

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abbes Laghrour Khenchela
Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences de la Matière



N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Abbes Laghrour Khenchela
En Chimie et Physique de la Matière Condensée

présentée et soutenue publiquement par

Takouachet Radhwane

Le / /2016

Intitulée

Composés hybrides et complexes organométalliques à base d'amines et de bases azotées.

Membres du Jury :

| | | |
|------------------------------|--------------|--|
| Pr. Boumaaza Abdecharif | Président | Université Abbes Laghrour Khenchela |
| Pr. Benali-Cherif Nourredine | Encadreur | École Nationale Polytechnique Constantine |
| Dr. Bendeif El-Eulmi | Invité | Université de Lorraine- Nancy (France) |
| Dr. Boudjada Ali | Examineur | Université des frères Mentouri-Constantine-1 |
| Dr. Benlechheb Eltahir | Examineur | Université Abbes Laghrour Khenchela |
| Dr. Bouchouit Karim | Examineur | Université de Jijel |
| Pr. Djelloul Abdelkader | Examineur | Université Abbes Laghrour Khenchela |
| Dr. Messai Amel | Examinatrice | Université Abbes Laghrour Khenchela |

À mes chers parents

À ma femme

À mon fils Djaouad

À ma famille et belle famille

À mes amis

Je dédie ce travail...

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPI²A), Faculté des Sciences et Technologies, Université Abbes Laghrour de Khenchela.

Alors que les douleurs de l'enfantement de la thèse commencent à se calmer, il est temps de remercier les personnes si nombreuses qui m'ont tant aidé -tant donné, en fait. L'exercice est difficile tant il est vrai que la sincérité est toujours impudique.

*Je tiens à remercier Mr le professeur **Benali-Cherif Nourredine** qui est à l'origine de ce travail. C'est un honneur pour moi de travailler avec lui et je ne peux qu'admirer son talent. Je lui suis infiniment reconnaissante, non seulement parce qu'il a accepté de me prendre en thèse, mais aussi parce qu'il a partagé ses idées avec moi. Il a dirigé ma thèse avec beaucoup de patience et il a dédié beaucoup de temps à mon travail en étant toujours très disponible. Je ne saurais vous remercier assez.*

*Depuis le début de ma thèse, Docteur **El-Eulmi Bendeif** a été très présent. Merci à vous de m'avoir accueilli gentilleme nt dans votre laboratoire CRM2 à Nancy, merci pour les expériences de diffractions sur monocristaux, merci pour vos réponses qui m'ont toujours éclairci les idées. Enfin, je vous remercie énormément d'avoir accepté de faire partie de mon jury.*

*Je remercie Monsieur le Professeur **Benounis Messaoud** pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en me faisant l'honneur de présider ce jury.*

*Que Monsieur le Docteur **Boudjada Ali** soit remercié pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse.*

*Je remercie également le Docteur **Bouchouit Karim** pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour le temps qu'il m'a accordé pour examiner cette thèse.*

*Je voudrais exprimer ma gratitude au Docteur **Benlechheb Eltahir** pour l'intérêt qu'il a bien voulu accorder à mon travail et l'honneur qu'il m'a fait en faisant partie de ce jury.*

De la même manière, je veux remercier mes enseignants. A l'heure ou je m'apprête à soutenir ma thèse de doctorat -diplôme ô combien chargé de symboles !- je mesure la lourde dette envers tous ces gens formidables qui, conscients de la force émancipatrice de la connaissance, ont choisi de la transmettre et m'ont ainsi appris à penser librement.

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

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

Tout au long de ces années de thèse, j'ai bénéficié du soutien constant de tous mes amis qui m'ont pardonné, ici et là bas, d'être moins présent,

Merci à ma famille et ma belle famille qui m'ont toujours offert affection et compréhension.

Liste des figures

| Partie | Figure | Titre | Page |
|-----------|--|---|------|
| A | Figure 1 | Le calorimètre Mettler Toledo DSC1. | 09 |
| | Figure 2 | Creuset en aluminium utilisé dans les mesures DSC. | 09 |
| | Figure 3 | Schéma illustrant la loi de Bragg. Interférence constructive quand la différence de marche entre les rayons diffractés est un multiple entier de λ . | 11 |
| | Figure 4 | Cliché de diffraction. | 11 |
| | Figure 5 | Diffractomètre à rayons-X double microsource Cu-Mo SuperNova (Oxford diffraction). | 12 |
| B | | CHAPITRE 1 | |
| | Figure 1 | Schéma montrant le pourcentage de nos travaux par rapport à ce qui a été étudié et reporté sur la CSD. | 22 |
| | Figure 2 | Cas particulier : Interaction cation-cation dans le composé Anilinium Hydrogenoxalate Hemihydrate. - Interaction cation-cation dans le composé Anilinium Hydrogenoxalate Hemihydrate. | 24 |
| | Figure 3 | Cristaux de l'acide sélénieux de couleur rose claire. | 25 |
| | Figure 4 | Site de protonation de l'aniline. | 25 |
| | Figure 5 | Influence de la température sur les paramètres de maille a (Å), b (Å) et le volume (A^3). | 27 |
| | Figure 6 | Courbe DSC du composé $[(Ani)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$. Refroidissement-chauffage de l'échantillon cristallin dans l'intervalle de température de 300 à 123K. | 29 |
| | Figure 7 | Les spectres FTIR du composé $[(Ani)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$ en fonction de la température. | 30 |
| | Figure 8 | Spectres FT-IR du composé $[(Ani)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$ en fonction de la température (300-9K). | 32 |
| | Figure 9 | Spectres IR en fonction de la température : Chauffage de 9K jusqu'à 300 K. | 32 |
| | Figure 10 | Spectres FT-IR du composé $[(Ani)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$ en fonction de la température, en chauffant de 9K à 300 K. | 33 |
| | Figure 11 | Spectres FT-IR du composé $[(Ani)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$ en fonction de la température, correspondant aux modes vibrationnels des liaisons hydrogène O—H ... O et N—H ... O. | 34 |
| | Figure 12 | L'unité asymétrique du composé $[(Ani)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$. | 37 |
| | Figure 13 | Empilement cristallin du composé $[(Ani)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$, | 38 |
| | Figure 14 | Empilement cristallin du composé $[(Ani)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$, exposant les différentes couches cationiques et anioniques. | 38 |
| | Figure 15 | Environnement stabilisant les deux anions $HSeO_3^-$ non désordonnés. | 40 |
| | Figure 16 | Couches formées par les anions A et B. | 40 |
| Figure 17 | Enchaînement en zigzag des couples A et B. | 41 | |

| | | | |
|-----------|--|---|----|
| B | Figure 18 | Interactions Cations-molécules d'eau. | 42 |
| | Figure 19 | Désordre et angle de rotation des cations anilinium à 295 K. | 44 |
| | Figure 20 | Matérialisation du taux d'occupation 1/2. | 45 |
| | Figure 21 | Liaisons hydrogène, rotation et désordre des cations anilinium à 293 K. | 46 |
| | Figure 22 | Projection des entités cationiques dans le plan (bc). | 46 |
| | Figure 23 | Projection des dimères cationiques dans le plan (ac). | 47 |
| | Figure 24 | L'unité asymétrique du composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 100K. | 49 |
| | Figure 25 | L'unité asymétrique du composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 225K | 50 |
| | Figure 26 | Liaisons hydrogène formées par les atomes d'oxygène autour des anions HSeO ₃ ⁻ . | 52 |
| | Figure 27 | Liaisons hydrogène, rotation et désordre du cation anilinium à 100 K. | 53 |
| | Figure 28 | Liaisons hydrogène, rotation et désordre du cation anilinium à 225 K. | 53 |
| | Figure 29 | Couleurs appropriées à d_{norm} dans la <i>SH</i> . | 55 |
| | Figure 30 | Représentation d_{norm} de la <i>Surface de Hirshfeld</i> à 293K. | 56 |
| | Figure 31 | Entourage moléculaire de la <i>Surface de Hirshfeld</i> . | 57 |
| | Figure 32 | <i>Surface de Hirshfeld</i> illustrant les faibles liaisons hydrogène. | 57 |
| | Figure 33 | Empreintes digitales du composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 293 K montrant la totalité des contacts interatomiques. | 58 |
| | Figure 34 | Empreintes digitales dévoilant les pourcentages des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la <i>SH</i> dans le composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 293 K. | 60 |
| | Figure 35 | Mode de représentation d_e de la <i>SH</i> visualisant l'environnement anionique. | 61 |
| | Figure 36 | Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la <i>SH</i> entourant les anions hydrogène sélénite à 293 K. | 61 |
| | Figure 37 | Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la <i>SH</i> autour des anions. | 62 |
| | Figure 38 | Construction du mode d_e de la <i>SH</i> autour des cations désordonnés à 293 K. | 63 |
| | Figure 39 | Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la <i>SH</i> entourant les anions hydrogène sélénite. | 64 |
| | Figure 40 | Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la <i>SH</i> entourant les anilinium désordonnés. | 65 |
| | Figure 41 | Environnement moléculaire entourant la <i>surface de Hirshfeld</i> établie autour du composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 100K . | 66 |
| | Figure 42 | <i>Surface de Hirshfeld</i> illustrant les faibles interactions intermoléculaires. | 67 |
| | Figure 43 | <i>Surface de Hirshfeld</i> illustrant les faibles interactions intermoléculaires. | 70 |
| | Figure 44 | Empreintes digitales dévoilant les proportions des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la <i>SH</i> à 100 K. | 71 |
| Figure 45 | Mode de représentation d_e de la <i>SH</i> visualisant l'environnement de l'anion H ₂ SeO ₃ . | 71 | |
| Figure 46 | Schéma 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la <i>SH</i> entourant l'anion hydrogène sélénite à 100 K. | 71 | |
| Figure 47 | Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la <i>SH</i> autour | 72 | |

| | | | |
|-----------|---|---|-----|
| | | des anions. | |
| B | Figure 48 | Construction du mode d_e de la <i>SH</i> autour du cation désordonné à 100K. | 73 |
| | Figure 49 | Graphique 2D de la totalité des contacts entourant le cation désordonné à 100 K. | 73 |
| | Figure 50 | Empreintes digitales représentant les points (d_i , d_e) découlant des différents contacts intermoléculaires. | 74 |
| | Figure 51 | Environnement moléculaire de la <i>SH</i> englobant le composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 225 K. | 75 |
| | Figure 52 | Surface de Hirshfeld illustrant les faibles liaisons hydrogène. | 76 |
| | Figure 53 | Graphiques 2D de la totalité des contacts entourant le composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 225 K. | 76 |
| | Figure 54 | Empreintes digitales représentant les points (d_i , d_e) résultant des différents contacts intermoléculaires. | 78 |
| | Figure 55 | La <i>surface de Hirshfeld</i> autour des anions colorée selon d_e . | 79 |
| | Figure 56 | Empreinte 2D montrant la totalité des contacts entourant les anions du composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 225 K. | 79 |
| | Figure 57 | Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la <i>SH</i> autour des anions. | 80 |
| | Figure 58 | Représentation du mode d_e de la <i>SH</i> autour des cations désordonnés à 225 K. | 80 |
| | Figure 59 | Empreinte 2D montrant la totalité des contacts entourant les cations à 225 K. | 81 |
| | Figure 60 | Graphes 2D des contacts les plus dominants sur la <i>SH</i> autour des anions. | 81 |
| Figure 61 | Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires à la <i>surface de Hirshfeld</i> dans le composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 293 K, 100 K et 225 K. | 82 | |
| | | CHAPITRE 2 | |
| B | Figure 1 | Liaisons hydrogène inter mélaminium de type N—H...N dans le cas monoprotiné. | 95 |
| | Figure 2 | Liaisons hydrogène inter couche de type C—C dans le cas monoprotiné. | 95 |
| | Figure 3 | Liaisons hydrogène inter mélaminium dans le cas diprotiné. | 96 |
| | Figure 4 | Liaisons hydrogène inter mélamine dans le cas non protoné. | 96 |
| | Figure 5 | Site de protonation de la mélamine. | 99 |
| | Figure 6 | Ortep de la molécule du composé (Mel) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O. | 100 |
| | Figure 7 | Interaction anion-molécule d'eau dans le composé [(Mel) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O]. | 100 |
| | Figure 8 | Empilement cristallin du composé [(Mel) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O]. | 102 |
| | Figure 9 | Désordre et angles de rotations de l'anion hydrogène sélénite. | 103 |
| | Figure 10 | Matérialisation du taux d'occupation 2/3 et 1/3. | 104 |
| | Figure 11 | Vue en perspective des anions et des molécules d'eau désordonnés. | 104 |
| | Figure 12 | Cercles formés par les interactions anion-anion. | 105 |
| | Figure 13 | Environnement stabilisant le cation mélaminium. | 107 |

| | | | |
|----------|-----------|---|-----|
| B | Figure 14 | Couches formées par les cations mélaminium. | 108 |
| | Figure 15 | Emplacements des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du composé [(Mel) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O]. | 110 |
| | Figure 16 | Attribution des interactions interatomiques de la représentation d_{norm} de la SH englobant le composé [(Mel) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O]. | 111 |
| | Figure 17 | Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la SH entourant le composé [(Mel) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O]. | 113 |
| | Figure 18 | La surface de Hirshfeld autour de l'anion désordonné H ₂ SeO ₃ colorée selon d_e . | 114 |
| | Figure 19 | Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant l'anion hydrogène sélénite désordonné. | 115 |
| | Figure 20 | Construction du mode d_e de la SH autour du cation mélaminium. | 115 |
| | Figure 21 | Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant le cation mélaminium | 116 |
| | Figure 22 | Construction du mode d_e de la SH autour de la molécule d'eau désordonnée. | 117 |
| | Figure 22 | Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant la molécule d'eau | 117 |
| C | Figure 1 | Bases pyrimidiques et puriques. | 124 |
| | Figure 2 | Cliché historique de l'ADN par Watson et Crick. | 125 |
| | Figure 3 | Chaîne en double hélice de l'ADN. | 125 |
| | Figure 4 | Couples de bases azotés dans la structure de l'ADN. | 126 |
| | Figure 5 | Représentation d'un nucléotide. | 127 |
| | Figure 6 | Les liaisons hydrogène inter cytosinium dans le cas non et monoprotiné à la foie. | 129 |
| | Figure 7 | Liaisons hydrogène inter cytosinium dans le cas monoprotiné. | 130 |
| | Figure 8 | Liaisons hydrogène inter cytosine. | 131 |
| | Figure 9 | Site courant de protonation de la cytosine. | 133 |
| | Figure 10 | ORTEP de l'unité asymétrique du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻]. | 134 |
| | Figure 11 | Vue de la structure du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻] suivant l'axe b . | 134 |
| | Figure 12 | Empilement des anions et des cations dans la structure cristalline du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻] | 135 |
| | Figure 13 | Projection des entités anioniques sur le plan (bc). | 136 |
| | Figure 14 | Chaînes infinies (HSeO ₃) _n ⁻ formées par les interactions entre les groupements anioniques. | 137 |
| | Figure 15 | Le réseau de liaisons hydrogène dans le composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻]. | 140 |
| | Figure 16 | L'arrangement en zigzag des cations cytosinium. | 140 |
| | Figure 17 | Projection des différents dimères cationiques sur le plan (bc). | 141 |
| | Figure 18 | Superposition des couches A et B dans le plan (bc). | 141 |
| | Figure 19 | Emplacements des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻]. | 144 |
| | Figure 20 | Attribution des interactions interatomiques de la représentation d_{norm} de la SH englobant le composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻]. | 145 |
| | Figure 21 | Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la SH entourant le composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻]. | 147 |

| | | | |
|---|-----------|--|-----|
| C | Figure 22 | Représentation du mode d_e de la SH visualisant les contacts O...H et H...H autour de l'anion H_2SeO_3^- | 147 |
| | Figure 23 | Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant l'anion hydrogène sélénite. | 148 |
| | Figure 24 | Représentation du mode d_e de la SH autour du cation cytosinium | 149 |
| | Figure 25 | Empreinte 2D de <i>la surface de Hirshfeld</i> enveloppant le cation cytosinium, illustrant les couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques. | 149 |
| | Figure 26 | Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant le cation cytosinium | 150 |

Liste des tableaux

| Partie | Tableau | Titre | Page |
|------------|---|--|------|
| B | CHAPITRE 1 | | |
| | Tableau 1 | Composés à base d'acide sélénieux reportés sur la CSD. | 20 |
| | Tableau 2 | Composés hybrides à base d'aniline présents dans la CSD. | 23 |
| | Tableau 3 | Paramètres de maille du composé (Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O à (100 K, 225 K et 293 K) | 26 |
| | Tableau 4 | Paramètres de maille à différentes température. | 28 |
| | Tableau 5 | Principales données cristallographiques et détails de l'affinement structurale du composé (Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O à 100 K, 225 K et 293 K. | 36 |
| | Tableau 6 | Longueurs (Å) et angles de liaison (°) dans le groupement HSeO ₃ ⁻ à 293 K. | 39 |
| | Tableau 7 | Paramètres structuraux, des longueurs de liaison (Å) et des angles de liaison (°) du cation anilinium à 293 K. | 43 |
| | Tableau 8 | Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) à 293 K. | 48 |
| | Tableau 9 | Paramètres structuraux, des longueurs de liaison (Å) et des angles de liaison (°) du composé [(Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O] à 100 et 225 K. | 51 |
| Tableau 10 | Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) à 100 K et 225 K. | 54 | |
| B | CHAPITRE 2 | | |
| | Tableau 1 | Composés hybrides à base de la mélamine présents dans la CSD. | 91 |
| | Tableau 2 | Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé [(Mel) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O]. | 98 |
| | Tableau 3 | Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) dans le cation mélaminium. | 105 |
| | Tableau 4 | Déviations des atomes du cation par rapport au plan moyen du cycle. | 107 |
| Tableau 5 | La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans le composé (Mel) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O. | 109 | |

| | | | |
|----------|-----------|--|-----|
| C | Tableau 1 | Composés hybrides à base de cytosine présents dans la CSD. | 128 |
| | Tableau 2 | Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻]. | 132 |
| | Tableau 3 | Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le groupement HSeO ₃ ⁻ . | 136 |
| | Tableau 4 | Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) dans le cation cytosinium. | 138 |
| | Tableau 5 | Déviations des atomes du cation cytosinium par rapport au plan moyen. | 139 |
| | Tableau 6 | La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °). | 142 |

Liste des schémas

| Partie | schéma | Titre | Page |
|---------------|---------------|---|-------------|
| B | Schéma 1 | Réaction de protonation du composé (Ani) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O. | 25 |
| | Schéma 1 | Réaction de protonation du composé (Mel) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ , H ₂ O. | 97 |
| C | Schéma 1 | Réaction de protonation du composé (Cyt) ⁺ , (HSeO ₃) ⁻ . | 131 |

Liste des abréviations

- ❖ **Anilinium hydrogène sélénite monohydrate** ($C_6H_{11}NO_4Se$) : **(Ani)⁺**, **(HSeO₃)⁻**, **H₂O**
- ❖ **Mélatinium hydrogène sélénite monohydrate** ($C_3H_{10}N_6O_4Se$) : **(Mel)⁺**, **(HSeO₃)⁻**, **H₂O**
- ❖ **Cytosinium hydrogène sélénite** ($C_4H_9N_3O_5Se$) : **(Cyt)⁺**, **(HSeO₃)⁻**
- ❖ **Adeninium hydrogène sélénite** ($C_5H_7N_5O_3Se$) : **(Adn)⁺**, **(HSeO₃)⁻**
- ❖ **DSC** : Calorimétrie à balayage différentiel.
- ❖ **GOOF** : Estimé de la variance.
- ❖ **R facteur** : Facteur de reliabilité non-pondéré.
- ❖ **RW** : Facteur de reliabilité pondéré.
- ❖ **SIR** : Semi invariant Représentation.
- ❖ **SHELX** : Programme d'analyse des structures cristallines.
- ❖ **SHELXS** : Solution (Solve).
- ❖ **SHELXL** : Analyse par moindre carrées (Least Square).
- ❖ **SH** : Surface de Hirshfeld

Table des matières

| | |
|----------------------------|---|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE..... | 1 |
|----------------------------|---|

PARTIE A

METHODES EXPERIMENTALES

| | |
|---|----|
| I. Calorimétrie à balayage différentiel DSC | 8 |
| II. Diffraction des rayons x sur monocristal..... | 10 |
| III. La spectroscopie infrarouge..... | 13 |

PARTIE B

ETUDE STRUCTURALE DE NOUVEAUX COMPOSES ORGANOSELENIES A BASE D'AMINES

Chapitre 1 : Subtile transition de phase, spectroscopie IR et analyse de la *SH* du nouveau composé Anilinium Hydrogène Sélénite Monohydrate

| | |
|---|----|
| I. Introduction | 17 |
| II. Etude bibliographique..... | 18 |
| II. 1. Composés semi organiques à base d'acide sélénieux | 18 |
| II. 2. Composés semi organiques à base du cation anilinium..... | 23 |
| III. Synthèse..... | 24 |
| IV. Protonation du cation organique | 25 |
| V. Mise en évidence cristallographique de la subtile transition de phase..... | 26 |
| V. 1. Paramètres de maille | 26 |
| V. 2. Comportement thermique..... | 26 |
| V. 2. a. Influence de la température sur les paramètres de maille..... | 26 |
| V. 2. b. Les analyses DSC | 28 |
| V. 2. c. Etude FT-IR complémentaire..... | 29 |
| VI. Diffraction des rayons x et affinement de la structure | 35 |
| VI. 1. Structure de la phase température ambiante (293K)..... | 37 |
| VI. 1. a. L'unité asymétrique | 37 |
| VI. 1. b. Description de la structure..... | 37 |
| VI. 1. c. Liaisons hydrogène | 47 |
| VI. 2. Structures à basses températures (225 K un 100K) | 48 |
| VI. 2. a. L'unité asymétrique | 48 |
| VI. 2. b. Description des structures à basses températures | 50 |
| VI. 2. c. Liaisons hydrogène | 54 |

| | | |
|------------|---|----|
| VII. | Analyse de la surface de Hirshfeld | 55 |
| VII. 1. | Analyse de <i>la surface de Hirshfeld</i> à 293 K | 56 |
| VII. 1. a. | Représentation d_e de la <i>SH</i> autour des différentes entités | 60 |
| VII. 2. | Analyse de <i>la surface de Hirshfeld</i> à 100K | 65 |
| VII. 2. a. | Représentation d_e de la <i>SH</i> autour des différentes entités | 70 |
| VII. 3. | Analyse de <i>la surface de Hirshfeld</i> à 225K..... | 75 |
| VII. 3. a. | Représentation d_e de la <i>SH</i> autour des différentes entités | 78 |
| VII. 4. | Etude Comparative..... | 81 |
| VIII. | Conclusion | 82 |
| IX. | Références | 84 |

Chapitre 2 : Etude structurale et analyse de la *SH* du nouveau composé Mélaminium Hydrogène Sélénite Monohydrate.

| | | |
|---------|--|-----|
| I. | Introduction | 90 |
| II. | Etude bibliographique | 90 |
| III. | Synthèse..... | 97 |
| IV. | Conditions d'enregistrement et affinement de la structure | 97 |
| V. | Protonation du cation organique | 99 |
| VI. | L'unité asymétrique | 99 |
| VII. | Description de la structure..... | 101 |
| VII. 1. | Entités anioniques..... | 102 |
| VII. 2. | Entités cationiques | 105 |
| VIII. | Liaisons hydrogène | 108 |
| IX. | Analyse de la surface de Hirshfeld | 109 |
| IX. 1. | Analyse de <i>la surface de Hirshfeld</i> autour de l'anion..... | 113 |
| IX. 2. | Analyse de <i>la surface de Hirshfeld</i> autour du cation..... | 115 |
| IX. 3. | Analyse de <i>la surface de Hirshfeld</i> autour de la molécule d'eau..... | 116 |
| X. | Conclusion | 118 |
| XI. | Références | 119 |

PARTIE C

ÉTUDE STRUCTURALE D'UN NOUVEAU COMPOSÉ ORGANOSÉLÉNIÉ A BASE DE BASE AZOTÉE

Chapitre 1 : Etude structurale et analyse de la *SH* du nouveau composé Cytosinium Hydrogène Sélénite.

| | | |
|------|---|-----|
| I. | Introduction | 124 |
| II. | Etude bibliographique | 127 |
| III. | Synthèse..... | 131 |
| IV. | Conditions d'enregistrement et affinement de la structure | 132 |

| | | |
|--------------------------|---|-----|
| V. | Protonation du cation organique | 133 |
| VI. | L'unité asymétrique | 133 |
| VII. | Description de la structure..... | 134 |
| | VII. 1. Entités anioniques | 135 |
| | VII. 2. Entités cationiques | 137 |
| VIII. | Liaisons hydrogène | 142 |
| IX. | Analyse de la surface de Hirshfeld | 142 |
| | IX. 1. Analyse de la <i>surface de Hirshfeld</i> autour de l'anion..... | 147 |
| | IX. 2. Analyse de <i>la surface de Hirshfeld</i> autour du cation..... | 149 |
| X. | Conclusion | 150 |
| XI. | Références | 152 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE..... | | 154 |
| ANNEXES | | 157 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

À quoi tu
penses ?

