{H}7\cdots\text{O}5$ (and its reciprocal $\text{O}5\cdots\text{H}7-\text{O}7$) which represent the second shortest contact at ca 1.67 \AA . The cation–cation interactions in (I) $\text{N}2-\text{H}3\text{N}\cdots\text{O}5$ (and its reciprocal $\text{O}5\cdots\text{N}3\text{H}-\text{N}2$) have a short distance of about 1.85 \AA (Fig. 7b).

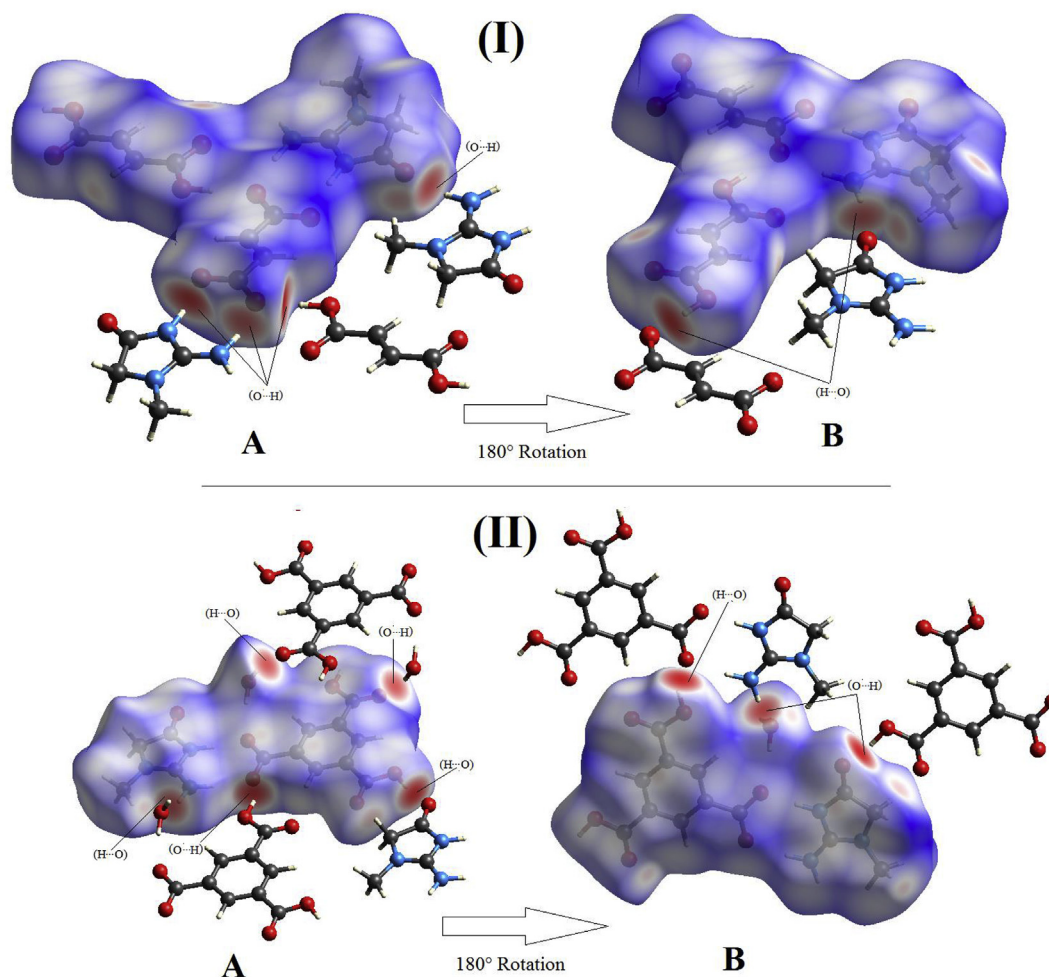


Fig. 6. 3D Hirshfeld maps with d_{norm} in the range 0.5–1.5 Å: A: front view and B back view. Red circle indicating short hydrogen bonds.

The H···H contacts appear in the middle of the scattered points in the two-dimensional fingerprint maps. In the two cases, they were found to be the second highest contributors towards the Hirshfeld surface, after the H···O/O···H contacts, covering 30.0% (Figs. 7c) and 25.4% (Fig. 8c) of the total surfaces for (I) and (II) respectively. Moreover, the fingerprint plot of (II) displays the presence of the shortest H···H contacts at *ca* 2.25 Å, attributed to O3–H3···H2N–N2 interaction (resulting from the hydrogen of the carboxyl group and the hydrogen of the amino group) and its reciprocal interaction N2–H2N···H3–O3 appearing in the 2D fingerprints at about $d_i = 1.25$ Å, $d_e = 0.98$ Å and $d_i = 0.98$ Å, $d_e = 1.28$ Å, respectively. In the case of (I), the spike on the d_e/d_i diagonal line is expanded because of the presence of several H···H interactions. Furthermore, the shortest H···H contact present within (I) assigned to the interaction C4–H4···H7–C7 (and its reciprocal C7–H7···H4–C4); it is built between the H4 hydrogen of the cation ring and the H7 hydrogen of the fumaric acid chain, and it is observed at *ca* 2.18 Å.

The decomposed fingerprint maps of C···H/H···C contacts appear as symmetrical wings in the fingerprint plots and include 12.0% of total Hirshfeld surface area for (II), whereas for (I) includes only 6.5% of the surface with the closest contacts at approximately 3.16 Å (Figs. 8d) and 2.98 Å (Fig. 7e), respectively. For (II) the contact result from the C5···H7/H7···C5 interactions between the C5 atom of creatinine ring and the H7 atom of carboxyl group, and for (I) it

result from the C3–H3A···C8 hydrogen bonds between the H3A atom of the cation's methyl group and the C8 atom of the fumarate's carboxylate group.

The C···O and O···C contacts combined appear as a symmetric spike, on the top left ($d_e > d_i$, O···C) and bottom right ($d_e < d_i$, C···O) of the related plots in Figs. 7d and 8e, comprise 8.1% of the surface for (I) and 8.3% for (II).

Apart from the above interactions, the other C···C and N···H/H···N interactions are also observed. Furthermore, the C···C contacts assigned to the C5···C2/C2···C5 for (I) and C5···C9/C9···C5 for (II) which appear as stacking kite on the middle plot with minimum $d_i + d_e$ values of 3.35 Å for (I) and 3.27 Å for (II) as shown in Figs. 7f and 8f respectively.

The N···H/H···N contacts in (I) and (II) include only 2.8% and 3.0% respectively of the Hirshfeld surface. Such N···H/H···N contacts are included two spikes providing the closest contacts with minimum $d_i + d_e$ values near 3.24 Å attributed to the C3–H3A···N2 (and its reciprocal N2···H3A–C3) hydrogen bond for (I) and 2.68 Å attributed to the C3–H2C···N3 (and its reciprocal N3···H2C–C3) hydrogen bond for (II). In addition, the contacts of O···O, N···O/O···N and N···C/C···N are of low meaning as they are derived from less important interactions with small contributions in the all parts of Hirshfeld surface. The relative contributions of various intermolecular contacts to the Hirshfeld surface area in both compounds are shown in Fig. 9.