TOUT EST CHIMIE

je pense à
les milliards d'atomes
qui se sont assemblés
en millions de molécules
pour former une
boule de
glace à la
framboise,
et tout ça
pour en
arriver là...



INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'histoire de la chimie est en fait l'histoire de l'humanité. Un fruit mûr mangé par l'homme préhistorique c'est de la chimie, la découverte majeure que fut le feu (réaction de combustion) c'est de la chimie. La beauté de Cléopâtre grâce –en partie- aux produits de beauté c'est de la chimie.

Des débats qui nous placent au cœur même du développement de la chimie, une science qui nous révèle le caractère passionnant d'un incessant combat : celui de l'homme et de la matière. Ces débats souvent violents contribueront à la construction de notre actuelle chimie. Composante essentielle de la révolution industrielle, la chimie connaîtra en effet un essor sans précédent et de nombreux éléments ou composés nouveaux seront alors découverts.

S'élargissant à de tout nouveaux domaines comme la chimie organique et les prémices de la chimie du vivant, la chimie débouchera aussi sur des applications déterminantes comme le blanchiment par le chlore, la préparation de l'eau de Javel ou de la soude, la fabrication à grande échelle de l'acide sulfurique, la distillation du bois ou de la houille, la chimie des colorants artificiels ou encore la naissance de l'industrie pharmaceutique.

Les applications de la chimie sont multiples pour le meilleur comme pour le pire. De la chimie de la beauté à la catalyse de la chimie minérale à la chimie pharmaceutique, c'est un feu d'artifices débridé.

Comme toute science, la chimie peut servir l'humanité par une utilisation raisonnée et éthique. Elle peut aussi la détruire avec tout les Frankenstein pour qui seul compte la finalité dans un monde où le profit est régi en dogme. *Money-théisme* contre *monothéisme* tel est l'équation à résoudre [1].

Ces présents travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre des recherches portant sur les matériaux hybrides organique/inorganique et sur les relations structures/propriétés. Agir sur la structure afin de modifier, ou moduler, les propriétés est une étape importante dans l'obtention de nouveaux matériaux, et l'effort de recherche en ce sens est crucial. De plus, la compréhension des phénomènes (physiques et/ou chimiques) menant à la modification des propriétés est un des points-clés pour pouvoir diriger a posteriori la synthèse de nouveaux composés dont les propriétés seraient "augmentées".

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" sont l'objet d'un vif intérêt [2-6], permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique (la stabilité thermique et la

¹ VII^{èmes} journée internationales de chimie. 7-9 décembre 2009. Chems Eddine Chitour. *Une brève Histoire de la Chimie*

² Mazeaud, A., Dromzee, Y., & Thouvenot, R. (2000). *Inorg.Chem.* **39**, 6152-6158.

³ Soghomonian, V., Chem, Q., Haushalter, R. C. & Zubietta, J. (1995). *Angew. Chem.* **107**,229-232

⁴ Mayer, C. R., Herson, P. & Thouvenot, R. (1999). *Inorg. Chem.* **38**, 4154163.

⁵ Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J.Am. Chem. Soc.* **120**,12000-12007.

⁶ Baker, L. -J., Bowmaker, G. A., Healy, P.C., Skelton, B. W. & White, A. H. (1992). *J. Chem. Soc. Dalton Tras.* . 989-998.

rigidité) avec celles d'un matériau organique (la flexibilité). Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste. Les applications de ces matériaux couvrent des champs très variés telles que les propriétés électrique [7-8] magnétique [9-10], optique (optique non linéaire) [11-14] électroluminescence [15] et ionique [16-18].

Les composés semi-organiques ont un intérêt dans le domaine biologique, ils peuvent servir de mimes pour expliquer certains comportements des macromolécules biologiques *in vivo*, vu qu'ils sont très riches en interactions intermoléculaires via des ponts hydrogène. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la synthèse de ces composés à matrice organique et anion minéral pour étudier ce type d'interactions et nous avons pu isoler quatre nouveaux composés hybrides à base de l'acide sélénieux.

La chimie du sélénium a connu des développements importants en synthèse organique de façon irrégulière depuis un peu plus d'un siècle [19]. La recherche de nouvelles molécules biologiquement actives nous a incités d'étudier la chimie particulièrement attractive du sélénium, en raison des applications très nombreuses de ses dérivés dans les domaines thérapeutique et biologique. Notre laboratoire s'est intéressé à une nouvelle famille de composés organoséléniés à base de l'acide sélénieux d'amines et de bases azotées. Un domaine en fait très peu exploré malgré l'abondance de travaux sur les dérivés séléniés.

En plus de la synthèse, la caractérisation par diffraction des rayons x, nous avons aussi effectué des mesures calorimétriques (**DSC**) sur le composé $(\text{Ani})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O qui présente une transition de phase. Le phénomène de transition de phase occupe une place importante en physique et chimie de la matière condensée, pour diverses raisons : sa fréquence et sa diversité, son caractère spectaculaire, les propriétés qui y découlent et l'intérêt des problèmes conceptuels qui s'y rattachent.

⁷ Kagan C. R., Mitzi D. B. & Dimitrakopoulos C. D. (1999). *Science*, 286, 945-947.

⁸ Knutson J. L., Martin J. D. & Mitzi D. B (2005). *Inorg. Chem.* 44, 4699-4705.

⁹ Sekine Taketoshi, Okuno Tsunehisa & Awaga Kunio. (1996), *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A* 279 65-72.

¹⁰ Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F., Rastelli, F., Ferro, P. & Besagni, T. (2005). *Appl. Phys. A*, 81,

¹¹ Bouchouit. K., Sofiani. Z., Derkowska. B., Abed. S., Benali-cherif. N., Bakasse. M. & Sahraoui. B., *Opt. Commun.* 2007, **278**, 180-186.

¹² Bouchouit. K., Bougharraf. H., Derkowska-Zielinska. B., Benali-cherif. N. and Sahraoui. B., *Optical Materials.* 2015, **48**, 215-221

¹³ Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar, L. L. (2001). 963-968. *Chem. Mater.* 13, 3728-3740

¹⁴ Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mousdis, G. A. & Papavassiliou, G. C. (2002). *Z. Naturforsch. Teil B*, 57,

¹⁵ Chondroudou K. & Mitzi, D. B. (1999). *Chem. Mater.* 11, 3028-3030

¹⁶ Tominaga Y., Ohno H., *Electrochimica Acta* (2000), 45(19), 3081-3086

¹⁷ Di Noto V., Fauri M., Vittadello M., Lavina S. & Biscazzo S. (2001), *Electrochimica Acta* 46, 1587-1594.

¹⁸ Sawa Haruo & Shimada Yuka. (2004), *Electrochemistry* 72(2), 111-116.

¹⁹ Gunther, W. H. H. (1999). *Organic selenium. Their chemistry and biology*, Wiley, New-York. 107-167.

Dans la première partie de ce manuscrit nous exposons les techniques expérimentales utilisées pour le contrôle de la synthèse ainsi que la caractérisation des matériaux étudiés, on introduit aussi quelques généralités sur les techniques utilisées comme les mesures calorimétriques (DSC) et la spectroscopie FTIR.

La deuxième partie constituée de deux chapitres est consacrée à l'étude structurale détaillée de deux nouveaux composés semi-organiques à base d'amines (aniline et mélamine). Une analyse par diffraction des RX sur monocristal en fonction de la température a été effectuée sur deux composés [(Ani)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O] et [(Mel)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O]. Dans le premier chapitre, nous présentons une étude précise de la variation des paramètres de maille en fonction de la température à 100 K, 225 K et 293 K, ainsi que l'évolution de l'empilement cristallin. Les mesures calorimétriques par DSC et la spectroscopie FTIR confirment la présence d'une subtile transition de phase avec un changement léger des paramètres de mailles observée lors de l'étude de l'évolution structurale en fonction de la température.

Dans la troisième partie nous exposons une étude explicite par diffraction des RX sur monocristal sur un nouveau composé hybrides [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻] à base de l'acide sélénieux (H₂SeO₃) et de la base azotée (cytosine).

Toutes les interactions intermoléculaires présentes dans ces trois (03) nouveaux composés ont été traitées, étudiées et décortiquées en utilisant de nouvelles techniques de présentation et d'investigation dans ces réseaux complexes tridimensionnels en établissant des *surfaces de Hirshfeld* autour de leur unité asymétrique.

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

Ce travail a fait l'objet de deux publications dans des journaux internationaux, *Inorganica Chimica Acta* (ELSEVIER) et *Acta Crystallographica* Section E.

«Structural analysis and IR-spectroscopy of a new anilinium hydrogen selenite hybrid compound: A subtle structural phase transition» [20].

«Cytosinium hydrogen selenite» [21].

Ainsi que de plusieurs communications dans des rencontres scientifiques d'intérêts avérés.

²⁰ Takouachet, R., Benali-Cherif, R., El-Eulmi Bendeif., Benali-Cherif, N., Pillet, S., Schaniel, D. (2016). *Inorganica Chimica Acta*. 446. 6–12.

²¹ Takouachet, R., Benali-Cherif, R. and Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst.* E70, o186–o187.

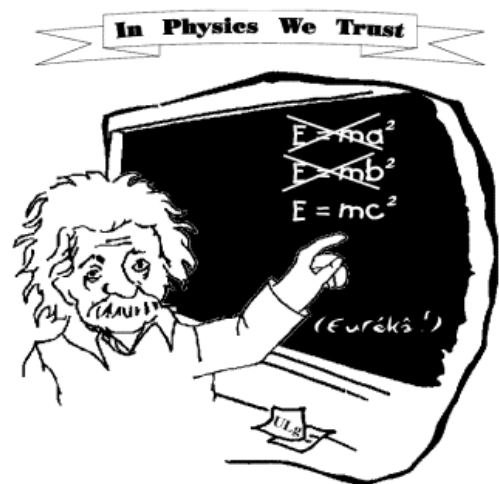
Références.

- [1] VII^{èmes} journée internationaux de chimie. 7-9 décembre 2009. Chems Eddine Chitour. *Une brève Histoire de la Chimie*.
- [2] Mazeaud, A., Dromzee, Y., & Thouvenot, R. (2000). *Inorg.Chem.* **39**, 6152-6158.
- [3] Soghomonian, V., Chem, Q., Haushalter, R. C. & Zubieta, J. (1995). *Angew. Chem.* **107**,229-232.
- [4] Mayer, C. R.,Herson, P. & Thouvenot, R. (1999). *Inorg. Chem.* **38**, 4154163.
- [5] Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J.Am. Chem. Soc.* **120**,12000-12007.
- [6] Baker, L. -J., Bowmaker, G. A., Healy, P.C., Skelton, B. W. & White, A. H. (1992). *J. Chem. Soc. Dalton Tras.* . 989-998.
- [7] Kagan C. R., Mitzi D. B. & Dimitrakopoulos C. D. (1999). *Science*, 286, 945-947.
- [8] Knutson J. L. ,Martin J. D. & Mitzi D. B (2005). *Inorg. Chem.* 44, 4699-4705.
- [9] Sekine Taketoshi, Okuno Tsunehisa & Awaga Kunio. (1996), *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science andTechnology*, Section A 279 65-72.
- [10] Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F.,Rastelli, F., Ferro, P. & Besagni,T. (2005). *Appl. Phys. A*, 81.
- [11] Bouchouit. K., Sofiani. Z., Derkowska. B., Abed. S., Benali-cherif. N., Bakasse. M. & Sahraoui. B. (2007). *Opt. Commun.* **278**, 180-186.
- [12] Bouchouit. K., Bougharraf. H., Derkowska-Zielinska. B., Benali-cherif. N. and Sahraoui. B. (2007). *Optical Materials.* **48**, 215-221
- [13] Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar, L. L.(2001).963-968.*Chem. Mater.* **13**, 3728-3740
- [14] Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mousdis, G. A. &Papavassiliou,G. C. (2002). *Z.Naturforsch. Teil B*, **57**.
- [15] Chondroudīs K. & Mitzi, D. B. (1999). *Chem. Mater.* **11**, .3028-3030.
- [16] Tominaga Y., Ohno H. , *Electrochimica Acta* (2000), 45(19),3081-3086.

- [17] Di Noto V., Fauri M., Vittadello M., Lavina S.& Biscazzo S. (2001), *Electrochimica Acta* **46**,1587-1594.
- [18] Sawa Haruo & Shimada Yuka. (2004), *Electrochemistry*. 72(2), 111-116.
- [19] Gunther, W. H. H. (1999). Organic selenium . *Their chemistry and biology*,Wiley, New-York. 107-167.
- [20] Takouachet, R., Benali-Cherif, R., El-Eulmi Bendeif., Benali-Cherif, N., Pillet, S., Schaniel, D. (2016). *Inorganica Chimica Acta*. 446. 6–12.
- [21] Takouachet, R., Benali-Cherif, R. and Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst.* E70, o186–o187.

Partie A.

Techniques de caractérisations



*« Imagination is more important than knowledge »
A. Einstein (1879-1955)*

Techniques de caractérisations

I. Calorimétrie à balayage différentiel DSC.

La DSC donne accès, de façon directe, à l'information thermodynamique des états macroscopiques d'un système dans un intervalle de température donné. Cette technique offre une description thermodynamique complète de l'état natif d'un matériau et des états intermédiaires qui apparaissent lors d'une transformation par variation de température, et permet ainsi d'identifier les domaines distincts au sein de ces matériaux.

Principe et appareillage.

Cette technique se base sur le fait que, lors d'une transformation physique telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenue à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses. La DSC est largement utilisée en milieu industriel, en contrôle qualité, en raison de son applicabilité dans l'évaluation de la pureté d'échantillons ou dans l'étude du durcissement de polymères

Les expériences calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées sur l'appareil DSC1Mettler-Toledo équipé d'un capteur DSC HSS8 à haute sensibilité (figure A. 1). 2,18 mg de poudre microcristalline du composé $(\text{Ani})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O ont d'abord été placées dans un creuset en aluminium (Figure 1), puis soumis à deux cycles de refroidissement-chauffage dans le domaine de température 123-300K. Le plus important est qu'il y ait un excellent contact thermique entre l'échantillon et le creuset, ce qui impose des conditions sur la forme de l'échantillon. Les échantillons doivent avoir une masse de quelque dizaine de mg et peuvent être massif, sous forme de films, poudre, fibres ou composites. L'appareil est étalonné à l'aide d'indium et d'un mélange Indium, Plomb et zinc dont les températures de fusion et les énergies enthalpiques correspondantes sont parfaitement connues.

Les mesures ont été effectuées sous azote à pression atmosphérique. Le refroidissement et le chauffage des vitesses de balayage ont été maintenus à $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les résultats des mesures ainsi que l'analyse de la courbe DSC sont discutés dans la Partie B (Chapitre 1)



Figure 1. Le calorimètre Mettler Toledo DSC1.



Figure 2. Creuset en aluminium utilisé dans les mesures DSC.

II. Diffraction des rayons x sur monocristal.

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

Les méthodes de détermination des structures cristallines apportent des indications essentielles sur l'organisation de la matière à l'état cristallin. Une telle information est indispensable pour comprendre les propriétés physiques et chimiques du matériau étudié.

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

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

Principe de la diffraction des rayons X.

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

Si un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les électrons de ce dernier commencent à osciller et sont soumis à une accélération. Par conséquent chaque électron émet des ondes électromagnétiques de même énergie, qui interfèrent soit de manière constructive, soit de manière destructive. Les atomes du cristal étant arrangés périodiquement les rayons transmis sortent du cristal dans des directions privilégiées et leurs intensités sont amplifiées. La condition pour l'observation d'un rayon diffracté dans un certain angle par rapport au rayon incident est donnée par la loi de Bragg (Figure 3).

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

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 et

θ l'angle d'incidence des rayons X.

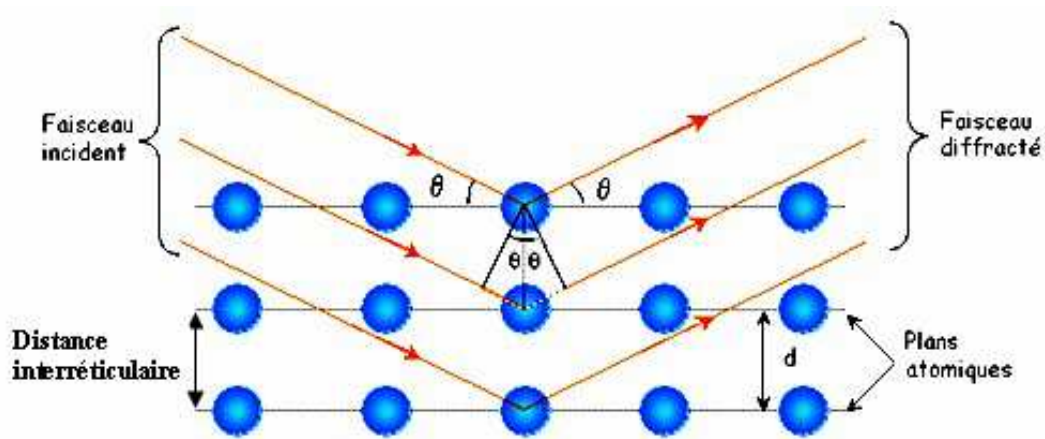


Figure 3. Schéma illustrant la loi de Bragg. Interférence constructive quand la différence de marche entre les rayons diffractés est un multiple entier de λ .

Les rayons diffractés sont détectés sur un cliché de diffraction (Figure 4) 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.

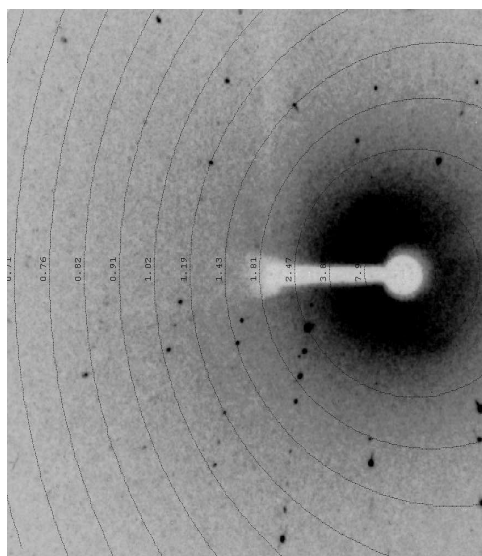


Figure 4. Cliché de diffraction.

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

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

Appareillage.

Pour l'acquisition des données utilisées dans les affinements structuraux, nous avons utilisé un diffractomètre 4 cercles haute résolution (SuperNova de Oxford Diffraction) équipé de deux micro-sources de rayons X *Mo* et *Cu*, avec d'un détecteur bidimensionnel ATLAS (Figure 5). Le système est également équipé d'un dispositif de refroidissement à jet d'azote gazeux (soufflette d'azote) permettant de travailler de 90K à 500K. Le diffractomètre est piloté par un PC fonctionnant sous le système d'exploitation Windows. À noter que toutes les données de diffraction ont été enregistrées avec la longueur d'onde du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

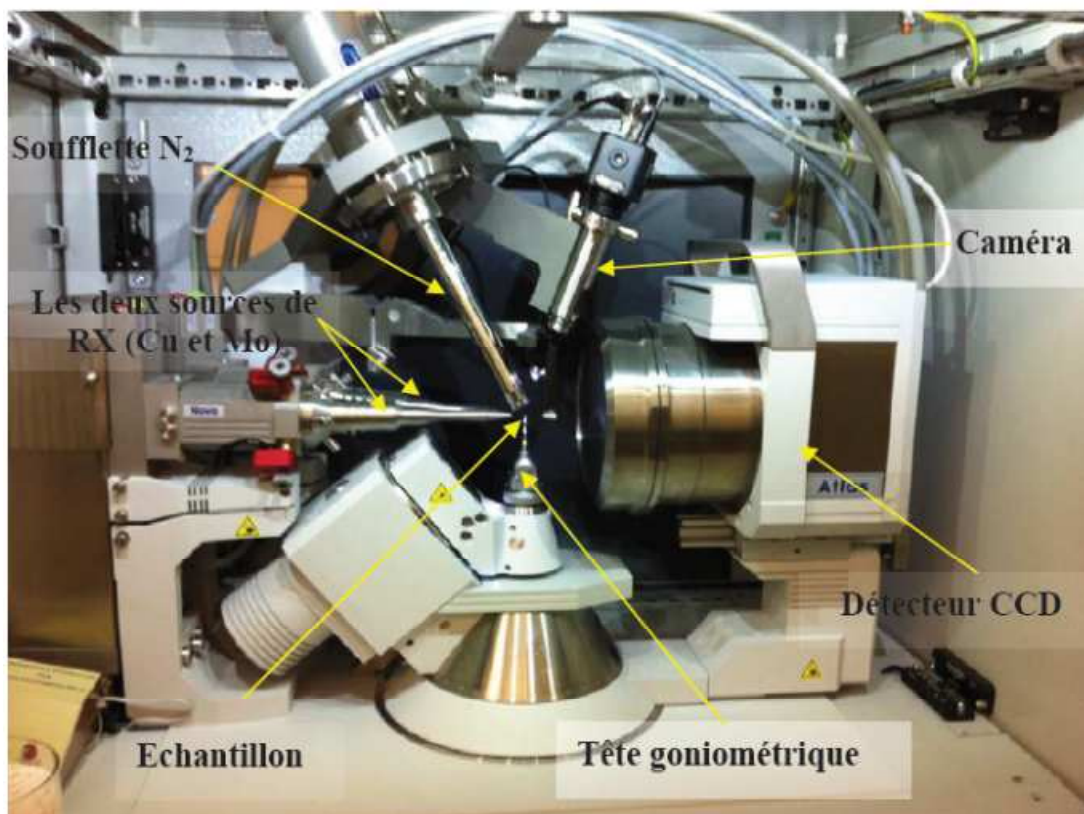


Figure 5. Diffractomètre à rayons-X double microsource Cu-Mo SuperNova (Oxford Diffraction).

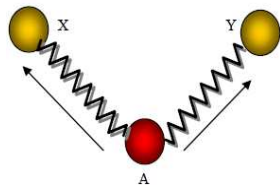
III. La spectroscopie infrarouge.

Principe de la spectroscopie infrarouge

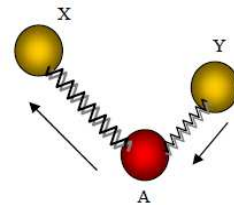
Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font 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 permet, 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.

On distingue deux types principaux de modes de vibrations

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

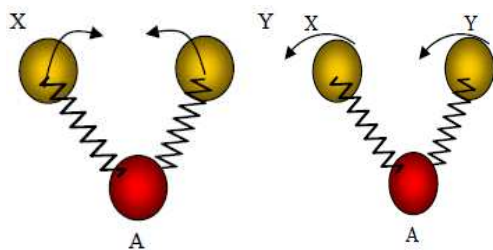


Vibration d'élongation symétrique ν_s



Vibration d'élongation asymétrique ν_{as}

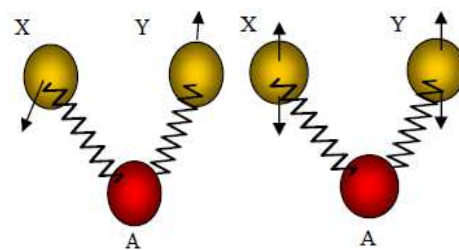
- 2) Les vibrations de déformation angulaire (Bending)



Cisaillement

Rotation plane

Déformation dans le plan



Torsion

Balancement

Déformation hors plan

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique 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) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur. Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (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.

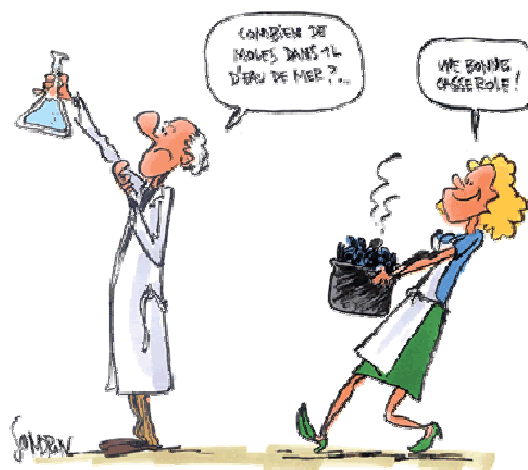
Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en information. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes 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.