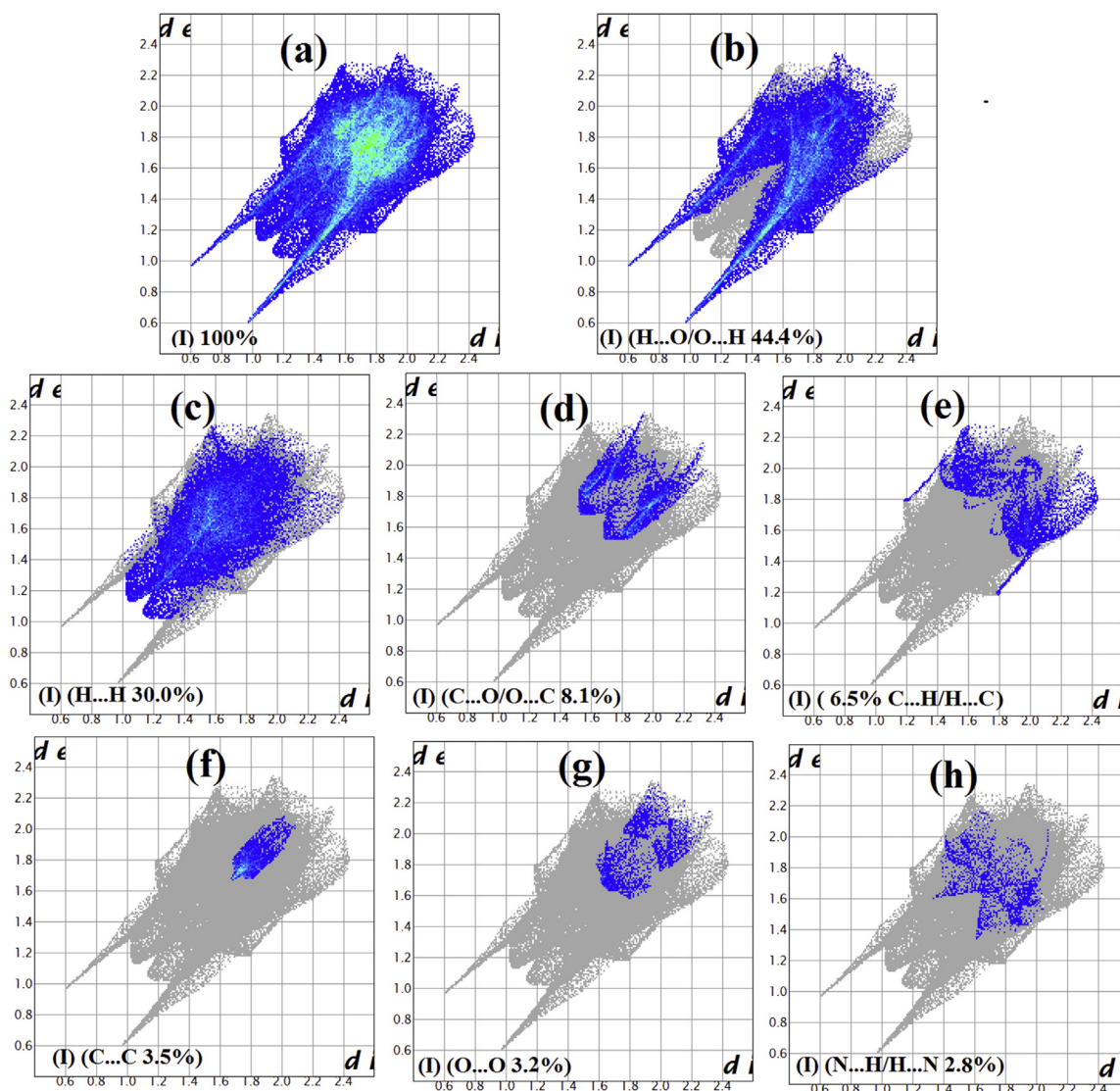


Fig. 7. 2D fingerprint plots of (I) showing percentages of contacts contributed to the total HS area.

This quantitative conclusion shows that the O \cdots H/H \cdots O interactions represent the important percentage of total surface in both compounds. Hence, these interactions constitute the driving force in crystal packings. The Hirshfeld surfaces certainly allow a detailed scrutiny by displaying all the intermolecular interactions within the crystal and this methodology has very important promise in crystal engineering.

3.5. Molecular orbital analysis

The obtained DFT results such as the highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies and their energy gaps (E_{gap}), at B3LYP/6-311 + G(d,p), for the compound (I) and (II) are presented in Table 6.

The HOMO-LUMO analysis was performed to visualize frontier molecular orbitals as well as to examine the charge transfer within the two compounds. These two parameters are imperative for determining and understanding how the molecules interact with other species (Fig. 10). HOMO, the outermost orbital containing electrons has a tendency to release electrons. On the other hand, LUMO orbital has free space to accept electrons. The ability of

charge transfer interactions within molecule can be explained by the HOMO–LUMO energy gap [46,47]. The positive and negative phases are represented by red and green colors, respectively. The energy values correspond to HOMO and LUMO and their energy gap show the chemical activity and kinetic stability of the molecule. In Fig. 10 we note that HOMO orbital is delocalized to the coordinated part of creatininium while the LUMO orbital is delocalized to the fumaric acid in compound (I) and to the tricarboxylate acid in compound (II). The obtained results show that the HOMO-LUMO energy gap of compound (I) is slightly smaller than that for compound (II), indicating therefore that the molecular structure of compound (I) is more favourable for charge transfer than that of compound (II). These results are in good agreement with the Hirshfeld analyses which shows that the contributions of the O \cdots H and H \cdots H interactions to the crystal packing are greater for compound (I).

4. Conclusion

In summary, we have reported in this work the synthesis, structural characterization, vibrational spectroscopy and DFT

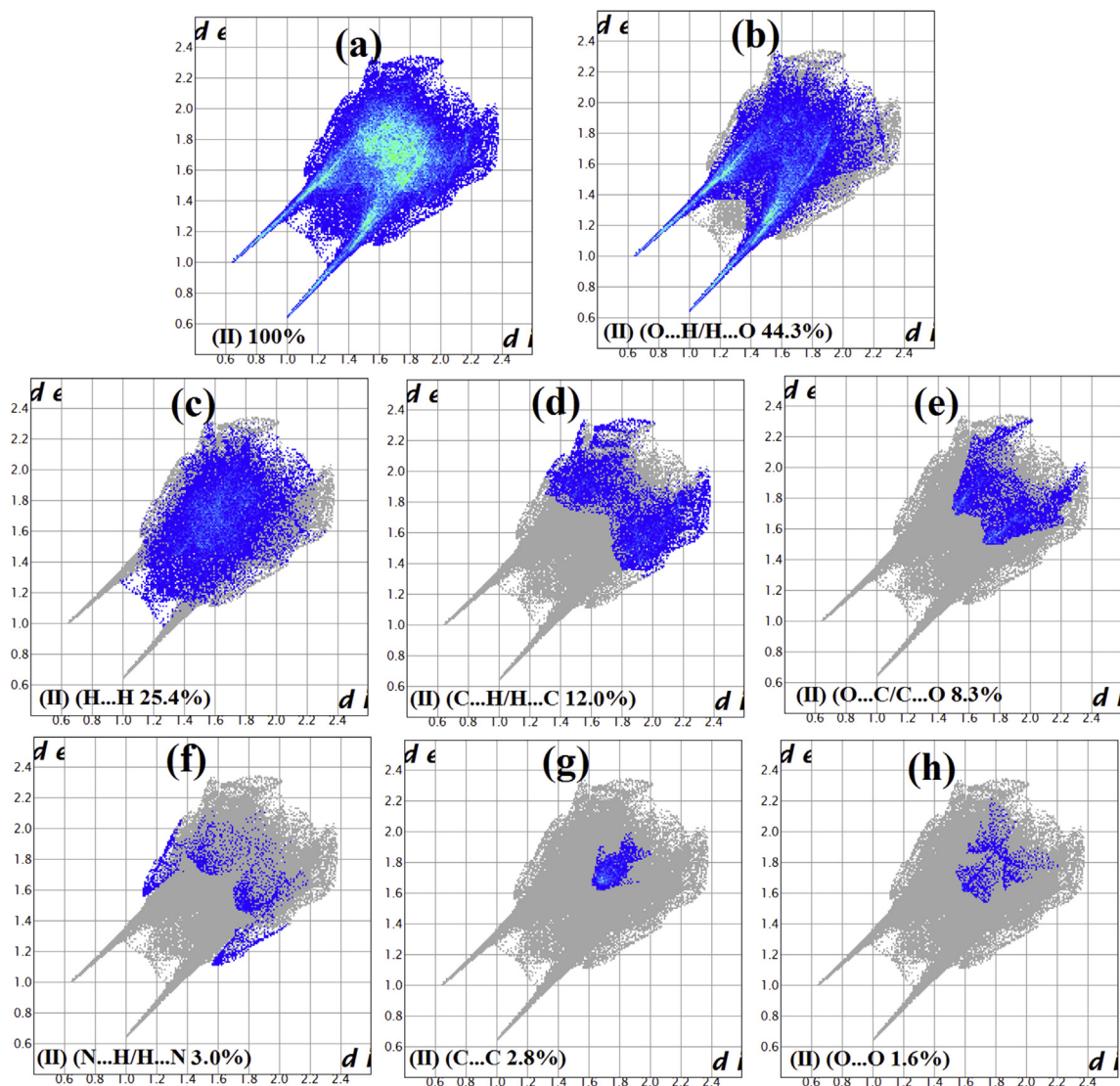


Fig. 8. 2D fingerprint plots of (II) showing percentages of contacts contributed to the total HS area.