Appareillage.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans le domaine spectral de 400-4000 cm^{-1} , en utilisant un spectromètre Nicolet 5700 FT-IR avec une résolution de 2 cm^{-1} . L'échantillon a été broyé, mélangé avec KBr et pressé en pastilles. Les pastilles de KBr ont été collés avec de la pâte d'argent sur un doigt-froid de cuivre d'un Oxford cryostat à cycle-fermé, équipé de fenêtres de KBr. Les mesures ont été effectuées par le refroidissement et le chauffage des pastilles de KBr dans le domaine de température de 300-9K. La température a été régulée par un contrôleur de température MercuriTC dans la gamme de 9-300 K et le vide à l'intérieur du cryostat est de 10^{-4} mbar.

PARTIE B.

Etude structurale de nouveaux composés organoséléniés à base d'amines



CHAPITRE 01.

Subtile transition de phase, spectroscopie IR et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé :

**Anilinium hydrogène sélénite
monohydrate**

Anilinium hydrogène sélénite monohydrate (à 100K, 225K et 293K)

I. Introduction.

Les composés hybrides organique-inorganiques ont été étudiés au cours de ces dernières décennies pour leurs propriétés spécifiques et leurs applications potentielles. Ces composés présentent une large gamme d'interactions moléculaires dans leurs réseaux tridimensionnels, de la forte liaison ionique ou hydrogène aux faibles contacts de Van Der Waals. La liaison hydrogène joue un rôle clé dans le processus de l'association moléculaire, et par conséquent elle fournit une source de nouveaux matériaux avec des propriétés physico-chimiques et biologiques prometteuses [1-13]. Les sels organiques-inorganiques à base d'acides aminés, d'amines et de leurs dérivés sont parmi les systèmes les plus étudiés en raison de leur utilisation en chimie pharmaceutique et dans des dispositifs d'optique non linéaire. Les amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires sont des dérivés de l'ammoniac dont un hydrogène au moins est remplacé par un radical aromatique, le meilleur représentant de cette famille est l'aniline (monoaminobenzène).

L'aniline est un composé organique avec une fonction amine primaire, c'est-à-dire un atome d'azote lié à un carbone et à deux hydrogènes ; l'atome de carbone appartenant à un noyau benzénique, il s'agit de la plus simple de toutes les amines aromatiques. Par exemple, les dérivés de l'aniline sont utilisés comme réactifs dans plusieurs processus industriels et pharmaceutiques, car ils peuvent servir comme précurseurs dans la synthèse de colorants, des pesticides et des antioxydants [14-15]. Ils sont également utilisés dans l'élaboration des

¹ Mas-Torrent. M., Turner. S. S., Wurst. K., Vidal-Gancedo. J., Ribas. X., Veciana. J., Day. P., & Rovira. C. (2003). *Inorg. Chem.*, **42**, 7544–7549.

² Setifi. F., Golhen. S., Ouahab. L., Miyazaki. A., Okabe. K., Enoki. T., Toita. T., & Yamada. J. I. (2002). *Inorg. Chem.* **41**, 3786–3790.

³ Bryce. M. R. & Petty. M. C. (1995). *Nature (London)*. **374**, 771–776.

⁴ Peng. J., Wang. E. B., Zhou. Y. S., Xing. Y., Lin. Y. H., Jia. H. Q. & Shen, Y. J. (1998). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3865–3870.

⁵ Rombaut. G., Turner. S. S., P'evelen. D. L., Mathonière. C., Day. P. & Prout. K. (2001). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3244–3249.

⁶ Bredas. J. L., Adant. C., Tackx. P. & Persoons. A. (1994). *Chem. Rev.* **94**, 243–278.

⁷ Li. A.-Y. & Wang. S.-W. (2007) *J. Mol. Struct.* **807**, 191–199.

⁸ Peng. B.-H., Liu. G.-F., Liu. L. & Jia. D.-Z. (2005). *Tetrahedron*. **61**, 5926–5932.

⁹ Yang. E., Wang. X.-Q. & Qin. Y.-Y., Chin. (2006). *J. Struct. Chem.* **11**, 1365–1368.

¹⁰ Yang. W.-B., Lu. C.-Z. & Zhuang. H.-H., Chin. (2002). *J. Struct. Chem.* **2**, 168–173.

¹¹ Fu. R.-B., Wu. X.-T., Hu. S.-M. & Du. W.-X. (2004). *Chin. J. Struct. Chem.* **8**, 855–861.

¹² Hu. Z.-H., Huang. Z.-L. & Zhang. D.-C. (2004). *Chin. J. Struct. Chem.* **4**, 376–380.

¹³ Zhou. H.-P., Zhu. Y.-M., Chen. J.-J., Hu. Z.-J., Wu. J.-Y., Xie. Y., Jiang. M.-H., Tao. X.-T. & Tian. Y.-P. (2006). *Inorg. Chem. Commun.* **9**, 90–92.

¹⁴ Whsyner. J., Verga. L., Williams. G. M. (1996). *Pharmacol. Ther.* **71**, 107.

¹⁵ Hohenberg. P. and Kohn. W. (1964). *Phys. Rev. B.* **136**, 864.

matériaux électro-optiques à réponses optiques non linéaires [16]. À cet égard, un certain nombre de dérivés ortho et para-substitué des composés à base d'aniline présentent des propriétés optiques très intéressantes associées aux transitions de phase structurales [17-18]. Il a été montré que le 2-nitrate Methoxyanilinium [19], p-nitroanilium nitrate [20], p-nitroanilium perchlorate [21] ont des propriétés optiques non linéaires de troisième ordre très prometteuses, récemment, la structure cristalline et les propriétés optiques du p-nitroanilium sulfate ont été décrites par Bouchouit et collaborateurs [22]. Il a été démontré que les propriétés optiques du second ordre sont corrélées à la transition de phase structurale réversible qui se produit à 338K. Certains sels substitués à base d'aniline et d'entités inorganiques présentent des transitions de phase structurales induites par ordre / désordre du groupement ammonium (NH_3^+) [23]. Les études spectroscopiques d'halogénures d'anilinium [24] ont montré la présence d'une transition de phase subtile associée à des caractéristiques structurales inattendues.

Le présent travail entre dans le cadre d'une recherche continue de notre équipe depuis plusieurs années sur les composés hybrides des sels dérivés de l'anilinium [25-30].

Nous rapportons ici l'étude structurale par diffraction des rayons x sur monocristal d'un nouveau composé hybride à transfert de protons « l'anilinium hydrogène sélénite monohydrate ». L'étude à différentes températures révèle que ce composé présente une subtile transition de phase, du non-centrosymétrique à centrosymétrique dans le même système cristallin triclinique. Afin de comprendre, d'expliquer et de présenter clairement ce phénomène rare, subtil et complexe, nous discutons dans ce chapitre les différents paramètres pertinents (RX, DSC, FTIR) obtenus à partir de la diffraction des RX, des mesures spectroscopiques infrarouges et des analyses par DSC sur un monocristal à différentes températures. La deuxième partie est consacrée à la description des variations structurales en fonction de la température à l'échelle moléculaire par l'analyse de la *surface de Hirshfeld*.

¹⁶ Altun. A., Golcuk. K., Kumru. M. (2003). *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. **17**, 625.

¹⁷ Hartmann. J. & Weiss. A. (1991). *Z. naturforsch. Teil. A*. **46**, 367-375

¹⁸ Krishnan. V. G. & Weiss. A., Ber. Bunsenges. (1993). *Phys. Chim.* **87**, 254-263.

¹⁹ Bouchouit. K., Sofiani. Z., Derkowska. B., Abed. S., Benali-cherif. N., Bakasse. M. & Sahraoui. B. (2007). *Opt. Commun.* **278**, 180-186.

²⁰ Perpétue. G. J., Janczak. (2004). J., *Acta Cryst.* **C60**, 768.

²¹ Shigeto. S., Hiramatsu. H., Hamaguchi. H. -O. J. (2006). *Phys. Chem.* **A110**, 3738

²² Bouchouit. K., Bougharraf. H., Derkowska-Zielinska. B., Benali-cherif. N. and Sahraoui. B. (2015). *Optical Materials.* **48**, 215-221.

²³ Matulková. I., Cihelka. J., Fejfarová. K., Dušek. M., Pojarová. M., Vaněk. P., Kroupa. J., Šála. M., Krupková. R. and Němec. I. (2011). *CrystEngComm.* **13**, 4131-4138.

²⁴ Cabana. A. and Sandorfy. C. (1963). *Can. J. Chem.* **40**, 622-629.

²⁵ Bendeif. E.-E., Dahaoui. S., François. M., Benali-Cherif. N. & Lecomte. C. (2005). *Acta Cryst.* **B61**, 700-709

²⁶ Benali-Cherif. N., Direm. A., Allouche. F., Boukli-H-Benmenni. L. & Soudani. S. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, 2054-2056.

²⁷ Benali-Cherif. N., Direm. A., Allouche. F. & Soudani. S. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, 2272-2274.

²⁸ Boutobba. Z., Direm. A. and Benali-Cherif. N. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o595.

²⁹ Benali-Cherif. N., Allouche. F., Direm. A., Boukli-H-Benmenni. L. & Soudani. K.. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, 2643-2645.

³⁰ Dadda. N., Nassour. A., Guillot. B., Benali-Cherif. N. & Jelsch. C., *Acta Cryst.* (2012). **A68**, 452-463.

Nous allons tout d'abord présenter les mesures de diffraction de rayons X effectuées pour l'étude approfondie des trois phases cristallines. Après la description de la structure cristalline du composé $(\text{Ani})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O nous discuterons les résultats en comparant les structures des trois phases.

Dans un deuxième temps nous présentons les variations géométriques (longueurs et angles de liaisons) en fonction de la température ainsi que les interactions moléculaires.

II. Etude bibliographique.

II. 1. Composés semi organiques à base d'acide sélénieux.

Dans ce manuscrit nous nous sommes intéressés à une nouvelle famille de complexes semi organiques à base d'amines et d'acide sélénieux (H_2SeO_3).

Peu de composés à base d'acide sélénieux sont connus dans la littérature, ce qui montre la difficulté de leur obtention. En 2015 nous avons répertorié dans la Cambridge Structural Data Base à peine treize composés de ce type. Il est à noter que l'analyse structurale des composés hybrides à base d'acide sélénieux et d'amines est encore rare et assez disparate. Jusqu'à présent, seuls neuf (09) composés³¹⁻³⁹ à base d'amines et d'acide sélénieux sont rapportés sur la CSD (CSD, Version 1.17, 2015) [40] (Tableau 1).

³¹ Wang, J.-J., Tessier, C. & Holm, R. H. (2006). *Inorg. Chem*, **45** (7). 2979–2988.

³² Ritchie, L. K & Harrison, W. T. A. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1296-o1298.

³³ Krumbe, W., Haussuhl, S. (1987). *Z.Kristallogr.* **178**, 132.

³⁴ Paixao, J.A., Beja, A. M., Silva, M. R., Alte da Veiga, L., Martin-Gil, J., Martin-Gil, F., De Matos Gomes, E. (1997). *Z.Kristallogr.* **212**, 51.

³⁵ Paixão, J. A., Matos Beja, A., M. Ramos Silva, E. de Matos Gomes, J. Martín-Gil & Martín-Gil, F. J. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 1113-1115.

³⁶ Ondráček, J., Walzelová, M., Micka, Z. & Novotný, J. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 391-392

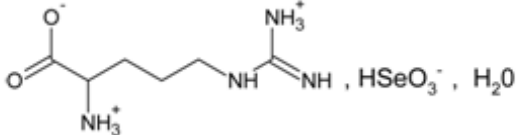
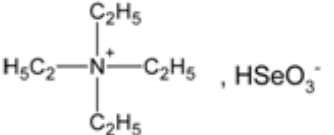
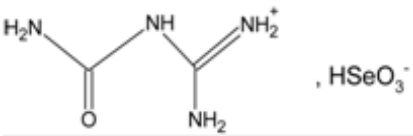
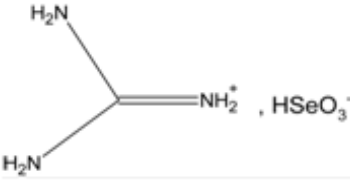
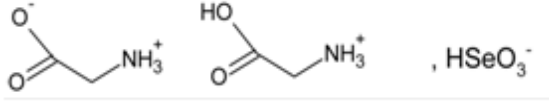
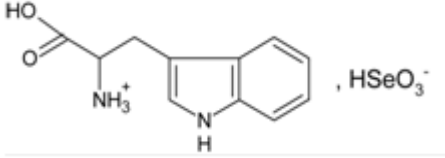
³⁷ Nemeč, I., Chudoba, V., Havlicek, D., Cisarova, I., Micka, Z. (2001). *J.Solid State Chem.* **161**, 312–318

³⁸ Lukevics, E., Arsenyan, P., Shestakova, I., Domracheva, I., Kanepe, I., Belyakov, S., Popelis, J., Pudova, O. (2002). *Appl.Organomet.Chem.* **16**, 228-234

³⁹ De Matos Gomes, E., Beja, A. M., Paixao, J.A., De Veiga, L.A., Silva, M. R., Martin-Gil, J., Martin-Gil, F.J. (1995). *Z.Kristallogr.* **210**, 929.

⁴⁰ Allen. F. H., *Acta Cryst.* 2002, **B58**, 380-388.

Tableau 1. Composés à base d'acide sélénieux reportés sur la CSD.

| Non du composé | Groupe d'espace | Diagramme |
|--|---|---|
| L-Argininium hydrogen selenite hydrate [41] | C2 |  |
| Tetraethylammonium hydrogenselenite [42] | P-1 |  |
| 1-Carbamoylguanidinium hydrogenselenite [43] | P-1 |  |
| Guanidinium hydrogen selenite [44] | P2 ₁ |  |
| Glycine glycinium hydrogène selenite [45] | P2 ₁ /c |  |
| L-Tryptophanium hydrogenselenite[46] | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |  |

⁴¹ Gomes, E. De Matos., Nogueira, E., Fernandes, I., Belsley, M., Paixão, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M., Martín-Gil, J., Martín-Gil, F. & Mano, J. F. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 828-832.

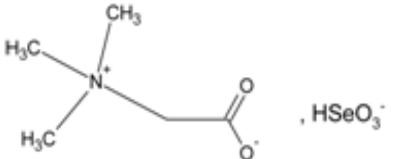
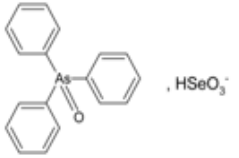
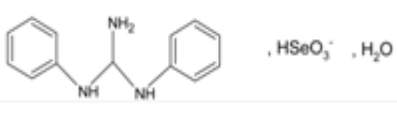
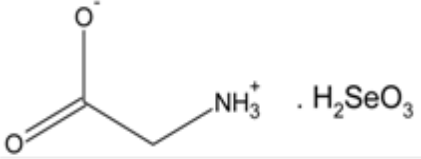
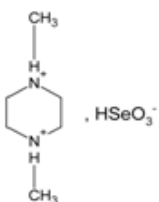
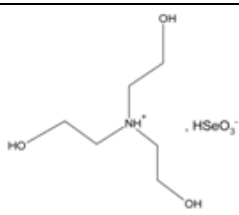
⁴² Wang, J-J, Tessier, C. & Holm, R, H. (2006). *Inorg. Chem.* **45** (7). 2979–2988

⁴³ Ritchie, L. K & Harrison, W. T. A. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1296-o1298.

⁴⁴ Krumbe, W., Haussuhl, S. (1987). *Z.Kristallogr.* **178**, 132.

⁴⁵ Nemeč, I., Cisarova, I. & Micka, Z. (1998). *J.Solid State Chem.* **140**, 71-82.

⁴⁶ Paixão, J. A., Silva, M. R., Beja, A. M. & Eusebio, E. (2006). *Polyhedron.* **25**, 2021-2025.

| | | |
|--|--------------------|---|
| Betaine dihydrogènesélénite [47] | Fdd2 |  |
| Bis (Triphenylarsine oxide) sélénous acid [48] | Fdd2 |  |
| N,N'-Diphenylguanidinium hydrogènesélénite monohydrate [49] | P2 ₁ /n |  |
| Glycine sélénous acid [50] | P2 ₁ /n |  |
| Trans-N,N'-Dimethylpiperazinium bis (hydrogen sélénite) [51] | Pbcn |  |
| Triethanolammonium hydrosélénite [52] | P2 ₁ |  |

⁴⁷ Paixao, J.A., Beja, A. M., Silva, M. R., Alte da Veiga, L., Martin-Gil, J., Martin-Gil, F., De Matos Gomes, E. (1997). *Z.Kristallogr.* **212**, 51.

⁴⁸ Cameron, T. S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2094-2097

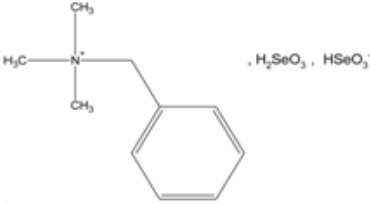
⁴⁹ Paixão, J. A., Matos Beja, A., M. Ramos Silva, E. de Matos Gomes, J. Martín-Gil & Martín-Gil, F. J. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 1113-1115.

⁵⁰ Ondráček, J., Walzelová, M., Micka, Z. & Novotný, J. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 391-392

⁵¹ Nemeč, I., Chudoba, V., Havlicek, D., Cisarova, I., Micka, Z. (2001). *J.Solid State Chem.* **161**, 312–318

⁵² Lukevics, E., Arsenyan, P., Shestakova, I., Domracheva, I., Kanepe, I., Belyakov, S., Popelis, J., Pudova, O. (2002). *Appl.Organomet.Chem.* **16**, 228-234

⁵³ De Matos Gomes, E., Beja, A. M., Paixao, J.A., De Veiga, L.A., Silva, M. R., Martin-Gil, J., Martin-Gil, F.J. (1995). *Z.Kristallogr.* **210**, 929.

| | | |
|--|------|--|
| Benzyltriméthylammonium trihydrogène sélénite [53] | Pbca |  |
|--|------|--|

Quatre autres composés à base de l'acide sélénieux et d'acides aminés, réalisés au sein de notre équipe dirigée par le Pr. Benali Cherif ont été synthétisés et caractérisés par diffraction des rayons x [54] :

- ❖ L'Acide Ortho Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite.
- ❖ L'Acide Méta Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite.
- ❖ L'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite.
- ❖ L'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite Mono Hydrate.

Cette constatation bibliographique nous permet d'affirmer que nos travaux sont d'un apport de 31% de ce qui a été fait auparavant sur les composés hybrides à base de sélénium et d'amines, et nous met dans une bonne position à l'échelle universelle dans le domaine des composés hybrides à base de Sélénium (Figure 1).

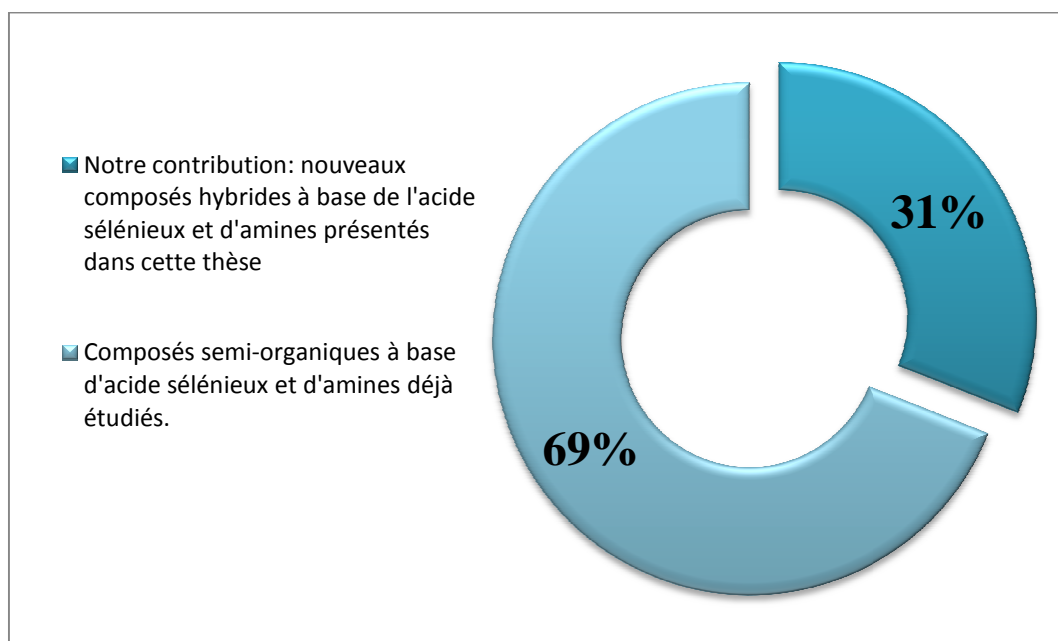


Figure 1. Schéma montrant le pourcentage de nos travaux par rapport à ce qui a été étudié et reporté sur la CSD.

⁵⁴ Benali-Cherif. R. (2014). Thèse de doctorat. *Polymorphisme, analyses structurales et propriétés optiques de composés semi-organiques à base d'acides aminés*

II. 2. Composés semi organiques à base du cation anilinium.

Après une recherche bibliographique effectuée sur la **CSD**, seulement 15 composés semi-organiques à base d'aniline (le cation anilinium) ont été étudié (Tableau 2).

Tableau 2. Composés hybrides à base d'aniline présents dans la CSD.

| Le composé | Groupe d'espace |
|---|---|
| Anilinium bromide [55] | P2 ₁ /m |
| Anilinium chloride [56] | Cc |
| Anilinium hydrogen fumarate [57] | P-1 |
| Anilinium iodide [58] | Pnaa |
| Anilinium hypophosphite [59] | P2 ₁ /n |
| Anilinium nitrate [60] | Pcab |
| Anilinium monohydrogen (DL)-malate [61] | P-1 |
| Anilinium perchlorate [62] | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| Phenylammonium tetrafluoroborate [63] | P2 ₁ |
| Phenylammonium trifluoroacetate [64] | P2 ₁ /n |
| Anilinium dihydrogen phosphate monohydrate [65] | P21/n |
| Anilinium hydrogen sulfate [66] | Pca2 ₁ |

⁵⁵ Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed. J.W. (2006). *Chem. Commun.* 2138-2140

⁵⁶ Lopez-Dupla. E., Jones. P.G., Vancea. F. (2003). *Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.* **58**, 191

⁵⁷ Haynes. D.A., Pietersen. L.K. (2008). *CrystEngComm.* **10**, 518-524.

⁵⁸ Fecher. G., Weiss. A. (1986). *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **90**, 1.

⁵⁹ Montchamp. J.-L., Dumond. Y.R. (2001). *J. Am. Chem. Soc.* **123** (3), 510-511.

⁶⁰ Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed. J.W. (2006). *Chem. Commun.* 2138-2140.

⁶¹ Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, o709-o711.

⁶² Paixao. J.A., Matos Beja. A., Ramos Silva. M., Alte da Veiga. L., Martin-Gil. J. (1999). *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.* **214**, 85.

⁶³ Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed. J.W. (2006). *Chem. Commun.* 2138-2140.

⁶⁴ Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed. J.W. (2006). *Chem. Commun.* 2138-2140.

| | |
|---|--------------------|
| Anilinium hydrogenophosphate [67] | P2 ₁ /a |
| Anilinium hydrogenoxalate hemihydrate [68] | C2/c |
| Anilinium hydrogen monofluorophosphate [69] | P2 ₁ /c |

Nous avons réalisé une étude détaillée et revu les fichiers CIF des composés semi-organiques à base d'aniline reportés sur la CSD (tableau 2), et nous n'avons trouvé aucun contact cation-cation entre les entités anilinium présentes dans ces structures hybrides, à part pour le composé Anilinium Hydrogenoxalate Hemihydrate, où on note la présence d'une seule liaison hydrogène forte de type C3—H5...H5—C3 (Figure 2)

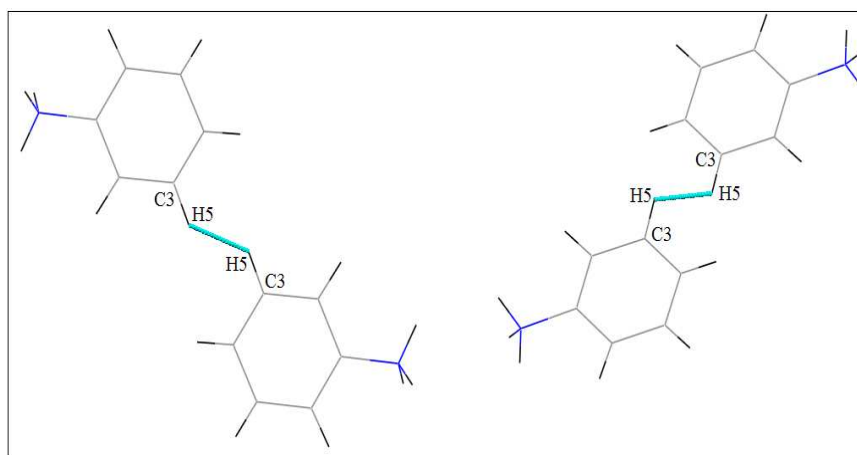


Figure 2. Cas particulier : Interaction cation-cation dans le composé Anilinium Hydrogenoxalate Hemihydrate.