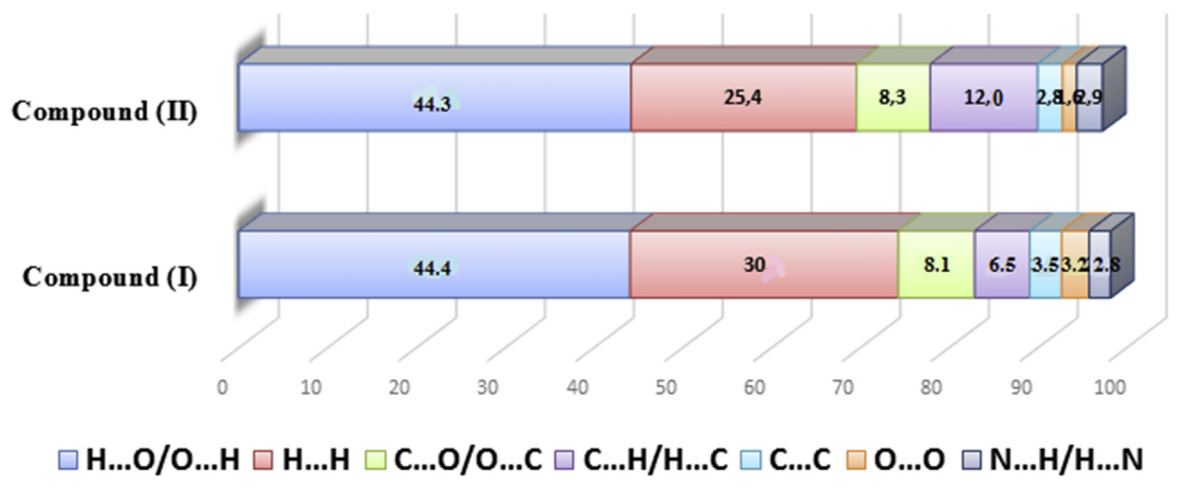


Fig. 9. Relative percentage contributions to the HS area for various intermolecular contacts for (I) and (II).

Table 6
HOMO-LUMO energy values calculated by DFT/B3LYP/6-311 + G(d,p).

Parameters	DFT/B3LYP/6-311 + G(d,p)
Compound (I)	
Total energy (ua)	-1307,3593
E_{HOMO} (eV)	-0,33789
E_{LUMO} (eV)	-0,23287
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO gap}}$ (eV)	0,10502
Compound (II)	
Total energy (ua)	-1270,9231
E_{HOMO} (eV)	-0,33699
E_{LUMO} (eV)	-0,22473
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO gap}}$ (eV)	0,11226

calculation of bis (creatininium) fumarate fumaric acid (**I**) and creatinium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (**II**). Both crystals are centrosymmetric and belongs to monoclinic ($P2_1/c$) and triclinic ($P-1$) systems for (**I**) and (**II**) respectively. The calculated

geometrical parameters, using of B3LYP/6-311 + G(d,p), are in good agreement with the experimental values obtained from the crystallographic data. All the vibrational wavenumbers are calculated and scaled values are compared with experimental FT-IR and Raman spectra. Experimentally observed frequencies are in good agreement with the calculated values. The Hirshfeld surface analysis coupled with the structural investigation reveal that crystal packing of both compounds is characterized by a three-dimensional network of hydrogen bonds and the main contributions are provided by the $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{H}\cdots\text{H}$ interactions, which alone represent ~75% for (**I**) and ~70% for (**II**) of the total contributions to the Hirshfeld surfaces. These findings are in good agreements with the molecular orbital analysis results which show that the HOMO-LUMO energy gap of compound (**I**) is slightly smaller than that for compound (**II**), indicating therefore that the molecular structure of compound (**I**) is more favourable for charge transfer than that of compound (**II**).