III. Synthèse.

On dissout à froid 12,89 g de cristaux d'acide sélénieux (H₂SeO₃, M= 128,97) (Figure 3) dans 100 ml d'eau, cette solution est utilisée pour toutes les synthèses des composés hybrides présentés dans ce manuscrit.

⁶⁵ Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed. J.W. (2006). *Chem. Commun.* 2138-2140.

⁶⁶ Boutobba. Z., Direm. A., Benali-Cherif. N. (2010). *Acta Cryst. E* **66**, o595-o596.

⁶⁷ Paixao. J.A., Beja. A.M., Silva. M.R., Martin-Gil. J.(2000). *Acta Cryst. C* **56**, 1132-1135.

⁶⁸ Paixao. J.A., Beja. A.M., Silva. M.R., Martin-Gil. J. (2000). *Acta Cryst. C* **56**, 1132-1135.

⁶⁹ Idrissi. A.K., Rafiq. M., Gougeon. P., Guerin. R. (1995). *Acta Cryst. C* **51**, 1359-1361.



Figure 3. Cristaux de l'acide sélénieux de couleur rose claire.

On verse goutte à goutte 3,64 ml ($3,6 \cdot 10^{-3}$ moles) à partir d'une burette, de la solution préparée de l'acide sélénieux (1M) dans un bécher contenant une quantité d'aniline préalablement dissoute dans de l'eau distillée.

La solution est maintenue sous agitation pendant quinze (15) minutes à température ambiante, et on laisse cristalliser dans des petits tubes à essai à température ambiante. L'évaporation lente, conduit quelques jours après, à de beaux cristaux du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.

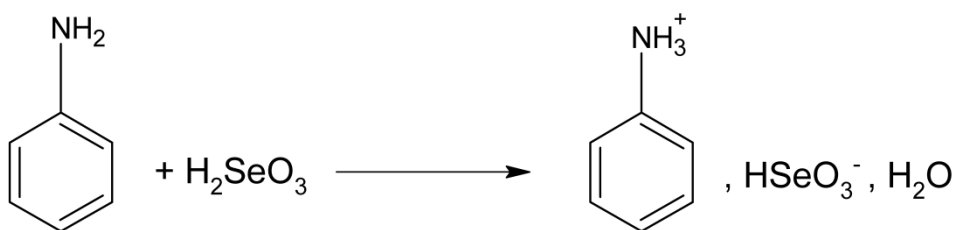


Schéma 1. Réaction de protonation du composé $(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}$.

IV. Protonation du cation organique.

L'aniline est une base faible avec un seul site de protonation, elle réagit avec les acides forts en formant des sels d'anilinium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_3^+$) (Figure 4).

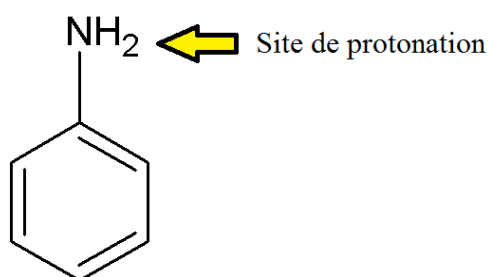


Figure 4. Site de protonation de l'aniline.

Ce mode de protonation a été observé dans toutes les structures hybrides à base du cation anilinium reportés dans la CSD (tableau 2).

V. Mise en évidence cristallographique de la subtile transition de phase.

V. 1. Paramètres de maille.

Cette étude cristallographique, par diffraction des RX sur monocristaux en fonction de la température du composé $(\text{Ani})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O , a permis de mettre en évidence la présence d'une subtile transition de phase du groupe centrosymétrique P-1 au groupe non centrosymétrique P1, sans changements significatifs des paramètres structuraux, ni du système cristallin. Ce changement est caractérisé par une variation légère des paramètres de maille (Tableau 3). Une étude structurale en fonction de la température s'avère donc indispensable pour vérifier et confirmer ce premier résultat.

Ce phénomène surement rencontré pour d'autres composés n'a jamais été décrit ni expliqué par la diffraction des Rayons X.

Tableau 3. Paramètres de maille du composé $(\text{Ani})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O
à (100 K, 225 K et 293 K)

| Température (K) | 100 | 225 | 293 |
|-----------------------------|---|---|--|
| Groupe d'espace | P-1 | P1 | P1 |
| Paramètres de maille (Å, °) | $a= 4,7212(2)$ $b= 9,3681(3)$ $c= 11,1290(3)$ $\alpha= 107,297(3)$ $\beta= 92,294(3)$ $\gamma= 103,549(3)$ | $a= 4,7423(3)$ $b= 9,4263(8)$ $c= 11,1599(7)$ $\alpha= 107,271(6)$ $\beta= 92,652(6)$ $\gamma= 103,370(7)$ | $a= 4,7635(4)$ $b= 9,4658(9)$ $c= 11,184(1)$ $\alpha= 107,238(8)$ $\beta= 92,815(8)$ $\gamma= 103,301(8)$ |

V. 2. Comportement thermique.

V. 2. a. Influence de la température sur les paramètres de maille.

La résolution structurale montre un désordre important de la partie organique où les deux cycles aromatiques indépendants de l'unité asymétrique présentent une rotation autour des axes moléculaires C1-C4 et C7-C10 de $52,06 (6)^\circ$ et $56,25 (4)^\circ$ respectivement. Afin de déterminer la nature d'un tel désordre atypique (statique ou dynamique), nous avons étudié les changements dépendant de la température dans l'intervalle 100-293K de:

i) les paramètres de maille

ii) les paramètres structuraux.

Les changements de température en fonction des paramètres de maille sélectionnés (a,b et v) dans l'intervalle de température 293-100K sont représentés dans la (Figure 5) . En refroidissant l'échantillon, de la température ambiante 293 K à 100 K, on peut clairement distinguer deux comportements différents: de 293 K à 150 K et de 140 à 110 K.

Entre 293 K et 150 K les paramètres de maille présentent un comportement similaire et montrent une contraction structurale ($\Delta a/a \sim -1\%$, $\Delta b/b \sim -1,2\%$ et $\Delta V/V \sim 1,9\%$ se référant à 293K). Cependant entre 140 et 110 K, nous observons un comportement anormal avec une discontinuité dans les paramètres de maille qui descendent après à 100K. Pour plus de perspicacité sur ce comportement thermique rare, subtile et inattendu, nous avons effectué une analyse calorimétrique complémentaire et indispensable dans l'intervalle de température 123-300K.

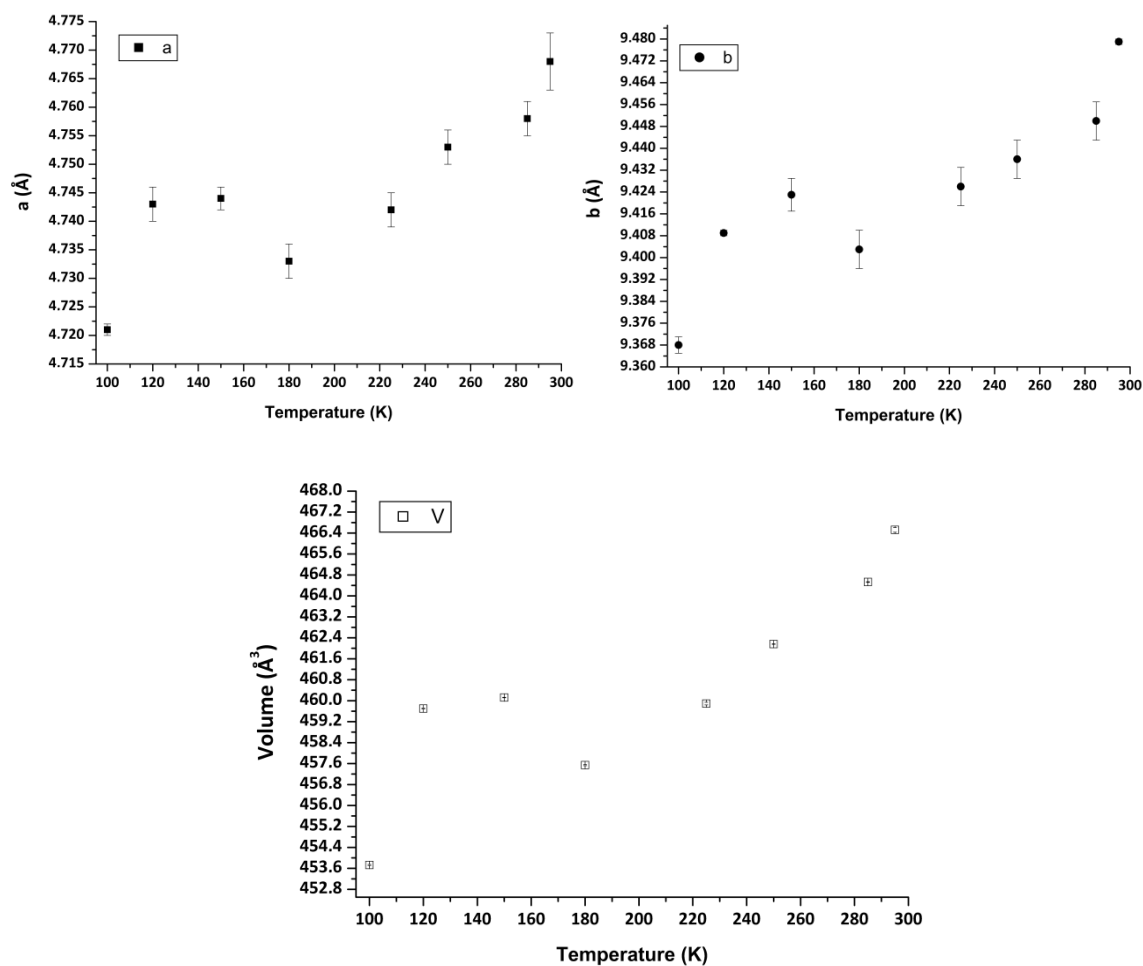


Figure 5. Influence de la température sur les paramètres de maille a (Å), b (Å) et le volume (Å³).

Il est important de noter que les paramètres de maille suivants ont été mesurés sur le même échantillon et dans les mêmes conditions expérimentales

Tableau 4. Paramètres de maille à différentes température.

| Température (K) | 100 | 120 | 150 | 180 | 225 | 250 | 285 | 295 |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Paramètres de maille (Å, °) | a= 4,721(1) | a= 4,743(3) | a= 4,744(2) | a= 4,733(3) | a= 4,742(3) | a= 4,753(3) | a= 4,758(3) | a= 4,768(5) |
| | b= 9,368(3) | b= 9,409(1) | b= 9,423(6) | b= 9,403(7) | b= 9,426(7) | b= 9,436(7) | b= 9,450(7) | b= 9,479(1) |
| | c= 11,129(3) | c= 11,177(1) | c= 11,169(8) | c= 11,155(8) | c= 11,159(6) | c= 11,180(1) | c= 11,205(1) | c= 11,194(1) |
| | α = 107,29(3) | α = 107,30(1) | α = 107,33(7) | α = 107,29(1) | α = 107,26(6) | α = 107,27(1) | α = 107,24(1) | α = 107,24(1) |
| | β = 92,29(2) | β = 92,67(1) | β = 92,73(1) | β = 92,55(5) | β = 92,65(5) | β = 92,74(1) | β = 92,84(1) | β = 92,81(8) |
| | γ = 103,55(1) | γ = 103,41(1) | γ = 103,40(1) | γ = 103,48(1) | γ = 103,36(6) | γ = 103,41(1) | γ = 103,33(6) | γ = 103,32(1) |
| Volume (Å ³) | 453,73(2) | 459,70(2) | 460,12(1) | 457,54(2) | 459,89(5) | 462,16(1) | 464,53(1) | 466,52(9) |

V. 2. b. Les analyses DSC.

Le comportement thermique du composé (Ani)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O a également été étudié en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), afin d'étudier une éventuelle transition de phase qui peut expliquer le désordre du cation organique. Les résultats de la DSC sont présentés dans la Figure 6. Comme on peut le constater, les courbes de DSC ne montrent aucune signature évidente pour une transition de phase possible à des températures entre 300 K et 123 K. Il faut aussi noter que les différentes courbes DSC mesurées avec des différents taux de refroidissement-chauffage (5 K.min⁻¹ et 10 K.min⁻¹) n'ont montré aucun effet significatif qui peut être lié à une éventuelle transition de phase.

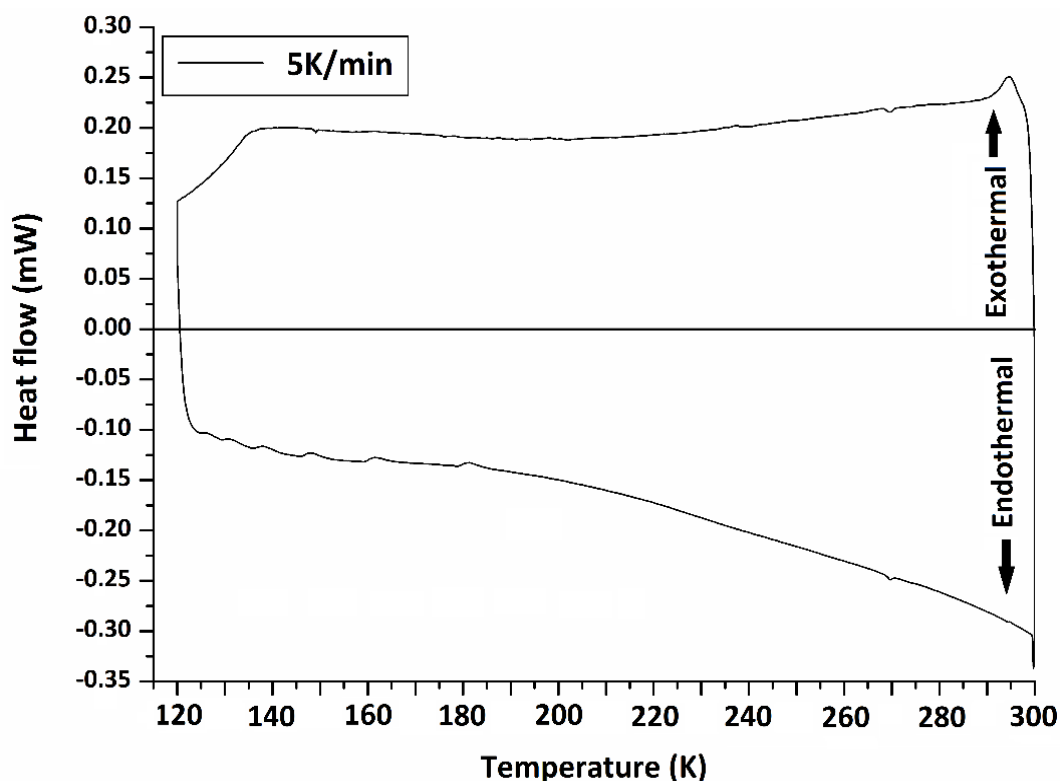
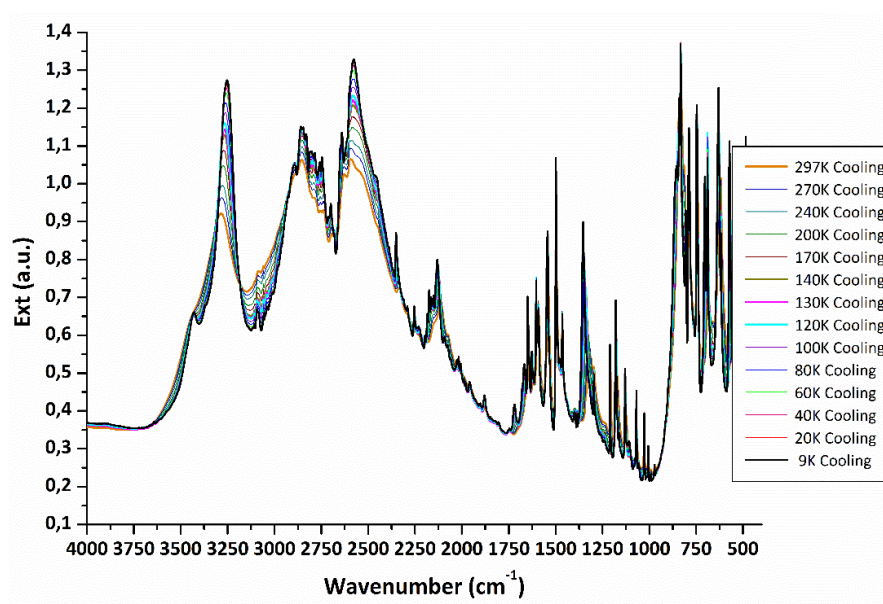


Figure 6. courbe DSC du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$. Refroidissement-chauffage de l'échantillon cristallin dans l'intervalle de température de 300 à 123K.

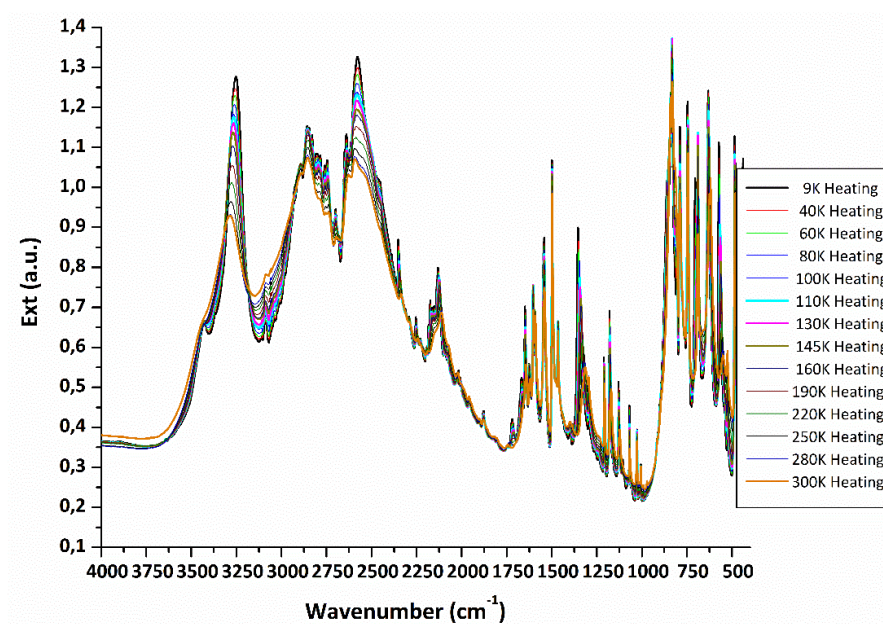
V. 2. c. Etude FT-IR complémentaire.

Pour une fois la cristallographie et l'étude par diffraction des rayons X sur des monocristaux de l' $(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}$ à différentes températures '*patine un peu*' et n'arrive pas à trancher d'une manière franche sur l'existence ou non de la transition de phase. Beaucoup de paramètres sont en défaveur de cette investigation cristallographique, on note entre autre le système cristallin (triclinique) et les groupes d'espace les moins symétriques (P1 et P-1). Pour s'assurer de nos constatations et les justifier, nous avons pensé à une autre méthode de caractérisation qui ne dépend ni de la distribution dans l'espace, ni de l'ordre des molécules de l'échantillons, mais seulement de la molécule, de son environnement et de son comportement en fonction de la température, la spectroscopie Infrarouge nous a parue la plus appropriée à ce cas complexe.

La spectroscopie IR a été utilisée comme une technique complémentaire pour l'analyse structurale à différentes températures. Les mesures FT-IR ont été réalisées dans le domaine spectral de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en refroidissant et en chauffant l'échantillon (des pastilles du mélange $(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}$ et KBr) dans l'intervalle de température de 300 K à 9 K (Figure 7). Nous nous sommes intéressés essentiellement aux régions des vibrations qui correspondent aux changements les plus importants. Cette technique nous a permis, en plus de l'analyse à différentes températures, la confirmation de la protonation du site azoté.



(a)



(b)

Figure 7. Les spectres FTIR du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ en fonction de la température.

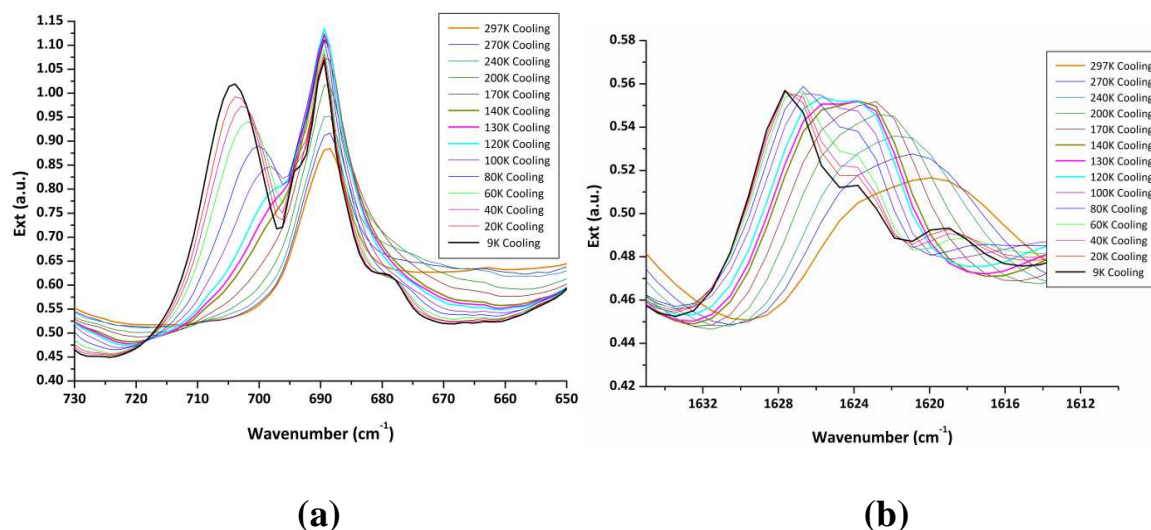
(a) En refroidissant l'échantillon de 300 K jusqu'à 9K.

(b) En chauffant l'échantillon de 9K jusqu'à 300 K.

L'attribution des bandes observées a été essentiellement basée sur les études rapportées concernant les spectres de vibration des composés anilinium [70-72]. Seuls les changements les plus importants (induits par la variation de la température) sont discutés dans cette partie. L'évolution de la température des régions sélectionnées des spectres FT-IR sont présentés dans la Figure 8. On remarque que le groupe ammonium est significativement affecté par le changement de température:

Lorsqu'on varie la température de l'ambiante à 9 K, des changements importants se produisent en-dessous de 140 K. Les premiers changements spectraux dominant sont observés dans la région du mode vibrationnel de NH_3^+ . L'intensité de la bande située à 690 cm^{-1} augmente en diminuant la température et on observe sa dégénérescence (deux bandes) en dessous de 140 K (Figure 8-a). L'intensité de la nouvelle bande située à 705 cm^{-1} augmente en diminuant la température et a presque la même intensité que la bande originale située à 690 cm^{-1} à 9K.

Les seconds changements constatés sont observés dans la région spectrale de $1610\text{-}1632\text{ cm}^{-1}$ associée au mode de vibration de cisaillement du groupement ammonium (NH_3^+) (Figure 8-b). Le même comportement est observé pour le mode de vibration d'agitation du groupement NH_3^+ . La large bande structurée avec le centre à 1620 cm^{-1} (à température ambiante), se divise en deux bandes à 1624 et 1628 cm^{-1} à basses températures.



⁷⁰ Matulková. I., Cihelka. J., Fejfarová. K., Dušek. M., Pojarová. M., Vaněk. P., Kroupa. J., Šála. M., Krupková. R. and Němec. I. (2011). *CrystEngComm*. **13**, 4131-4138.

⁷¹ Marchewka. M. K., Janczak. J., Debrus. S., Baran. J. and Ratajczak. H. (2011). *Solid State Sci*. **5**, 643-652.

⁷² Cihelka. J., Havlicek. D., Gyepes. R., Němec. I. and Koleva. Z. (2010). *J. Mol. Struct.* **980**, 31-38.

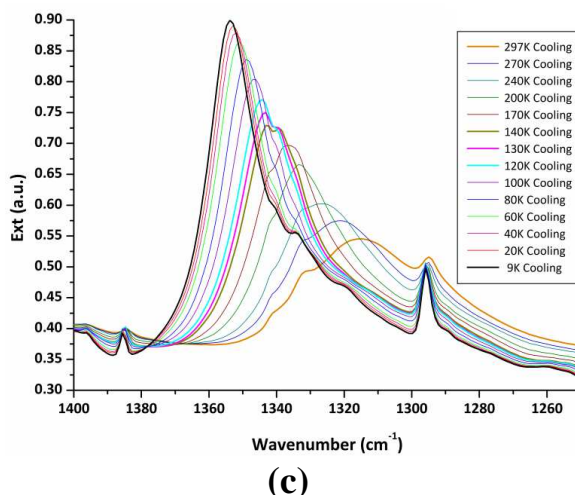


Figure 8. Spectres FT-IR du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ en fonction de la température (300-9K).

- (a) La région spectrale correspondant au mode de vibration d'agitations de NH_3^+
- (b) La région spectrale associée au mode de vibration de cisaillement de NH_3^+ .
- (c) La région de vibration d'étirement de C—N.

Enfin, les changements spectraux significatifs sont détectés dans la région $1260\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux modes d'étirement des groupes C-N. L'intensité de la bande large structurée avec le centre à 1315 cm^{-1} augmente avec la diminution de la température et se divise en deux bandes avec un maximum à 1338 cm^{-1} et 1342 cm^{-1} en dessous à 140 K. On note que les changements spectraux observés sont réversibles à l'échauffement de l'échantillon de 9K à 300K (Figure 9 et 10).

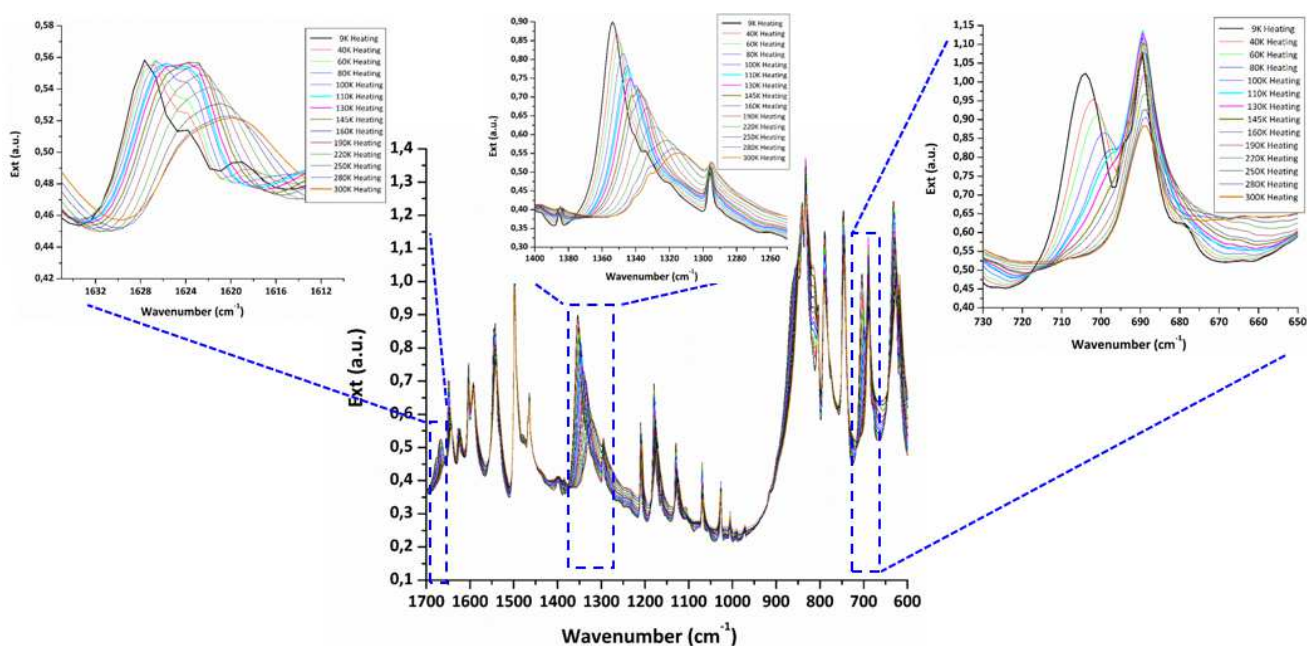


Figure 9. Spectres IR en fonction de la température : Chauffage de 9K jusqu'à 300 K.

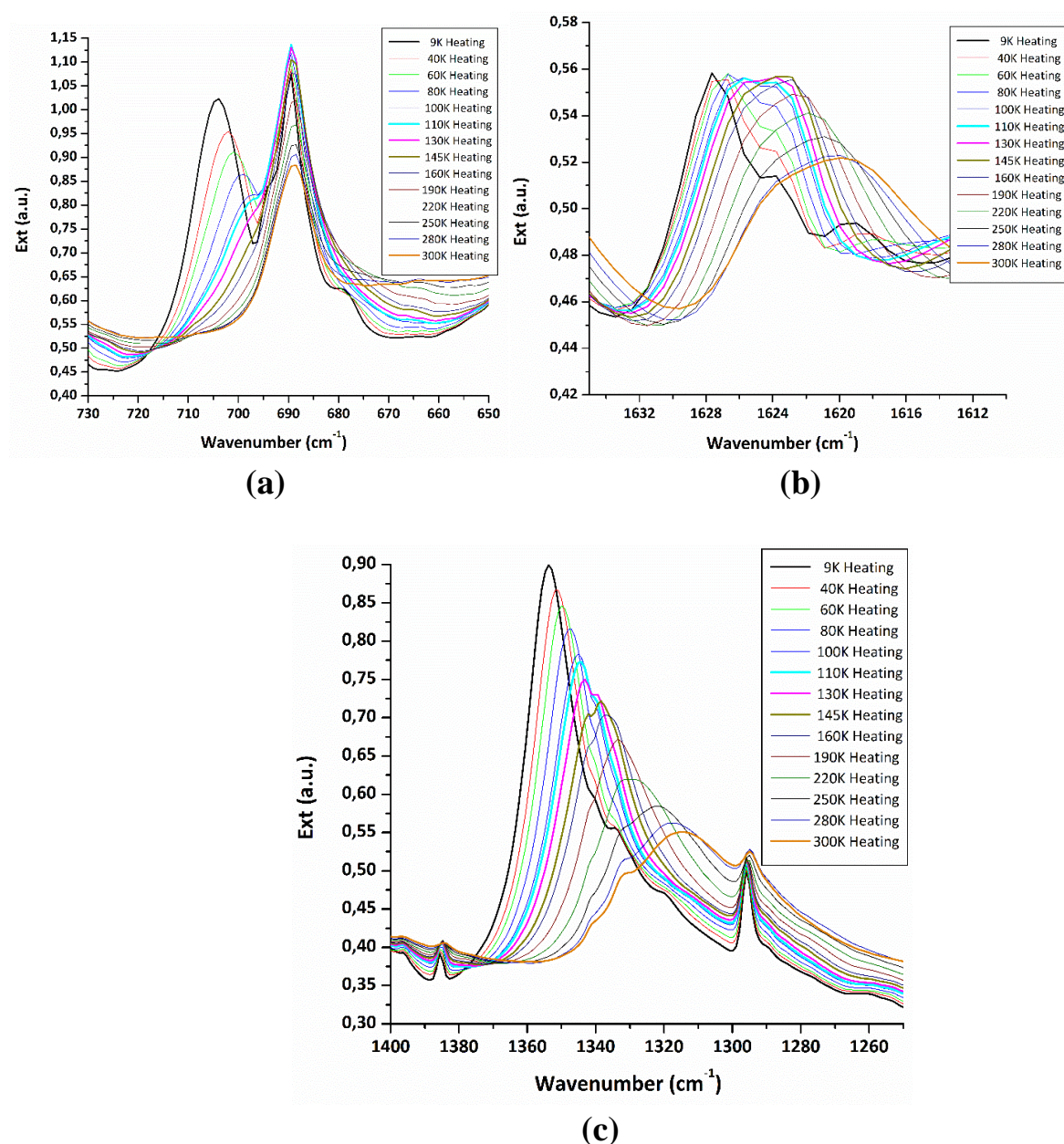


Figure 10. Spectres FT-IR du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ en fonction de la température, en chauffant de 9K à 300 K.

(a) La région spectrale correspondant au mode de vibration d'agitations de NH_3^+ .

(b) La région spectrale associée au mode au mode de vibration de cisaillement de NH_3^+ .

(c) La région de des vibrations d'étirement de C—N.

Ces résultats suggèrent l'existence d'une réorganisation structurale subtile autour de 140 K et elle est cohérente avec les résultats de l'analyse structurale qui a montré que la déformation du groupe ammonium est affectée par les changements de température (voir partie discussion structurale). Les changements spectraux observés sont essentiellement

associés aux vibrations du groupe ammonium (NH_3^+) qui peuvent être expliqués par le réarrangement subtil des atomes d'hydrogène.

Nous avons également étudié la région spectrale au-delà de 3000 cm^{-1} correspondant au réseau d'interactions intermoléculaires (Figure 11). Malheureusement, tous les modes des liaisons hydrogène $\text{O—H} \dots \text{O}$ et $\text{N—H} \dots \text{O}$ dans les spectres de chevauchement forment de larges bandes même à basse température. Ceci pourrait être expliqué par les distances donneur-accepteur équivalents sur le réseau de liaisons hydrogène. En outre, il est bien connu que cette région spectrale contient également les contributions des vibrations d'étirement des molécules d'eau et des groupements ammonium, ainsi que les vibrations d'étirement C—H aromatiques. Par conséquent, il n'a pas été possible d'extraire les bandes appropriées aux différentes liaisons hydrogène et de les corrélérer aux changements de température induite.

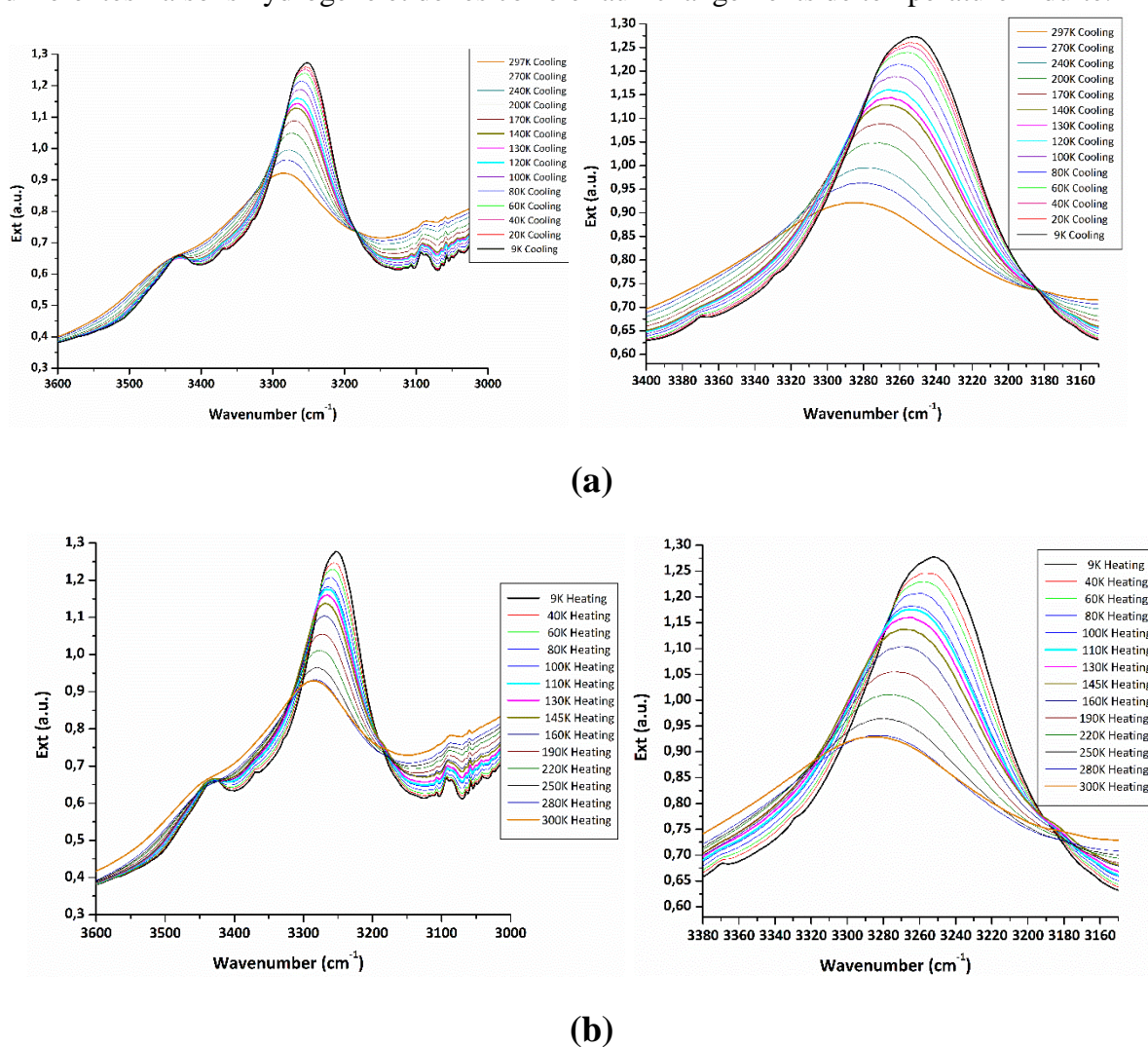


Figure 11. Spectres FT-IR du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ en fonction de la température, correspondant aux modes vibrationnels des liaisons hydrogène $\text{O—H} \dots \text{O}$ et $\text{N—H} \dots \text{O}$.

(a) En refroidissant l'échantillon (300K-9K).

(b) En chauffant l'échantillon (9K-300K)

VI. Diffraction des rayons x et affinement de la structure.

La collection des données expérimentales de diffraction des rayons X à été réalisée sur un diffractomètre SuperNova équipé de deux longueurs d'onde (Cu et Mo) Microfocus avec un détecteur Atlas CCD 135 mm, en utilisant la radiation Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Toutes les mesures ont été effectuées sur le même monocristal. La température de l'échantillon a été contrôlée avec un dispositif de refroidissement à jet d'azote gazeux Oxford Cryostream (soufflette d'azote). Trois séries de données différentes ont été collectées à 293 K, 225 K et 100K respectivement. Afin de garantir un niveau élevé de redondance, les données d'intensité ont été recueillies avec précision en utilisant l'oscillation ω scan de 1° par image répétée à différentes positions de ω . Le temps d'exposition aux radiations est de 30 s par image pour les données de 100K et de 60s pour les données 225K et 293K. La détermination de l'unité asymétrique et l'intégration de données ont été effectuées en utilisant la suite du programme *CrysAlis* [73]. Les effets d'absorption ont été corrigés par des méthodes numériques basées sur l'indexation des faces du monocristal. La structure est résolue par les méthodes directes et affinée par la méthode des moindres carrés appliqués au carré des modules de facteur de structure $|F|^2$ en utilisant le programme *SHELXL97* [74]. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir d'une carte de Fourier Différence, avec des contraintes sur les paramètres de déplacement isotropes aux valeurs appropriées des atomes fixés (1,2 fois pour les atomes de carbone et 1,5 fois pour les atomes d'azote et d'oxygène). On note que les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et des groupes hydroxyles ont été affinés avec des distances OH fixées (O–H = 0,96(2) \AA). Ces valeurs sont beaucoup plus appropriées par rapport aux contraintes DFIX standards (0.84(2) \AA) utilisées dans *SHELXL*, et conduisent à des paramètres structuraux plus réalistes comme le montre aussi le calcul des cartes de Fourier différence obtenues après l'affinement des atomes d'hydrogène. Les contraintes FLAT (pour la géométrie plane) et DILU (pour le groupe rigide) ont également été utilisés pour l'affinement des cycles aromatiques désordonnés.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel WinGX [75]. Les données cristallographiques, les mesures et les détails de l'affinement sont résumés dans le (Tableau 5).

Tableau 5. Principales données cristallographiques et détails de l'affinement structurale du composé (Ani)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O à 100 K, 225 K et 293 K.

| Données cristallographiques | | | |
|---|---|---|---|
| Formule chimique | C ₆ H ₁₁ NO ₄ Se | C ₆ H ₁₁ NO ₄ Se | C ₆ H ₁₁ NO ₄ Se |
| Masse molaire (g/mol) | 240,12 | 240,12 | 240,12 |
| Température (K) | 100 | 225 | 293 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1,758 | 1,734 | 1,726 |
| Système cristallin, groupe d'espace | Triclinique, <i>PT</i> | Triclinique, <i>P1</i> | Triclinique, <i>P1</i> |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å) | 4,7212(2), 9,3681(3), 11,1290(3) | 4,7423(3), 9,4263(8), 11,1599(7) | 4,7635(4), 9,4658(9), 11,184(1) |
| α , β , γ (°) | 107,297(3), 92,294(3), 103,549(3) | 107,271(6), 92,652(6), 103,370(7) | 107,238(8), 92,815(8), 103,301(8) |
| <i>V</i> (Å ³) | 453,68(3) | 459,91(6) | 464,97(8) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 |
| μ (mm ⁻¹) | 4,12 | 4,06 | 4,01 |
| Taille du cristal (mm) | 0,40 × 0,30 × 0,20 | 0,40 × 0,30 × 0,20 | 0,40 × 0,30 × 0,20 |
| Collecte des données | | | |
| Diffractomètre, radiation | Diffractomètre SuperNova à deux longueurs d'onde Microfocus, Mo $\lambda=0.71073$ Å | | |
| <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max} | 0,334, 0,825 | 0,303, 0,798 | 0,301, 0,789 |
| Nombre de réflexions mesurées: Indépendantes, observées > 2 σ (<i>I</i>) | 14837, 3183, 3035 | 14120, 5941, 4197 | 8107, 5308, 3211 |
| <i>R</i> _{int} | 0,035 | 0,056 | 0,077 |
| (sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹) | 0,764 | 0,765 | 0,767 |
| Affinement | | | |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, <i>S</i> | 0,018, 0,043, 1,05 | 0,048, 0,099, 1,06 | 0,070, 0,258, 1,02 |
| Nombre de réflexions uniques | 3183 | 5941 | 5308 |
| Nombre de paramètres | 194 | 316 | 316 |

VI. 1. Structure de la phase température ambiante (293K).

VI. 1. a. L'unité asymétrique.

La structure du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$, qui cristallise dans le groupe d'espace P1 du système triclinique, est principalement étudiée à température ambiante. L'unité asymétrique se compose de deux cations organiques anilinium $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})^+$ désordonnés et structurellement indépendants, deux anions hydrogène sélénite $(\text{HSeO}_3)^-$ et une molécule d'eau (Figure 12)

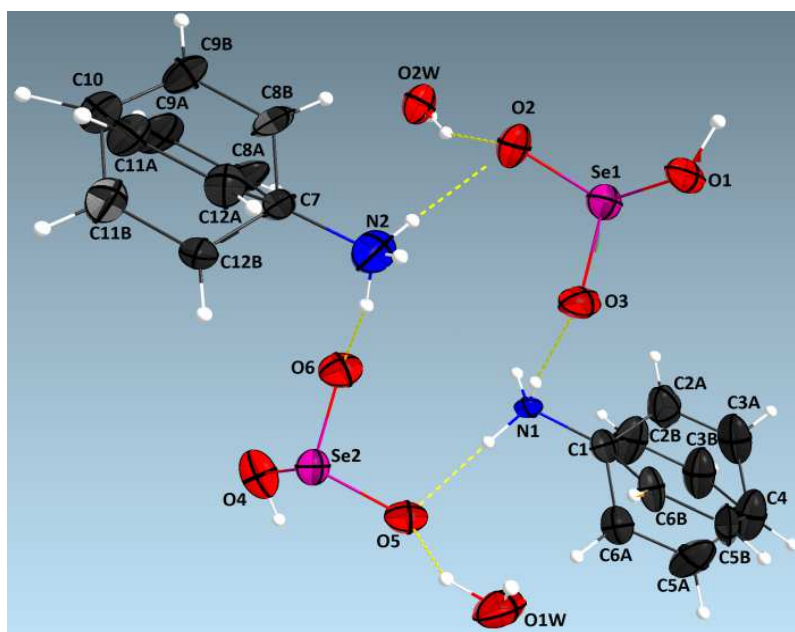


Figure 12. L'unité asymétrique du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$, Les ellipsoïdes sont dessinées avec une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par de petites sphères grises de diamètre arbitraire.

VI. 1. b. Description de la structure.

L'empilement cristallin du composé $(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}$ est construit par des couches parallèles au plan **bc** par alternance de cations anilinium et d'anions hydrogensélénite interconnectés par des liaisons hydrogène de type $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$. Les molécules d'eau sont situées à l'intérieur des couches anioniques et permettent donc la connection entre les groupements anioniques par une liaison hydrogène pseudo-centrosymétrique de type $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$.

Comme pour la majorité des dérivés hybrides de l'aniline on note l'absence de liaisons hydrogène entre les cations organiques.

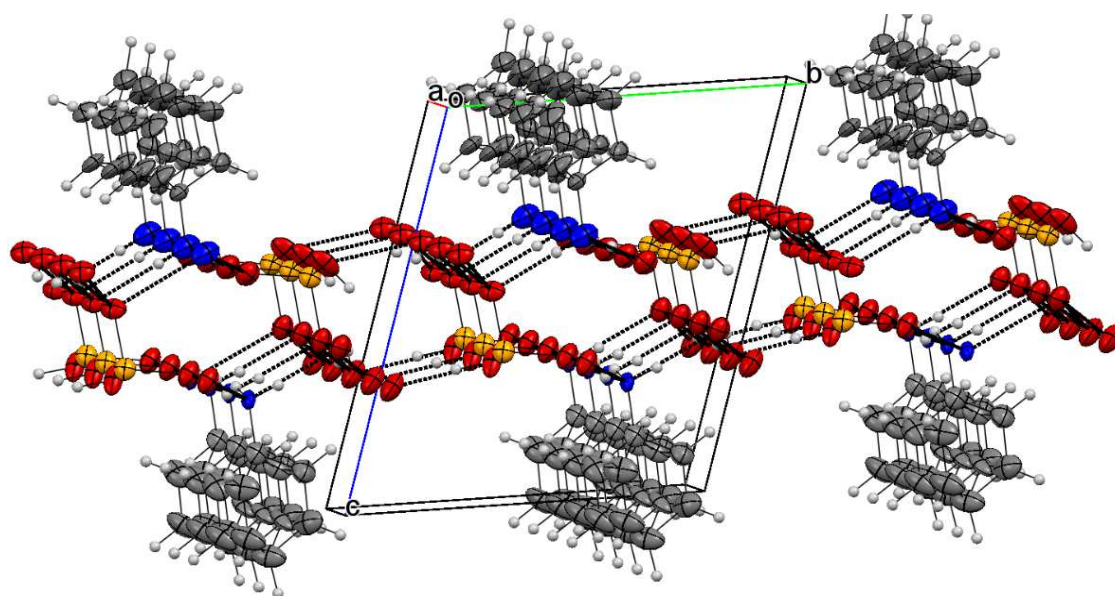


Figure 13. Empilement cristallin du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$, montrant les différentes interactions entre les cations anilinium et les entités anioniques.

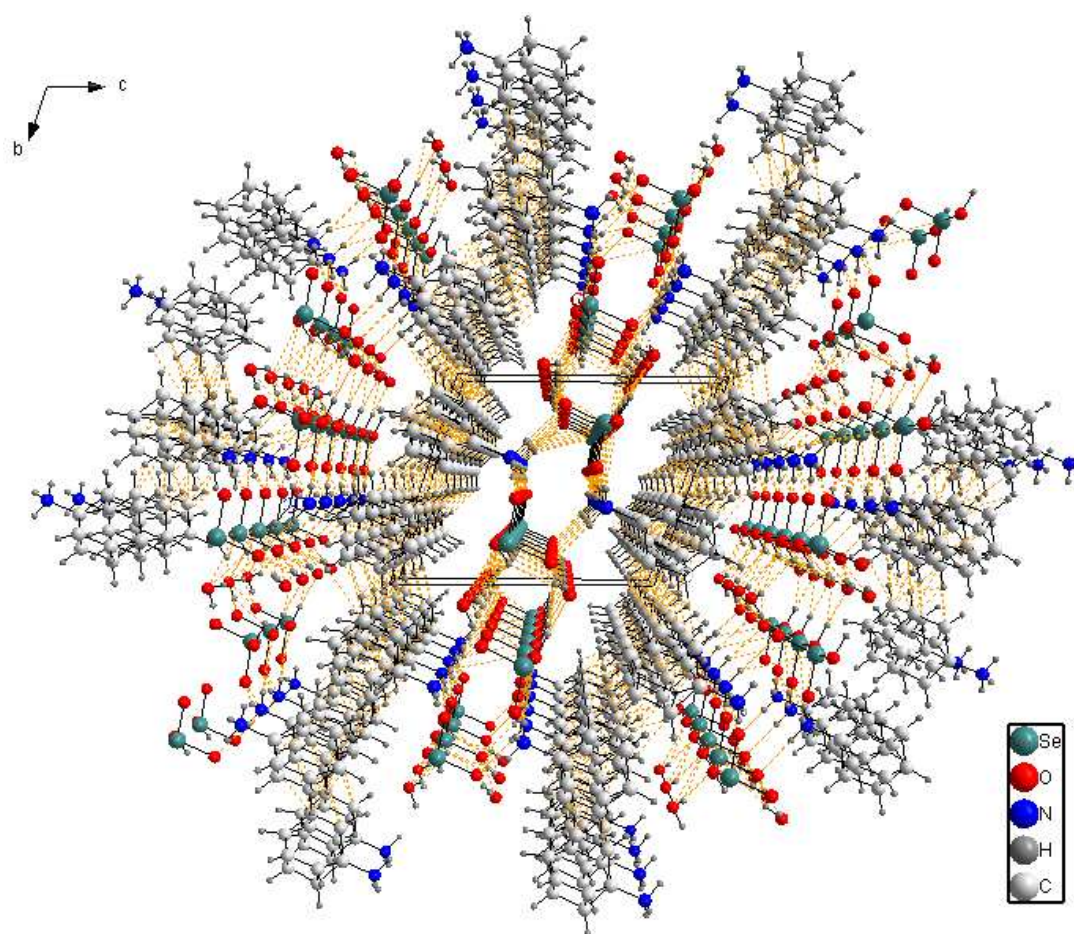


Figure 14. Empilement cristallin du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$, exposant les différentes couches cationiques et anioniques.