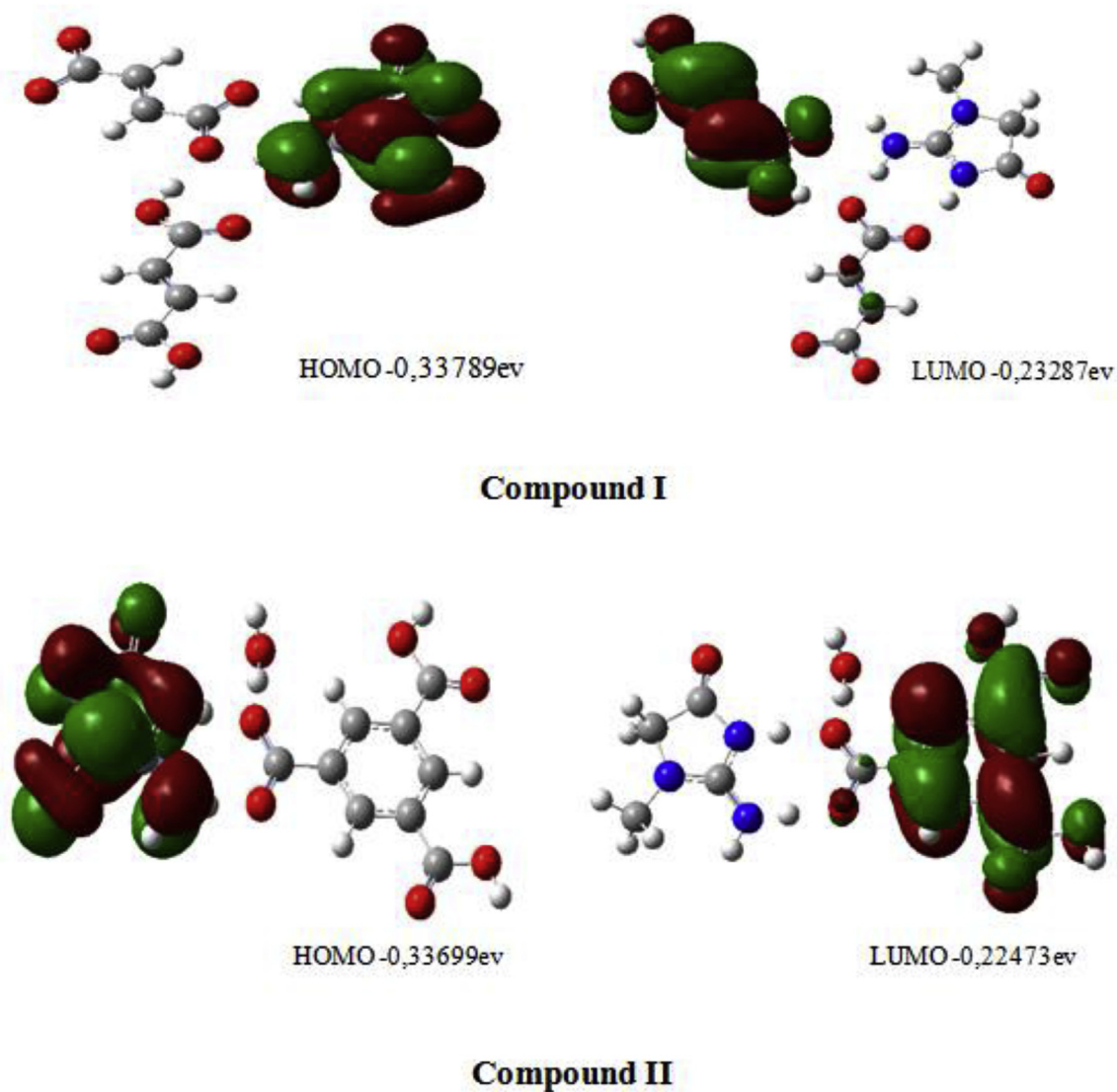


Fig. 10. Frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) of (**I**) (top) and (**II**) (bottom).

Acknowledgements

This work was financially supported by the University 'Abbes Laghrour', Khenchela (Algeria). W. Falek gratefully acknowledges Professor D. Luneau and Mr. G. Pilet from University of Claude Bernard Lyon 1 for providing diffraction facilities and to the X-Ray diffraction platform of the Institut Jean Barriol (University of Lorraine) for complementary structural analysis.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.084>.