VI. 1. b. 1. Les anions hydrogène sélénite.

Les caractéristiques géométriques des anions inorganiques (HSeO_3^-) (Tableau 6) sont typiques et sont en bon accord avec ceux observés dans des composés similaires [76].

Tableau 6. Longueurs (Å) et angles de liaison (°) dans le groupement HSeO_3^- à 293 K.

| 293K | |
|--------------------------|-----------|
| Longueurs de liaison (Å) | |
| Se1—O3 | 1,64(2) |
| Se1—O2 | 1,71(2) |
| Se1—O1 | 1,76(2) |
| Se2—O6 | 1,64(2) |
| Se2—O5 | 1,67(2) |
| Se2—O4 | 1,789(16) |
| Angles de liaisons (°) | |
| O3—Se1—O2 | 103,7(11) |
| O3—Se1—O1 | 97,8(11) |
| O2—Se1—O1 | 101,1(10) |
| O6—Se2—O5 | 105,2(11) |
| O6—Se2—O4 | 101,6(10) |
| O5—Se2—O4 | 96,6(9) |

Chacun des deux anions HSeO_3^- présente une conformation pyramidale avec trois liaisons Se—O différentes : deux liaisons Se—O courtes et une liaison Se—OH longue (Tableau 6), ce qui montre clairement que la molécule de l'acide sélénique est mono déprotonée.

Les deux anions hydrogène sélénite ne sont pas désordonnés, car bien ancrées et stabilisées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes environnantes (Figure 15),

⁷⁶ Takouachet. R., Benali-Cherif. R., Benali-Cherif. N. (2014). *Acta Crystallogr.* E70, o186.

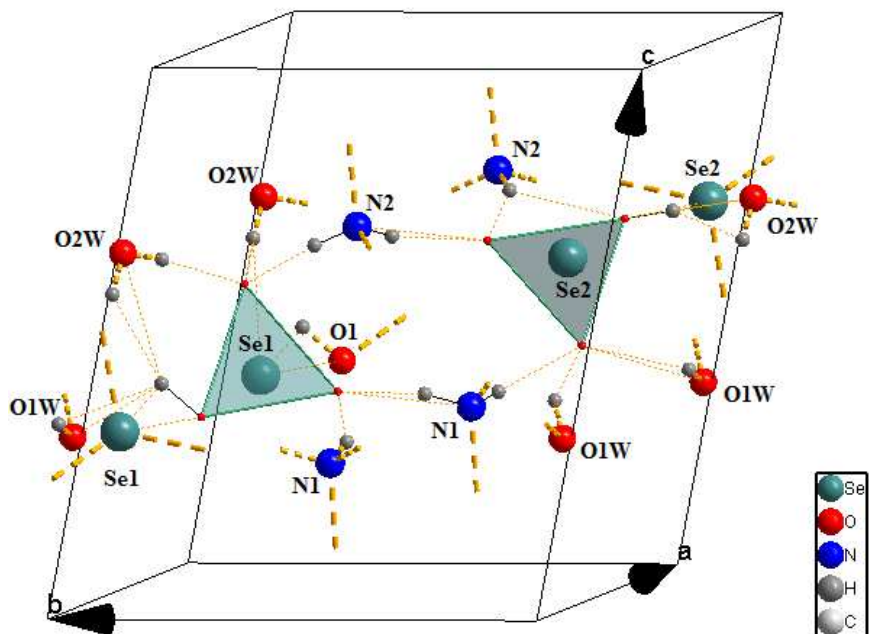


Figure 15. Environnement stabilisant les deux anions HSeO_3^- non désordonnés.

Les anions A et B (dessinés en vert et en bleu respectivement sur la figure ci-dessous) forment des couches anioniques se développant parallèlement à l'axe **a** et qui s'enfilent en zigzag le long de la direction **b**. L'enchaînement en zigzag, suivant la direction **b**, des anions hydrogène sélénite est du à la présence d'un centre d'inversion (Figure 16).

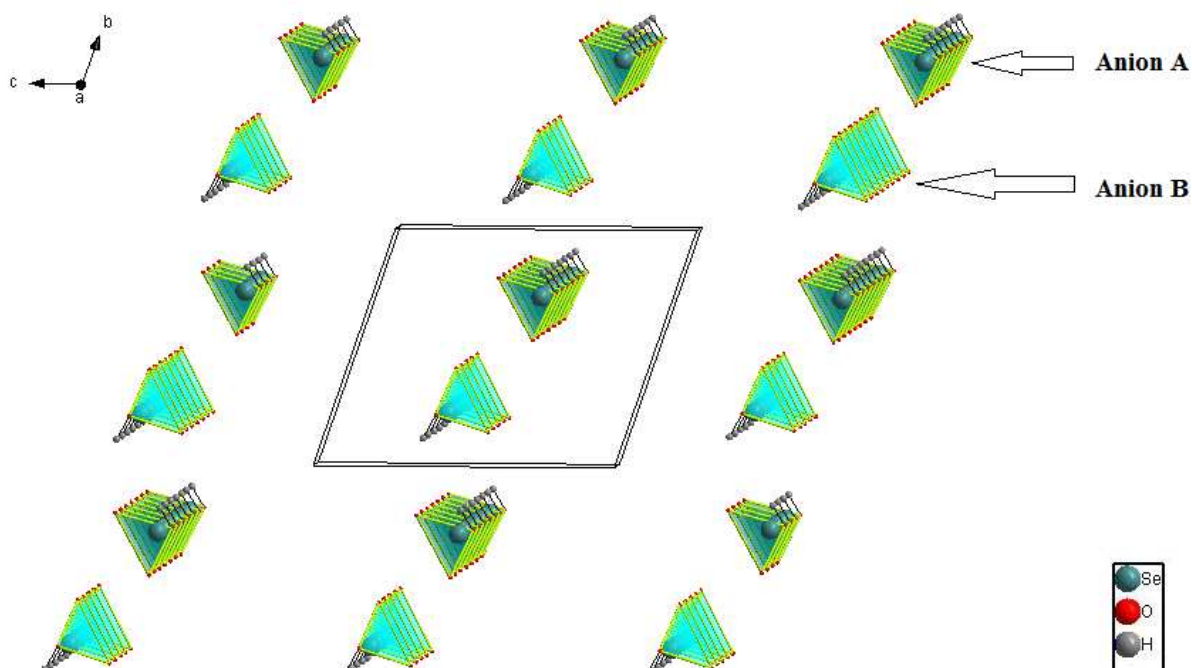


Figure 16. Couches formées par les anions A et B.

Les anions A et B se rassemblent en dimères liés par un pseudo centre de symétrie (i), en formant ainsi des couches, (couches A formée à partir des cations A, couches B construites par les cations B), et se déploient en zigzag le long de l'axe a.

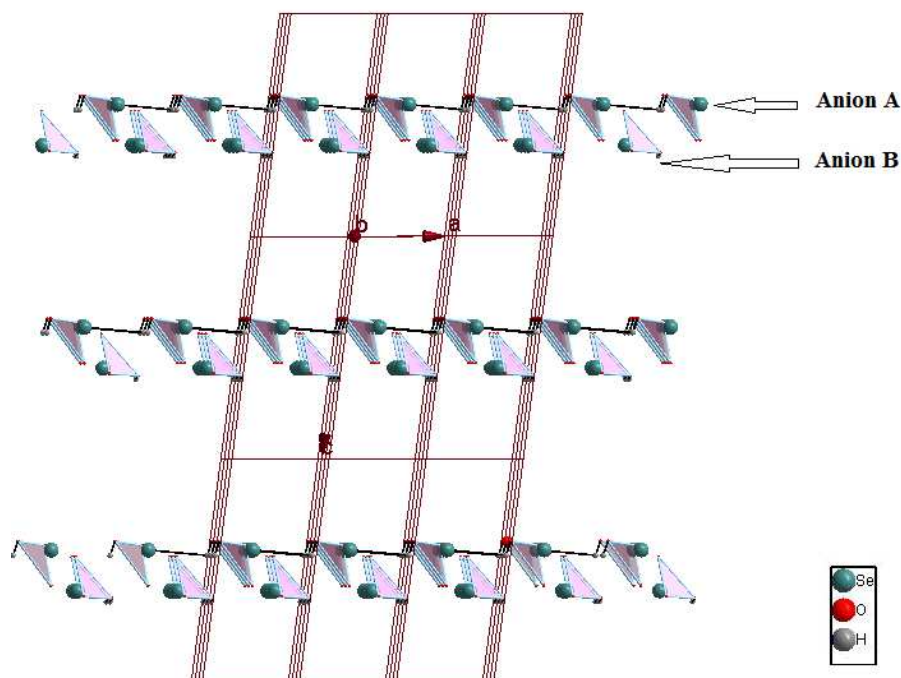


Figure 17. Enchaînement en zigzag des couples A et B.

Chacun des deux anions hydrogène sélénite A et B interagit avec deux molécules d'eau par le biais de deux liaisons hydrogène modérées de type O—H...O et O...O [O1...O1W = 2,611(1) Å et O2W—H1W2...O2 = 2,779(2) Å] pour l'anion A et [O1W...O5 = 2,848(2) Å et O4—H4...O2W = 1,707(1) Å] pour l'anion B, ce qui permet la liaison entre les groupements anioniques (la figure ci-dessous);

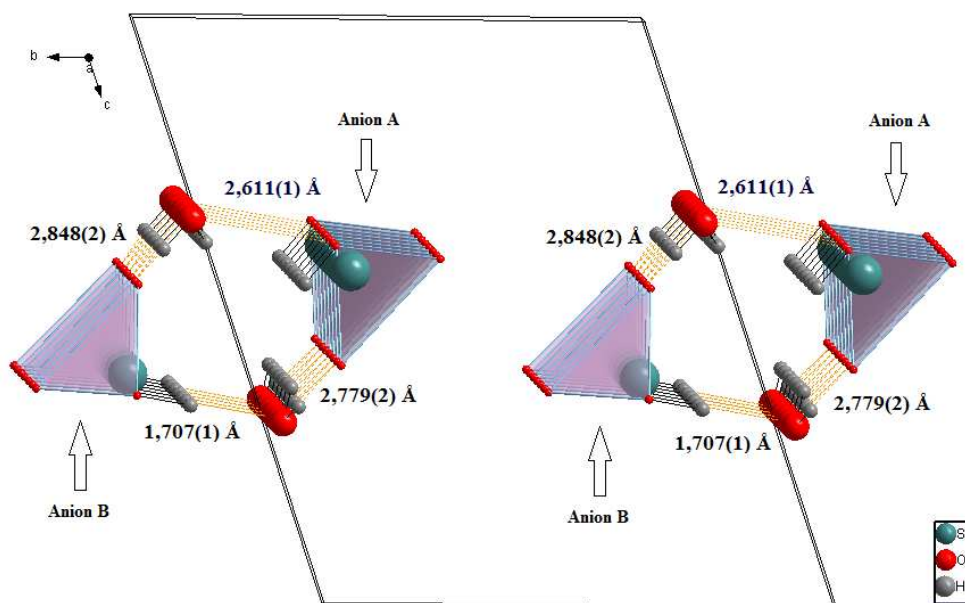


Figure 18. Interactions Cations-molécules d'eau.

VI. 1. b. 2. Les deux cations organiques.

L'utilisation de l'acide sélénieux laisse prévoir une libération des protons, ce qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le seul site susceptible d'accepter un proton à savoir le groupement amine -NH_2 . L'environnement de l'atome d'azote est constitué par un tétraèdre irrégulier avec des distances $C_{\text{aromatique}}\text{-NH}_3^+$ ($\text{C1-N1} = 1,478(2) \text{ \AA}$ et $\text{N2-C7} = 1,449(3) \text{ \AA}$) plus longue que la distance $C_{\text{aromatique}}\text{-NH}_2$ ($1,378\text{-}1,380 \text{ \AA}$) ; les angles de liaison endocycliques du cation A désordonné (C2B-C1-C6B et C2A-C1-C6A) et du cation B désordonné (C8B-C7-C12B et C8A-C7-C12A) sont supérieurs à 120° . Ces grandeurs traduisent l'affaiblissement de la conjugaison entre le cycle aromatique et le groupement ammonium -NH_3^+ dû à la protonation de la matrice organique par l'acide sélénieux H_2SeO_3 . Ce mode de protonation a été observé dans des structures similaires [77-78].

Dans le (Tableau 7), sont consignés les principales distances interatomiques et les angles des liaisons du cation anilinium du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.

⁷⁷ Boutobba. Z., Direm. A., Benali-Cherif. N. (2010). *Acta Cryst.* E66, o595-o596.

⁷⁸ Haynes. D.A., Pietersen. L.K. (2008). *CrystEngComm.* 10, 518-524.

Tableau 7. Paramètres structuraux, des longueurs de liaison (Å) et des angles de liaison (°) du cation anilinium à 293 K.

| 293K | | | | | | | |
|---|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|
| Longueurs de liaison (Å) | | | | | | | |
| Cation A | | | | Cation B | | | |
| Cycle A | | Cycle B | | Cycle A | | Cycle B | |
| N1—C1 | 1,48(3) | N1—C1 | 1,48(3) | N2—C7 | 1,45(3) | N2—C7 | 1,45(3) |
| C1—C2A | 1,38(3) | C1—C2B | 1,38(3) | C7—C8A | 1,38(2) | C7—C8B | 1,39(3) |
| C2A—C3A | 1,41(2) | C2B—C3B | 1,38(3) | C8A—C9A | 1,39(2) | C8B—C9B | 1,39(2) |
| C3A—C4 | 1,38(4) | C3B—C4 | 1,38(3) | C9A—C10 | 1,38(3) | C9B—C10 | 1,39(2) |
| C4—C5A | 1,39(4) | C4—C5B | 1,39(2) | C10—C11A | 1,38(3) | C10—C11B | 1,39(3) |
| C5A—C6A | 1,39(2) | C5A—C6B | 1,38(2) | C11A—C12A | 1,38(3) | C11B—C12B | 1,39(3) |
| C6A—C1 | 1,39(2) | C6B—C1 | 1,39(3) | C12A—C7 | 1,39(3) | C12B—C7 | 1,38(2) |
| Distance C-C moyenne: 1,39(2) | | Distance C-C moyenne: 1,383(2) | | Distance C-C moyenne: 1,383(3) | | Distance C-C moyenne: 1,388(2) | |
| Angles de liaisons (°) | | | | | | | |
| N1—C1—C2A | 115,56(2) | N1—C1—C2B | 119,43(2) | N2—C7—C8A | 117,30(2) | N2—C7—C8A | 119,85(2) |
| C1—C2A—C3A | 111,83(3) | C1—C2B—C3B | 120,94(3) | C7—C8A—C9A | 117,01(2) | C7—C8A—C9A | 117,87(2) |
| C2A—C3A—C4 | 124,34(3) | C2B—C3B—C4 | 116,14(2) | C8A—C9A—C10 | 123,42(2) | C8A—C9A—C10 | 122,72(2) |
| C3A—C4—C5A | 120,68(2) | C3B—C4—C5B | 123,98(2) | C9A—C10—C11A | 117,21(2) | C9A—C10—C11A | 119,41(2) |
| C4—C5A—C6A | 117,51(2) | C4—C5B—C6B | 118,56(2) | C10—C11A—C12A | 121,44(2) | C10—C11A—C12A | 117,47(3) |
| C5A—C6A—C1 | 119,25(2) | C5B—C6B—C1 | 118,65(2) | C11A—C12A—C7 | 119,56(2) | C11A—C12A—C7 | 123,38(3) |
| C6A—C1—N1 | 118,03(2) | C6B—C1—N1 | 118,87(3) | C12A—C7—N2 | 121,34(2) | C12A—C7—N2 | 121(2) |
| Angle C-C-C moyen : 118,60(2) | | Angle C-C-C moyen : 119,52(3) | | Angle C-C-C moyen : 120(2) | | Angle C-C-C moyen : 120,31(2) | |

Les deux cations de l'unité asymétrique sont désordonnés. Le désordre observé consiste en une rotation du cycle autour des axes N1-C1-C4 (cation A) et N2-C7-C10 (cation B).

Les angles de rotation mesurés sont respectivement de 56,309(1) ° et 56,309(1) ° pour les cations 1 et 2 respectivement (Figure 19).

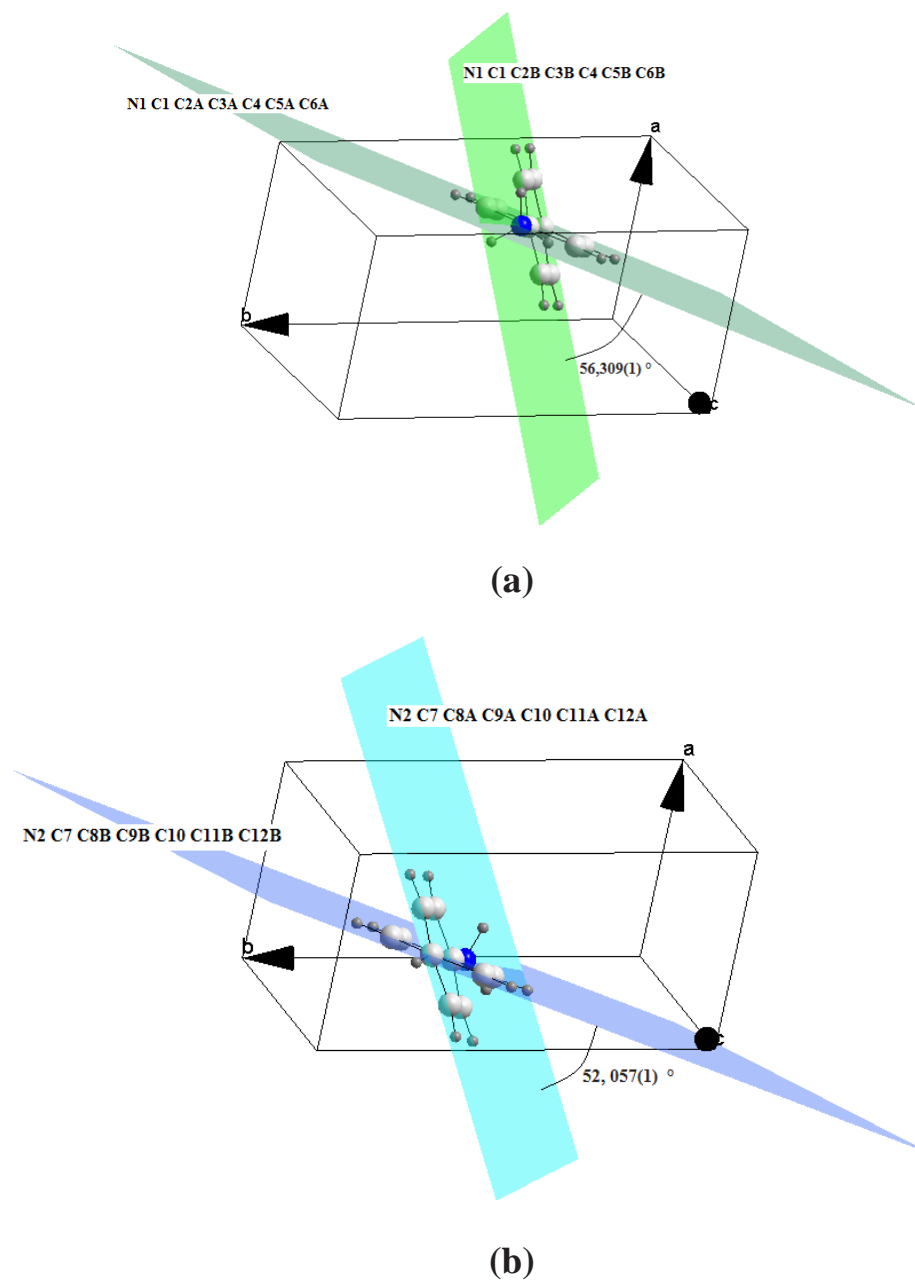


Figure 19. Désordre et angle de rotation des cations anilinium à 295 K.

a) Cation A

b) Cation B

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

En traversant ce cristal les rayons X rencontrent (voient) les anions minéraux et les molécules d'eau ordonnées, toujours aux mêmes endroits alors qu'ils voient les cations une fois en **A** et

une fois en **B**, la maille trouvée et les données enregistrées présentent une moyenne des deux formes **A** et **B**.

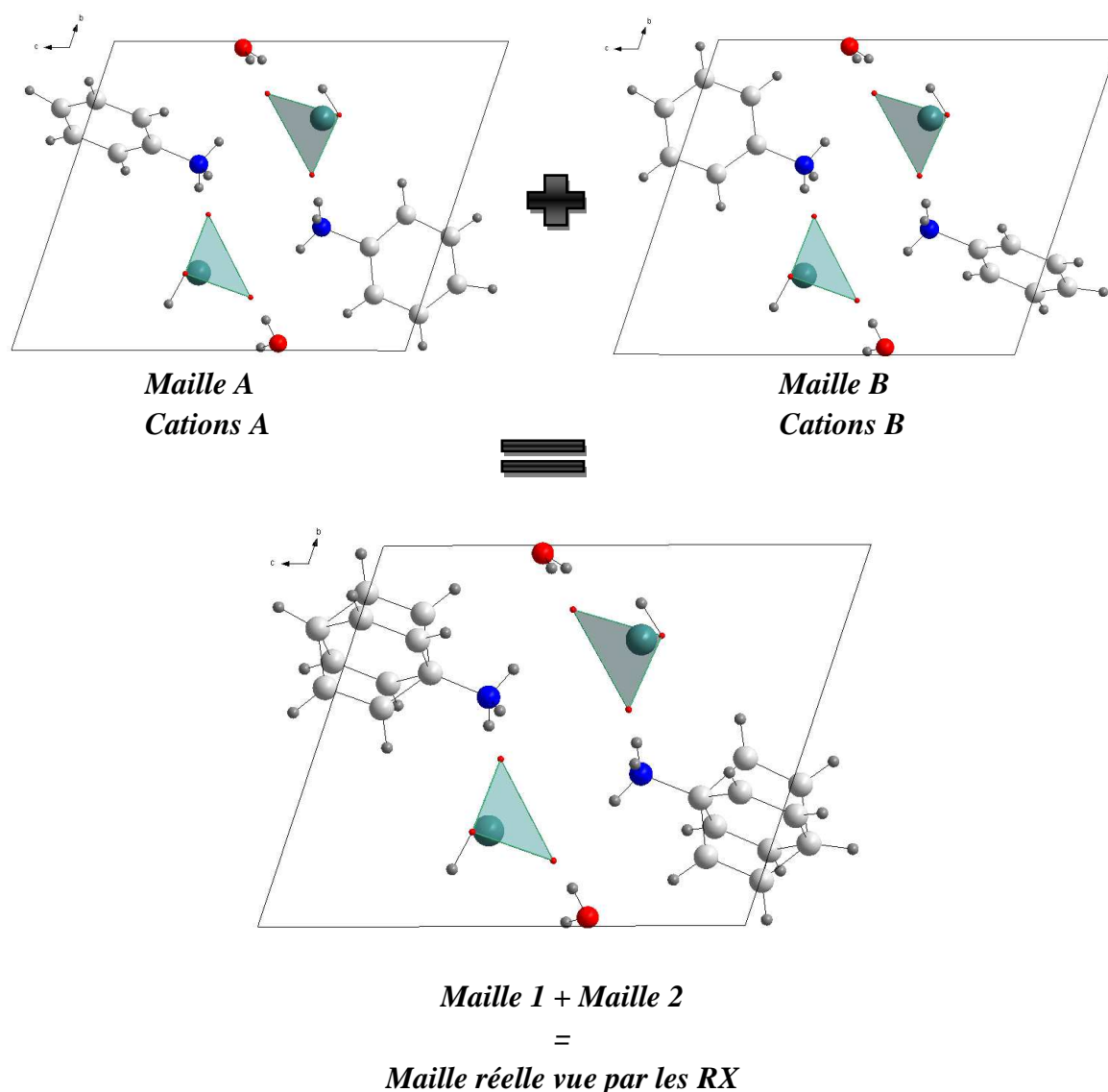


Figure 20. Matérialisation du taux d'occupation $\frac{1}{2}$.

En regardant de près l'empilement cristallin et les différentes interactions inter atomiques intra et inter unités asymétriques on remarque que le désordre des cycles cationiques peut être très bien expliqué par les liaisons hydrogènes présentes. En effet les deux fonctions ammonium des deux cations A et B ne sont pas désordonnées car elles sont très bien fixées par trois liaisons hydrogène avec trois anions hydrogène sélénite de leur environnement [N1—H1C...O3 = 2,840(10) Å, N1—H1B...O3 = 2,793(8) Å et N1—H1A...O5 = 2,826(10) Å] pour le cation A et [N2—H2A...O6 = 2,826(9) Å, N2—H2B...O6 = 2,749(10) Å et N2—H2C...O2 = 2,788(10) Å] pour le cation B. Tandis qu'on ne note aucune interactions autour des cycles, ce qui permet un certain degré de liberté d'où la rotation autour des axes N1-C1-C4 (cation A) et N2-C7-C10 (cation B), d'où le désordre observé (Figure 21).

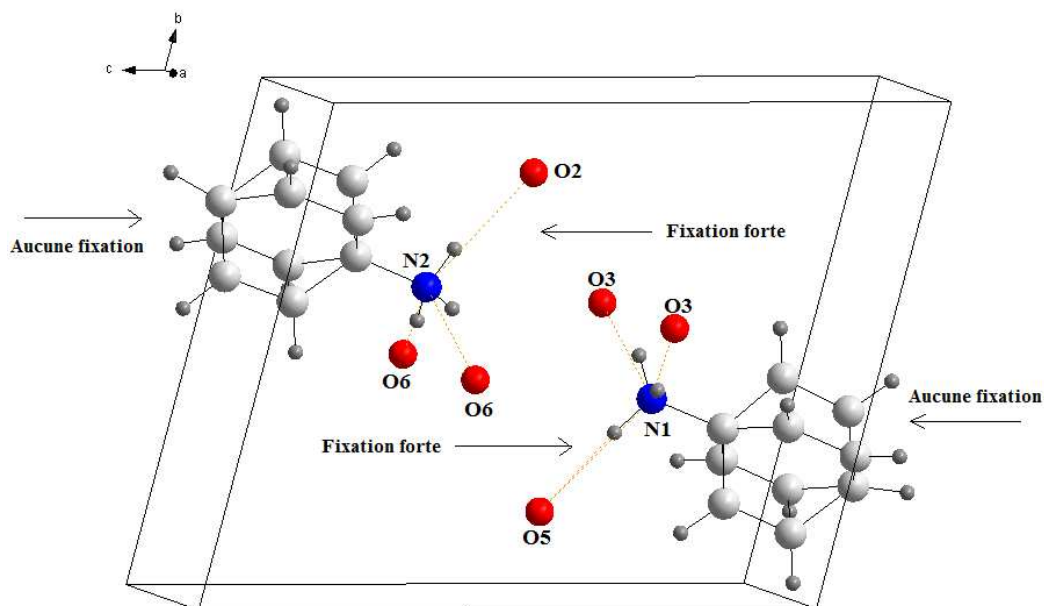


Figure 21. Liaisons hydrogène, rotation et désordre des cations anilinium à 293 K.

L'arrangement de la partie organique dans le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ est décrit par un empilement tridimensionnel de plans cationiques, se développant le long de l'axe **a**. Les couches cationiques, générées par l'assemblage des entités anilinium sont inversées par un pseudo centre de symétrie (i), faussé par la rotation et le désordre des cations et s'enfilent en zigzag suivant l'axe **b**. On note l'absence de liaisons hydrogène entre les cations organiques.

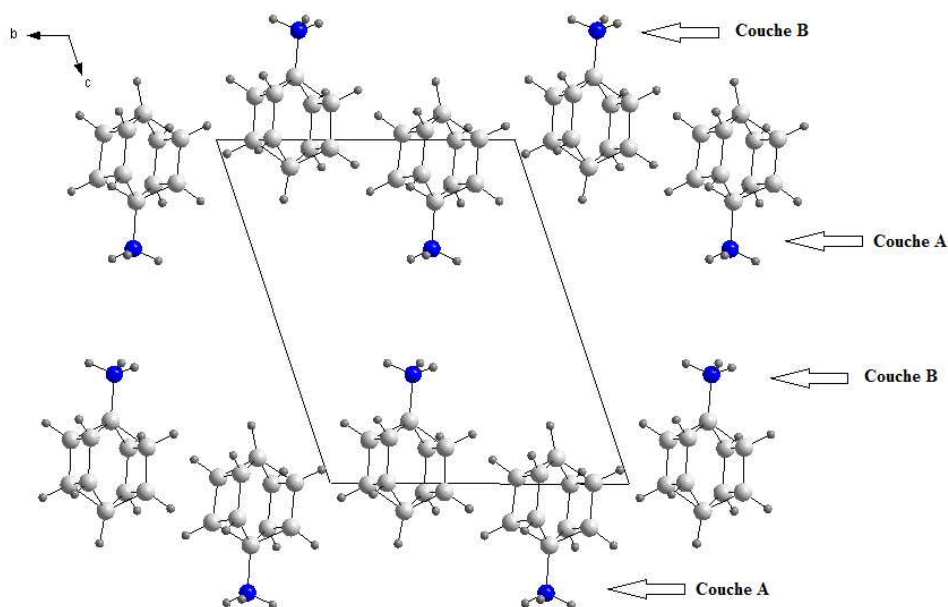


Figure 22. Projection des entités cationiques dans le plan (bc).

Les cations se rassemblent en dimères en formant ainsi des couches alternées, (couches A formées à partir des cations A, couches B formées par les cations B), et s'étendent périodiquement parallèlement au plan (ac) (Figure 23).

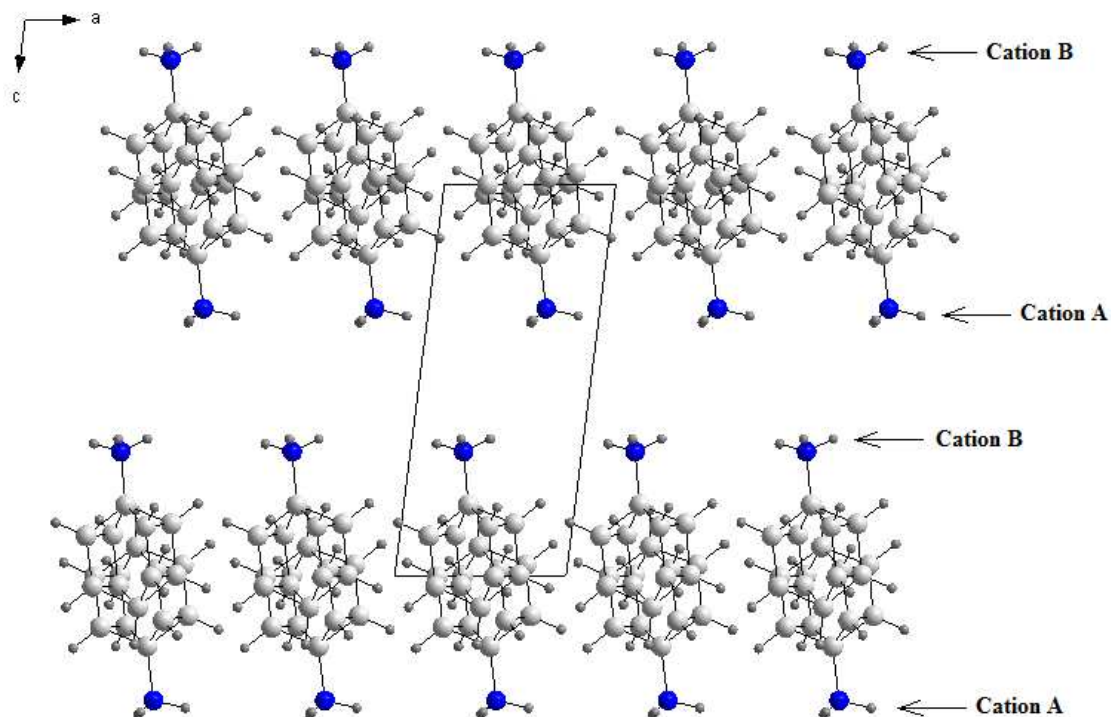


Figure 23. Projection des dimères cationiques dans le plan (ac).

VI. 1. c. Liaisons hydrogène

La construction de l'édifice cristallin du composé $(\text{Ani})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérées de types : cation-anion, anion-molécules d'eau (Tableau 8).

Tableau 8. Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) à 293 K.

| D-H...A | D—H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D—H...A (°) |
|-----------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| O1—H1...O1W ⁱⁱⁱ | 0,96(6) | 2,27(5) | 2,61(13) | 100 |
| O1—H1...O2W ⁱⁱ | 0,96(6) | 2,56(5) | 3,40(13) | 147 |
| O1W—H1W1...O5 ⁱⁱ | 0,98(6) | 2,13(5) | 2,84(8) | 128 |
| N1—H1A...O5 | 0,89(5) | 1,98(6) | 2,82(12) | 158 |
| N1—H1B...O3 | 0,89(6) | 1,99(5) | 2,79(12) | 149 |
| N1—H1C...O3 ⁱ | 0,89(6) | 2,00(5) | 2,83(8) | 156 |
| O2W—H2W2...O2 ⁱ | 0,96(6) | 1,86(6) | 2,81(8) | 169 |
| N2—H2A...Se2 ⁱⁱ | 0,89(6) | 2,96(6) | 3,84(12) | 173 |
| N2—H2A...O4 ⁱⁱ | 0,89(6) | 2,47(5) | 3,16(12) | 136 |
| N2—H2A...O6 ⁱⁱ | 0,89(6) | 2,00(5) | 2,82(8) | 154 |
| N2—H2B...O6 | 0,89(6) | 1,90(5) | 2,74(8) | 159 |
| N2—H2C...O2 | 0,90(5) | 1,94(4) | 2,78(8) | 157 |
| O2W—H1W2...Se1 | 0,93(5) | 2,88(5) | 3,74(8) | 165 |
| O2W—H1W2...O2 | 0,93(5) | 1,94(5) | 2,77(8) | 149 |
| O4—H4...O2W ^{iv} | 0,99(5) | 1,71(5) | 2,69(8) | 177 |
| O1W—H2W1...Se2 | 0,98(5) | 2,92(5) | 2,84(8) | 158 |
| O1W—H2W1...O5 | 0,98(5) | 1,89(4) | 2,80(8) | 154 |

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

VI. 2. Structures à basses températures (225 K un 100K)

VI. 2. a. L'unité asymétrique.

Conformément à la formule proposée, la structure de $(\text{Ani})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O obtenue à partir des données de diffraction des rayons X mesurées à 100K est constituée d'un cation organique désordonné ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$), d'un anion minéral hydrogène sélénite (HSeO_3^-) non désordonné, et d'une molécule d'eau non désordonnée (Figure 24).

La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par deux liaisons hydrogènes modérés intra unité asymétrique entre les cations organiques, les anions minéraux et les molécules d'eau [N1—H1A...O3 = 2,753 (13) Å et O1—H1...O1W = 2,6276 (13) Å]

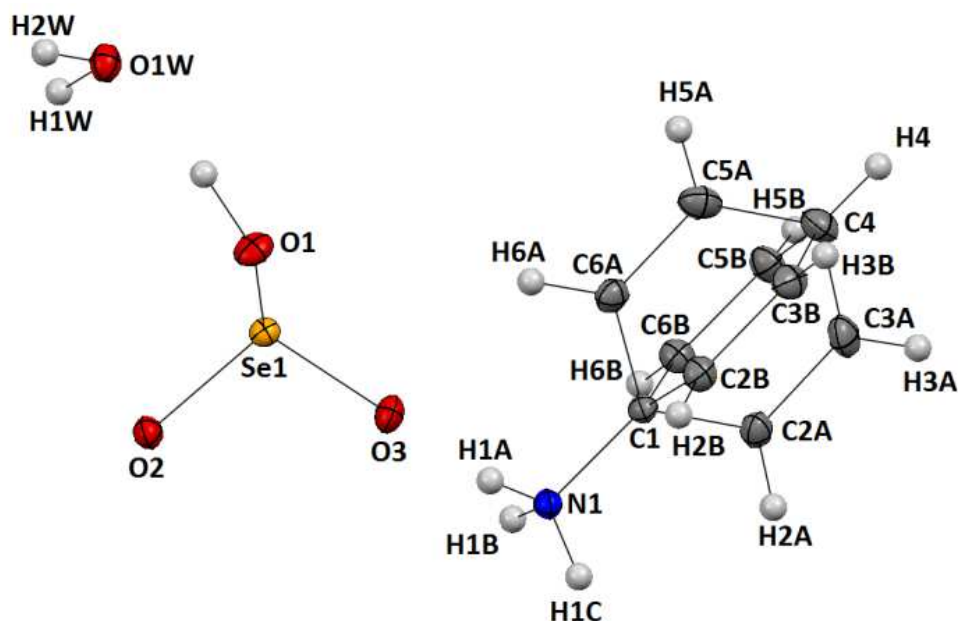


Figure 24. L'unité asymétrique du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 100K. Les ellipsoïdes sont dessinés pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par de petites sphères gris de diamètre arbitraire.

La détermination structurale du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ mesurée à 225K a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de deux cations organiques désordonnés, deux anions minéraux HSeO_3^- et deux molécules d'eau non désordonnées aussi (Figure 25).

La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par six interactions intra unité asymétrique, quatre (04) interactions de type cation-anion [$\text{N1}-\text{H1A}\dots\text{O5} = 2,83(2) \text{ \AA}$, $\text{N1}-\text{H1C}\dots\text{O3} = 2,75(2) \text{ \AA}$, $\text{N2}-\text{H2B}\dots\text{O2} = 2,82(2) \text{ \AA}$ et $\text{N2}-\text{H2C}\dots\text{O6} = 2,77(2) \text{ \AA}$] et deux (02) interactions de type anion-molécule d'eau [$\text{O1W}-\text{H2W1}\dots\text{O5} = 2,81(2) \text{ \AA}$ et $\text{O2W}-\text{H1W2}\dots\text{O2} = 2,77(2) \text{ \AA}$].

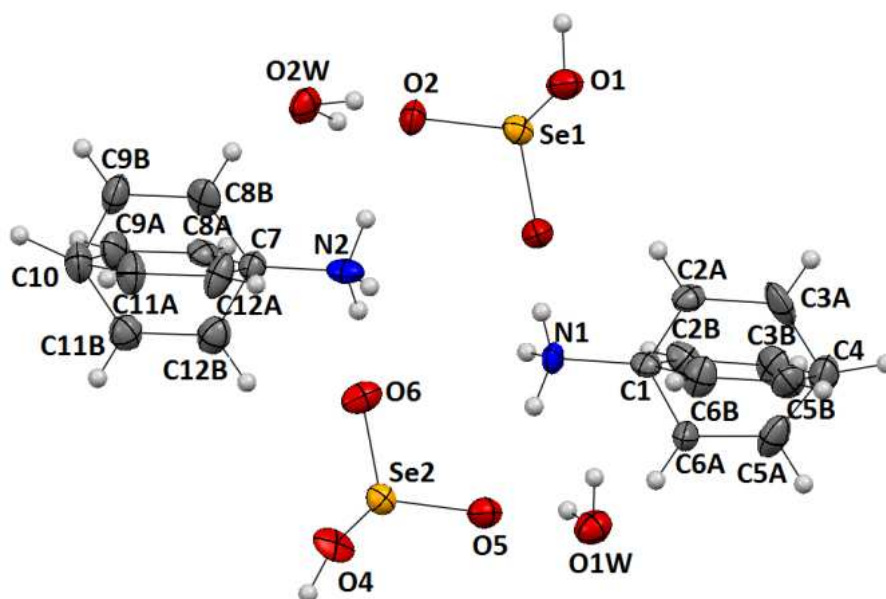


Figure 25. L'unité asymétrique du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 225K, Les ellipsoïdes sont dessinés pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par de petites sphères gris de diamètre arbitraire.

VI. 2. b. Description des structures à basses températures (100K et 225K).

La structure cristalline à 225K reste triclinique, comme à la température ambiante, avec un groupe d'espace P1 non-centrosymétrique. Lorsque la température descend à 100 K, le groupe d'espace change de P1 à \bar{P} . Pour vérifier la transition de phase structurale, la structure cristalline à basse température (100K) a été résolue et affinée dans les deux groupes d'espaces P1 et \bar{P} . Le modèle structural est essentiellement le même, toutefois le modèle structural centrosymétrique (\bar{P}) conduit à des résultats plus précis comme il est reflété par les paramètres géométriques et les facteurs d'accord ($R(F_2) = 0,018$ et $wR(F_2) = 0,043$ pour le modèle \bar{P} comparés aux valeurs de 0,025 et 0,061 respectivement pour le modèle P1).

Comme discuté ci-dessus, ces changements structuraux subtils pourraient expliquer le comportement thermique inhabituel des paramètres de mailles entre 140 K et 100 K (Figure 5). D'autre part, les mesures FT-IR, discutés ci-dessous, montrent des changements significatifs sur le refroidissement et le chauffage de l'échantillon en dessous de 130K.

Par la suite, nous comparons les deux modèles structuraux: P1 à 225K et \bar{P} à 100K. Les structures cristallines ne montrent pas de changements évidents aux deux températures différentes. Les deux molécules de symétrie indépendante ont des paramètres géométriques très similaires (Tableau 9).

Tableau 9. Paramètres structuraux, des longueurs de liaison (Å) et des angles de liaison (°) du composé [(Ani)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O] à 100 et 225 K.

| (100K) | | (225K) |
|----------------------------------|------------|------------|
| Longueurs de liaisons (Å) | | |
| Se1—O3 | 1,6654(8) | 1,676 (14) |
| Se1—O2 | 1,6789(9) | 1,682 (14) |
| Se1—O1 | 1,7735(8) | 1,752 (14) |
| Se2—O6 | - | 1,646(14) |
| Se2—O5 | - | 1,659(15) |
| Se2—O4 | - | 1,790(11) |
| N1—C1 | 1,4611(15) | 1,463(2) |
| N2—C7 | - | 1,455(2) |
| Angles de liaisons (°) | | |
| O3—Se1—O2 | 104,05 (4) | 103,7 (7) |
| O3—Se1—O1 | 97,02 (4) | 97,1 (7) |
| O2—Se1—O1 | 100,94 (4) | 101,2 (7) |
| O6—Se2—O5 | - | 104,8 (7) |
| O6—Se2—O4 | - | 97,0 (6) |
| O5—Se2—O4 | - | 100,6 (7) |

VI. 2. b. 1. Entités anioniques.

À 100 K, les groupements anioniques sont caractérisés par une géométrie tétraédrique déformée autour de l'atome de sélénium, où chaque atome de sélénium central est relié à deux atomes d'oxygène terminaux (Se1—O3: 1.6654(8) Å et Se1—O2: 1,6789(9) Å) avec des longueurs de liaison nettement plus courtes que la liaison Se1-OH protonée (Se1—O1: 1,7735(8) Å). A 225K, les deux anions inorganiques adoptent encore la configuration déformée. Dans le tétraèdre (HSeO₃)⁻ les longueurs de liaison Se—O varient de 1,646 (14) Å à 1,682 (14) Å et sont plus courts de ~ 0,105 (14) que les liaisons Se-OH (Se1—O1: 1,752(14) Å et Se1—O1: 1,790(11) Å). On peut remarquer que les longueurs de liaison Se-O sont différentes dans les deux températures. Ces différences sont bien corrélées avec le nombre et la force des liaisons hydrogène formées par les atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène terminaux O2 (à 100K) et O2 et O5 (à 225K) sont impliqués dans trois liaisons hydrogène: une O—H ... O et deux N—H ... O (Figure 26 et Tableau 10), tandis que, O3 (à

100K) et O3 et O6 (à 225K) sont impliqués seulement dans deux liaisons hydrogène de type N—H ... O. Semblables à d'autres composés à base d'aniline [79-81].

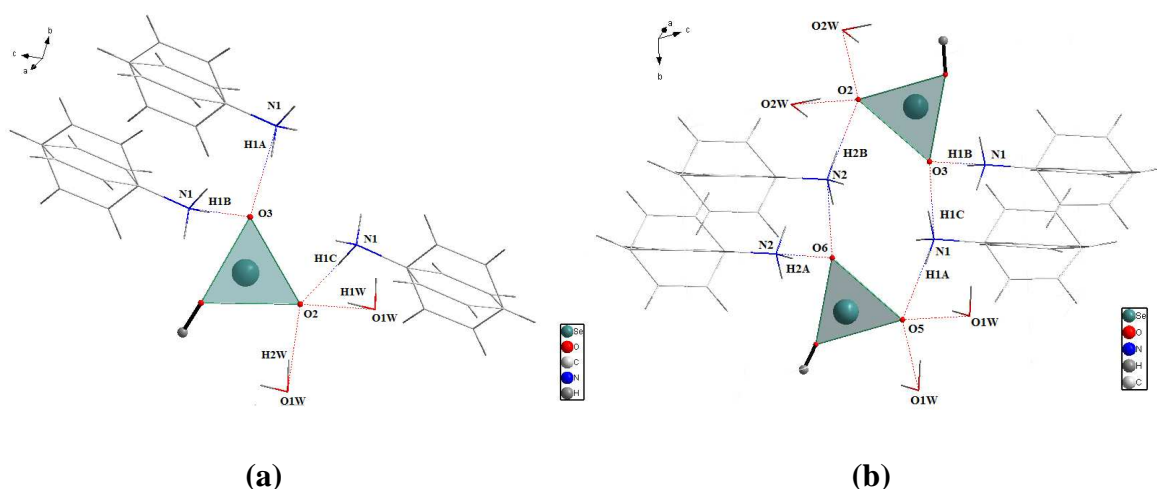


Figure 26. Liaisons hydrogène formées par les atomes d'oxygène autour des anions HSeO_3^- .
(a) à 100 K
(b) à 225K.

Aussi, les anions hydrogène sélénite à 100 et 225 K ne sont pas désordonnés car cela est dû aux liaisons hydrogènes, chaque anion est engagé dans plusieurs interactions avec son environnement (Figure 26), ce qui le stabilise contrairement aux cations.

VI. 2. b. 2. Entités organiques.

Les cations organiques présentent des caractéristiques de distorsion caractéristiques du cycle aromatique de la forme hexagonale idéale. Dans les deux températures, les cations organiques sont toujours désordonnés sur plus de deux orientations comme c'est observé à température ambiante (Figure 27). À 225K les deux noyaux aromatiques sont en rotation semi-libre autour des axes moléculaires en C1-C4 et C7-C10 par $53,50(4)^\circ$ et $54,97(3)^\circ$ respectivement. En baissant la température jusqu'à 100 K le cation organique est moins désordonné et l'angle de rotation du cycle aromatique varie faiblement [$54,73(2)^\circ$].

Ce qui est remarquable de point de vue structural, est que l'écart entre les atomes d'azote par rapport au plan moyen des cycles aromatiques est différent pour les deux températures. À 100K, l'atome N1 est dévié de $0,030(2) \text{ \AA}$ et $0,041(2) \text{ \AA}$ par rapport aux plans moyens formés par les deux parties du cation désordonné. À 225K, le déplacement des atomes N1 et N2 va de $0,010(3) \text{ \AA}$ à $0,063 \text{ \AA}$. Ces écarts sont associés à la flexion du groupe ammonium

⁷⁹ Bendeif. E.-E., Dahaoui. S., François. M., Benali-Cherif. N., Lecomte. C. (2005). Acta Crystallogr. B61. 700.

⁸⁰ Boutobba. Z., Direm. A., Benali-Cherif. N. (2010). Acta Crystallogr. E66. o595.

⁸¹ Paixaõ. J.A., Matos Beja. A., Ramos Silva. M., Martin-Gil. J. (2000). Acta Crystallogr. C56. 1132.

en dehors du plan et indiquent que la déformation du groupe ammonium est affectée par les changements de température.