References

- [1] V. Thayanithi, P. Praveen Kumar, B. Gunasekaran, *IUCrData* 1, 2016, p. x160989.
- [2] T.L. Wang, H.K. Chiang, H.H. Lu, F.Y. Peng, *Opt. Quant. Electron.* 37 (2005) 1415–1422.
- [3] N.M. Settergren, P. Buhlmann, E.A. Amin, *J. Mol. Struct. Theochem.* 861 (2008) 68–73.
- [4] M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, T. Ohta, Y. Iwasawa, Proton transfer in waterhydroxyl mixed overlayers on Pt (111): combined approach of laser desorption and spatially-resolved X-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Sci.* 603 (10) (2009) 1690–1695.
- [5] R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 48–57.
- [6] R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, *Mater. Lett.* 185 (2016) 214–217.
- [7] R. Thirumurugan, K. Anitha, *J. Mol. Struct.* 1146 (2017) 273–284.
- [8] R. Thirumurugan, B. Babu, K. Anitha, J. Chandrasekaran, *Optic Laser. Technol.* 105 (2018) 106–113.
- [9] R. Thirumurugan, K. Anitha, *Mater. Lett.* 206 (2017) 30–33.
- [10] M.K. Kumar, S. Sudhakar, P. Pandi, G. Bhagavannarayana, R.M. Kumar, *Opt. Mater.* 36 (2014) 988–995.
- [11] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallogr. B* 72 (2016) 171–179.
- [12] C. Ramachandra Raja, A. Antony Joseph, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2507–2509.
- [13] A. Arunkumar, P. Ramasamy, *Mater. Lett.* 123 (2014) 246–249.
- [14] M. Rajkumar, M. Saravanabhavan, A. Chandramohan, *Opt. Mater.* 72 (2017) 247–256.
- [15] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mellamo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2012) 357–361.
- [16] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 71 (2015) 3–8.
- [17] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849–854.
- [18] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 453–457.
- [19] J.K. Labanowski, J.W. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer Verlag, New York, 1991.
- [20] J. Baker, An algorithm for the location of transition states, *J. Comput. Chem.* 7 (1986) 385–395.
- [21] H.B. Schlegel (Ed.), *Modern Electronic Structure Theory: GeometryOptimization on Potential Energy Surfaces*, World Scientific, Singapore, 1994.
- [22] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [23] P.C. Hariharan, J.A. Pople, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213–222.
- [24] A. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [25] A.D. Becke, A new mixing of HartreeFock and local densityfunctional theories, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372–1377.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the ColleSalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J. Vreven, T. Kudin, K.N. Burant, J.C. Millam, J.M. Iyengar, S.S. Tomasi, J. Barone, V. Mennucci, B. Cossi, M. Scalmani, G. Rega, N. Petersson, G.A. Nakatsuji, H. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Klene, M. Li, X. Knox, J.E. Hratchian, H.P. Cross, J.B. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R.E. Yazyev, O. Austin, A.J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J.W. Ayala, P.Y. Morokuma, K. Voth, G.A. Salvador, P. Dannenberg, J.J. Zakrzewski, V.G. Dapprich, S. Daniels, A.D. Strain, M.C. Farkas, O. Malick, D.K. Rabuck, A.D. Raghavachari, K. Foresman, J.B. Ortiz, J.V. Cui, Q. Baboul, A.G. Clifford, S. Cioslowski, J. Stefanov, B.B. Liu, G. Liashenko, A. Piskorz, P. Komaromi, I. Martin, R.L. Fox, D.J. Keih, T. Al-Laham, M.A. Peng, C.Y. Nanayakkara, A. Challacombe, M. Gill, P.M.W. Johnson, B. Chen, W. Wong, M.W. Gonzalez, C. Pople, Gaussian 03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2003.
- [28] J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2822–2827.
- [29] A. Cavalli, P. Carloni, M. Recanatini, *Chem. Rev.* 106 (2006) 3497–3519.
- [30] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEngComm* 4 (2002) 378–392.
- [31] M.A. Spackman, P.G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 215–220.
- [32] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *Acta Crystallogr. B* 60 (2004) 627–668.
- [33] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer*, Version 3.1, University of Western Australia, Perth, 2012.
- [34] A. Jahubar Ali, S. Athimoolam, S. Asath Bahadur, *Acta Crystallogr.* 67 (2011) 2905.
- [35] H.S. Wilkinson, W.T.A. Harrison, *Acta Cryst.E* 61 (2005) 1228–1230.
- [36] T. Guinovart, D. Hernandez-Alonso, L. Adriaenssens, P. Blondeau, M.M. Belmonte, F.X. Rius, F.J. Andrade, P. Ballester, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 2435–2440.
- [37] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1555–1573.
- [38] M. Hemamalini, H.K. Fun, *Acta Crystallogr. E* 66 (2010) 2093–2094.
- [39] F.F. Said, B.F. Ali, D. Richeson, I. Korobkov, *Acta Crystallogr. E* 68 (2012) 1906.
- [40] S. Dong, Y. Tao, X. Shen, Z. Pan, *Acta Crystallogr. C* 69 (2013) 896–900.
- [41] S. Jin, Y. Zhao, B. Liu, X. Jin, H. Zhang, X. Wen, H. Liu, L. Jin, D. Wang, *J. Mol. Struct.* 1099 (2015) 601–615.
- [42] C.B. Aakeröy, M.E. Fasulo, J. Desper, *Mol. Pharm.* 4 (2007) 317–322.
- [43] S. Pré, H. Mendel, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 311–313.
- [44] R. Thomas, G.U. Kulkarni, *J. Mol. Struct.* 873 (2008) 160–167.
- [45] A. Jahubar Ali, S. Thangarasu, S. Athimoolam, S. Asath Bahadur, *RJPBCS* 4 (2013) 1292–1303.
- [46] A.F. Jalbout, B. Trzaskowski, A.J. Hameed, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 4589–4594.
- [47] A.F. Jalbout, A.J. Hameed, B. Trzaskowski, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 1039–1047.

Résumé

Dans ce travail de recherche nous présentons deux nouveaux composés centrosymétriques à transfert de protons résultant d'une réaction entre la créatinine et deux acides carboxyliques: l'acide fumarique (pour former le **Bis créatininium fumarate acide fumarique (BCFF)**) et l'acide trimésique (pour donner le **créatininium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (CTMA)**). Ils cristallisent dans les groupes d'espace $P2_1/c$ et $P-1$ respectivement. Les structures cristallines sont principalement stabilisées par des liaisons hydrogène intermoléculaires fortes de type $N-H...O$ et $O-H...O$ et faible de type $C-H...O$, leurs modes de vibrations IR et Raman ont été attribués. Les similitudes et les différences structurelles ont été interprétées à la lumière de l'analyse de surface 3D de Hirshfeld et des tracés d'empreintes digitales 2D associées, qui ont permis de mieux comprendre qualitativement et quantitativement les interactions intermoléculaires. Les résultats des paramètres structurels et les fréquences vibrationnelles théoriques sont en bon accord avec les investigations expérimentales. Cependant, l'écart énergétique entre HOMO et LUMO obtenu à partir de l'analyse des orbitales moléculaires indique que le composé (**BCFF**) est caractérisé par une structure moléculaire plus favorable au transfert de protons.

Mots-clés: Composés à transfert de protons, diffraction des rayons X, spectroscopie FTIR, Raman, calculs DFT, surface Hirshfeld.

Abstract

The title compounds are two proton-transfer materials resulting from reactions between créatinine and two carboxylic acids: fumaric acid, to form créatininium fumarate fumaric (**BCFF**), and trimesic acid, to give créatininium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate (**CTMA**). The title compounds crystallize in a centrosymmetric space groups $P2_1/c$ (**BCFF**) and $P-1$ (**CTMA**). Moreover, the crystal structures are primarily stabilized through intramolecular $N-H...O$ and $O-H...O$ hydrogen bonds and intermolecular $C-H...O$. The structural similarities and subtle differences have been interpreted in view of the 3D Hirshfeld surface analysis and associated 2D fingerprint plots, which enabled detailed qualitative and quantitative insight into the intermolecular interactions. The results of the theoretically predicted structural parameters and vibrational frequencies are in good agreements with the experimental investigations. These results show that both compounds exhibit similar features, however the energy gap between HOMO and LUMO obtained from the molecular orbital analysis indicates that compound (**BCFF**) is characterized by a molecular structural more favourable for charge transfer.

Keywords: Charge transfer compounds, X-ray diffraction, FTIR, Raman spectroscopy, DFT calculations, Hirshfeld surface.

ملخص

في هذا البحث، تحصلنا على مركبان جديان يتمتعان بمركزية التناظر، الناتجة عن نقل البروتون في التفاعل بين الكرياتينين و أحماض كربوكسيلية: حمض الفوماريك لتشكيل (**BCFF**) و حمض التريميسيك لإعطاء (**CTMA**)، يتبلوران في المجموعة الفضائية ($P-1$)، ($P2_1/c$) على التوالي. يتم تثبيت الهياكل البلورية بشكل رئيس بواسطة الروابط الهيدروجينية القوية من النوع $N-H...O$ ، $O-H...O$ وضعيفة من النوع $C-H...O$ ، وقد عرفت أنماطها الاهتزازية بالأشعة تحت الحمراء و الرامان. تم تفسير الاختلافات الهيكلية في ضوء تحليل السطح ثلاثي الأبعاد لـ Hirshfeld وما يرتبط بها من البصمات ثنائية الأبعاد، و التي سمحت لنا بالفهم النوعي والكمي الأفضل للتفاعلات بين الجزيئات. نتائج المعالم الهيكلية و الترددات الاهتزازية النظرية في اتفاق جيد مع النتائج التجريبية. و مع ذلك، تشير فجوة الطاقة بين HOMO و LUMO التي تم الحصول عليها من تحليل المدارات الجزيئية إلى أن المركب (**BCFF**) يتميز بهيكل جزيئي أكثر ملائمة لنقل البروتون.

الكلمات المفتاحية: مركبات نقل البروتون، حيودة الأشعة السينية، مطياف الأشعة تحت الحمراء و الرامان، حسابات نظرية، سطح هرشفيلد.