Le désordre des cycles cationiques à 100 K et 225K peut être expliqué par les liaisons hydrogène présentes autour des cations. En effet, la fonction ammonium à 100 K et à 225 K pour les deux cations A et B ne sont pas désordonnées car elles sont très bien fixées par trois liaisons hydrogène de type N—H...O avec trois atomes d'oxygène terminaux ;

- [N1—H1B...O3 = 177,7 (16) Å, N1—H1C...O2 = 178,1 (17) Å et N1—H1A...O3 = 169,7 (17) Å] à 100 K

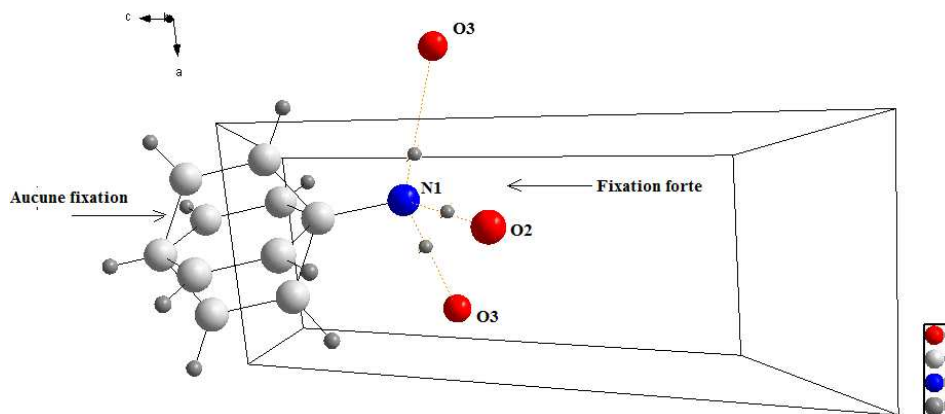


Figure 27. Liaisons hydrogène, rotation et désordre du cation anilinium à 100 K.

- et [N1—H1A...O5 = 172,6(2) Å, N1—H1C...O3 = 163,4(2) Å et N1—H1B...O3 = 175,0(3) Å pour le cation A et N2—H2A...O6 = 169,7(3) Å, N2—H2C...O6 = 168,6(5) Å et N2—H2B...O2 = 169,6(4) Å pour le cation B] à 225K.

Tandis qu'on note l'absence de toutes interactions autour des cycles, ce qui permet un certain degré de liberté d'où la rotation autour de l'axe N1-C1-C4 à 100 K et autour des axes N1-C1-C4 (cation A) et N2-C7-C10 (cation B) à 225 K (Figure 28).

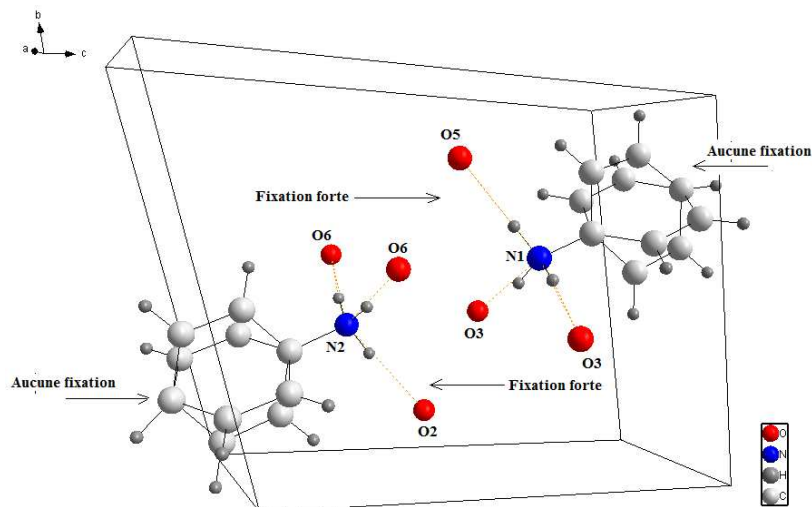


Figure 28. Liaisons hydrogène, rotation et désordre du cation anilinium à 225 K.

VI. 2. c. Liaisons hydrogène.

Le réseau de liaisons hydrogène a été essentiellement préservé (Tableau 10). En effet, aucun changement significatif dans l'arrangement cristallin n'a été produit en refroidissant l'échantillon de 225 à 100 K. Les principales différences sont liées aux changements dans le nombre de liaisons hydrogène N—H ... O et O—H ... O à la suite de la rupture de symétrie induite par la transition de phase. Ainsi, deux liaisons hydrogène non équivalentes à 225K sont substituées par deux liaisons hydrogène symétriquement équivalentes à 100K.

Tableau 10. Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) à 100 K et 225 K.

| D—H...A | D—H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D—H...A (°) |
|-----------------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|
| (100K) | | | | |
| N1—H1B...O3 ⁱ | 0,923(18) | 1,869(18) | 2,7916 (13) | 177,7 (16) |
| N1—H1C...O2 ⁱⁱ | 0,905(19) | 1,908(19) | 2,8131 (13) | 178,1 (17) |
| N1—H1A...O3 | 0,877(18) | 1,886(18) | 2,7536 (13) | 169,7 (17) |
| O1—H1...O1W | 0,9786(9) | 1,6688(9) | 2,6276 (13) | 165,47 (6) |
| O1W—H1W...O2 ⁱⁱⁱ | 0,977(2) | 1,799(5) | 2,7643 (12) | 168,9 (19) |
| O1W—H2W...O2 ^{iv} | 0,976(2) | 1,818(4) | 2,7880 (12) | 172 (2) |
| (225K) | | | | |
| N1—H1A...O5 | 0,90 | 1,94 | 2,83(2) | 172.6 |
| N1—H1B...O3 ⁱ | 0,90 | 1,91 | 2,80(2) | 175.0 |
| N1—H1C...O3 | 0,90 | 1,88 | 2,75(2) | 163.4 |
| N2—H2A...O6 ^v | 0,90 | 1,91 | 2,80(2) | 169.7 |
| N2—H2B...O2 | 0,90 | 1,93 | 2,82(2) | 169.6 |
| N2—H2C...O6 | 0,90 | 1,89 | 2,77(2) | 168.6 |
| O1W—H1W1...O5 ^v | 0,93(3) | 1,98(6) | 2,81(2) | 148 (8) |
| O2W—H2W2...O2 ⁱ | 0,94(3) | 2,01(7) | 2,80(2) | 141 (8) |
| O2W—H1W2...O2 | 0,95(3) | 1,90(5) | 2,77(2) | 152 (8) |
| O1W—H2W1...O5 | 0,94(3) | 1,91(5) | 2,79(2) | 156 (9) |
| O1—H1...O1W ^{vi} | 0,95(3) | 1,71(5) | 2,61(2) | 157 (8) |
| O4—H4...O2W ^{vii} | 0,95(3) | 1,83(6) | 2,67(2) | 146 (8) |

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

VII. Analyse de la surface de Hirshfeld.

La surface de Hirshfeld (*SH*) du composé [(Ani)⁺,(HSeO₃)⁻, H₂O] est générée par le programme *CrystalExplorer* [82]. L'analyse de la *SH*, fournit des informations sur toutes les interactions existantes dans la structure d'un composé et aide à visionner et à comprendre son empilement cristallin, en identifiant les interactions intermoléculaires y compris les contacts H ... H, O ... H et C ... H. Lorsque les fichiers CIF sont lus par le programme *CrystalExplorer*, toutes les longueurs de liaisons hydrogène sont normalisées automatiquement et remplacées par les valeurs obtenues par diffraction des neutrons (C—H=1,083 Å, N—H=1,009 Å et O—H=0,983 Å). Les images de la *SH* sont construites en utilisant la distance de contact normalisé (d_{norm}) qui est calculée en utilisant l'équation suivante :

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

où d_e est la distance de la *SH* vers le noyau le plus proche à l'extérieur de la surface, d_i est la distance de la *SH* vers le noyau le plus proche à l'intérieur de la surface et d_{norm} est définie en termes de d_e , d_i et des rayons de van der Waals (vdW) des atomes, permettant une identification basée sur le calcul de la distribution électronique comme étant la somme des densités électroniques des atomes sphériques. Les images tridimensionnelles de la *SH* sont une représentation graphique de la valeur d_{norm} où les nuances de couleurs représentent :

- **blanc** pour les contacts avec des distances égales à la somme des rayons de van der Waals (vdW) des atomes,
- **rouge** pour les contacts avec des distances plus courtes que la somme des rayons de van der Waals (vdW) des atomes et,
- **bleu** pour les contacts avec des distances plus longues que la somme des rayons de van der Waals (vdW) des atomes (Figure 29).

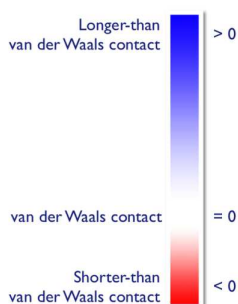


Figure 29. Couleurs appropriées à d_{norm} dans la *SH*.

⁹⁰ Wolff. S.K., Grimwood, D.J., McKinnon. J.J., Turner. M.J., Jayatilaka. D., Spackman. M.A. (2012) *CrystalExplorer* (Version 3.0), University of Western Australia.

La surface 3D de *Hirshfeld* peut être projetée et traduite en image bidimensionnel (2D) appelé « *empreintes digitales* » résultante de la distribution des couples (d_i , d_e), qui représentent l'analyse de tous les contacts intermoléculaires et donnent en même temps un résumé quantitatif de la nature et du type des contacts intermoléculaires présents dans la structure cristalline.

Chaque molécules dans la structure cristalline aura une surface de Hirshfeld unique, ce qui nous permet de faire une comparaison directe des interactions inter et intra moléculaires du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à température ambiante (293 K) et à basses températures (100 K et 225 K).

VII. 1. Analyse de la surface de Hirshfeld à 293 K.

La surface de Hirshfeld du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K 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.

La (Figure 30) montre de profondes taches circulaires rouges. L'intensité de la couleur exhibe l'intensité de l'interaction. Une rotation de 180° de la (Figure 30-a) indique les mêmes nuances de couleurs. Le rouge vif révèle les plus fortes, et donc, les plus courtes liaisons hydrogène de type O—H...O et N—H...O.

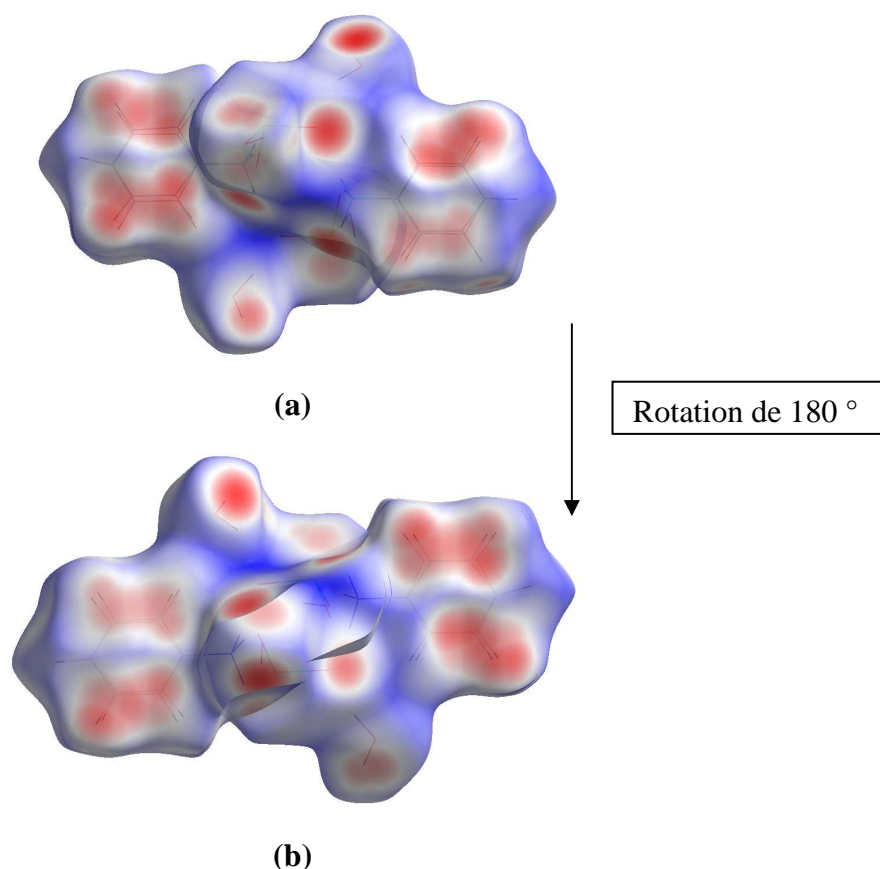


Figure 30. Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293K.

Les molécules représentant l'environnement moléculaire entourant la *Surface de Hirshfeld* construite autour de l'unité asymétrique du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ sont représentées dans la (Figure 31).

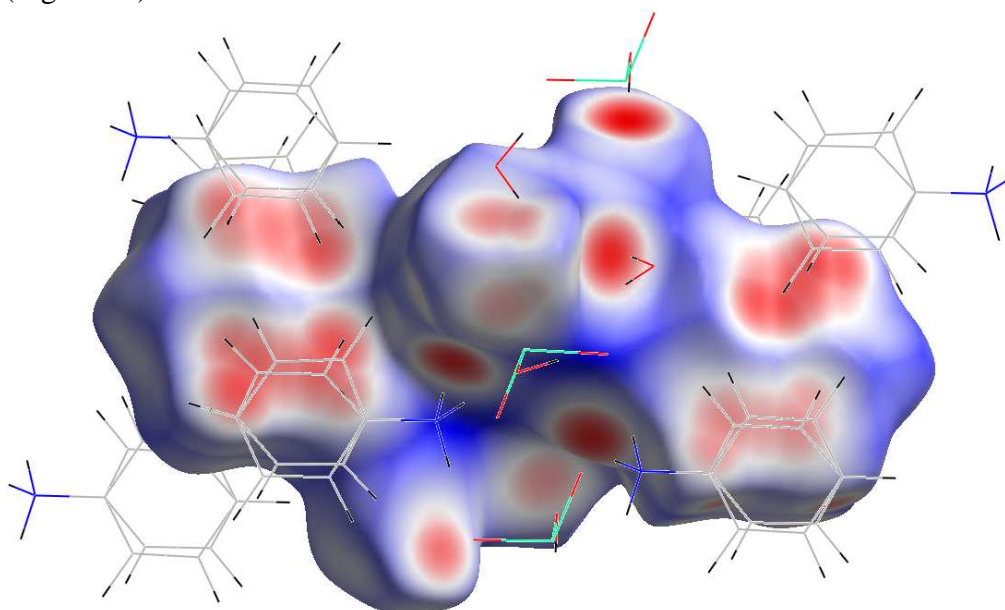


Figure 31. Entourage moléculaire de la *Surface de Hirshfeld*.

Une rotation de 90° de la (Figure 30-a) dévoile des taches rouges moins prononcées qui sont dues aux liaisons hydrogène faibles de type C—H...O. D'autres zones sont visibles sur la surface qui correspondent aux subtiles et faibles contacts C—C.

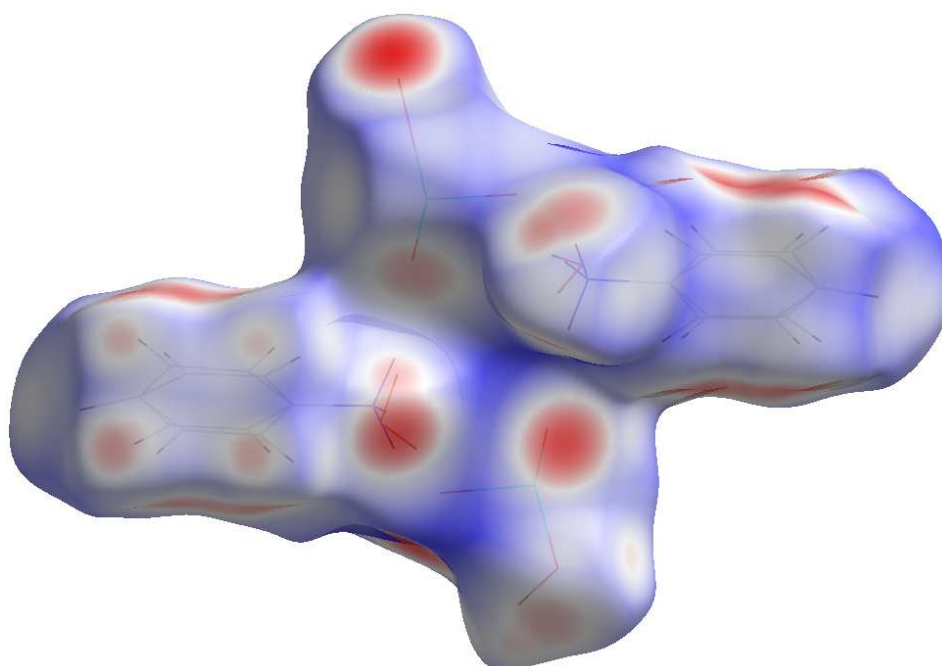


Figure 32. *Surface de Hirshfeld* illustrant les faibles liaisons hydrogène.

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 $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ ont été calculées et présentées.

Le graphique 2D montre la totalité des contacts contribuant à la *SH* entourant le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K est présenté dans la (Figure 33).

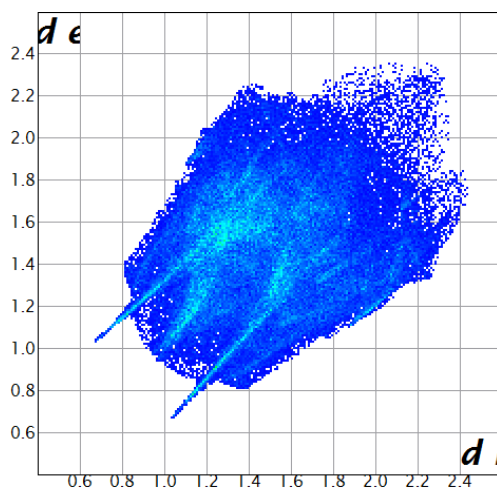
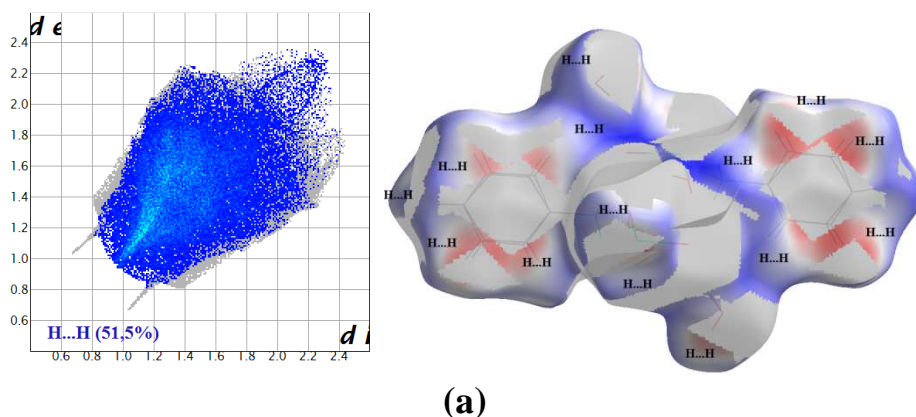
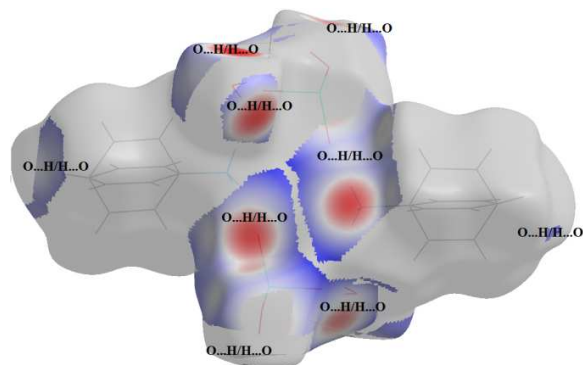
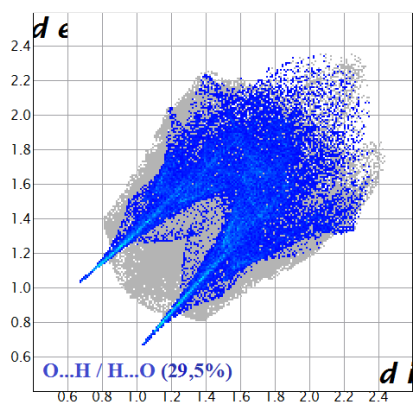


Figure 33. Empreintes digitales du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K montrant la totalité des contacts interatomiques.

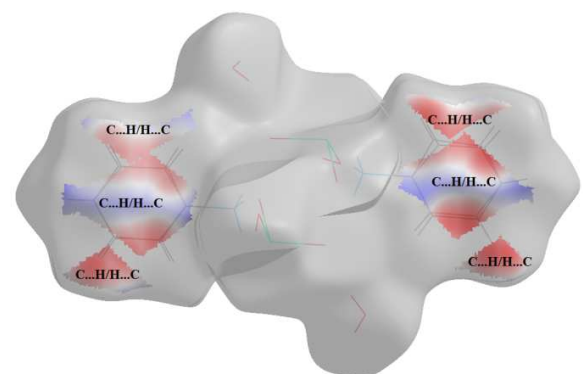
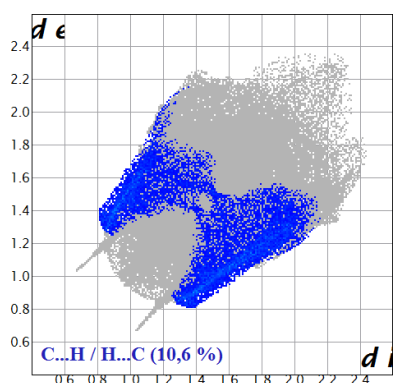
La décomposition des empreintes digitales est produite en appliquant un filtre afin de permettre l'identification des différentes interactions de la *SH* autour de l'unité asymétrique. L'interaction en question apparaîtra en couleur sur l'empreinte 2D ainsi que sur la *Surface de Hirshfeld* 3D, et le reste est nuancé en gris (Figure 34).

La (Figure 34) illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale de *Hirshfeld*. Le pourcentage des interactions de type H...H est le plus élevé avec un apport de 51,5%, suivis des contacts de type O...H/H...O qui participent avec 29,5% et C...H/H...C avec 10,6%, d'autres contributions sont citées dans l'ordre décroissant: Se...H/H...Se (5,7%), Se...H/H...Se (1,5%) et O...O (1,3%).

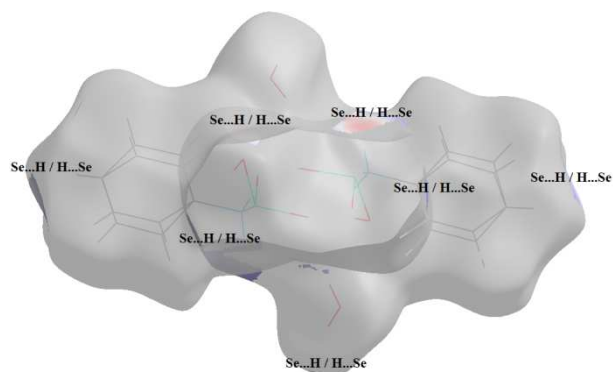
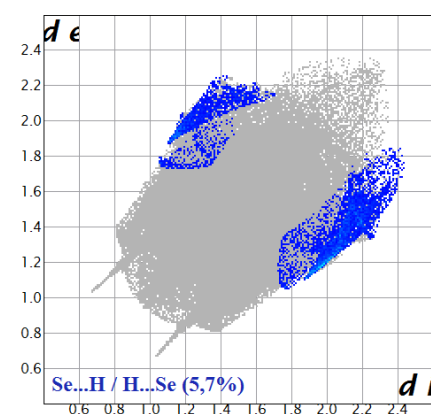




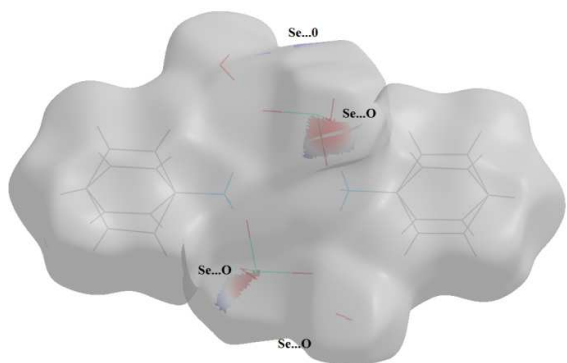
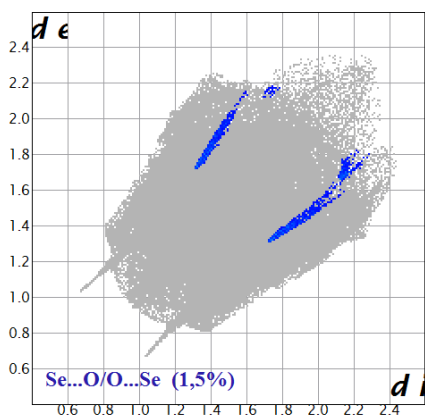
(b)



(c)



(d)



(e)

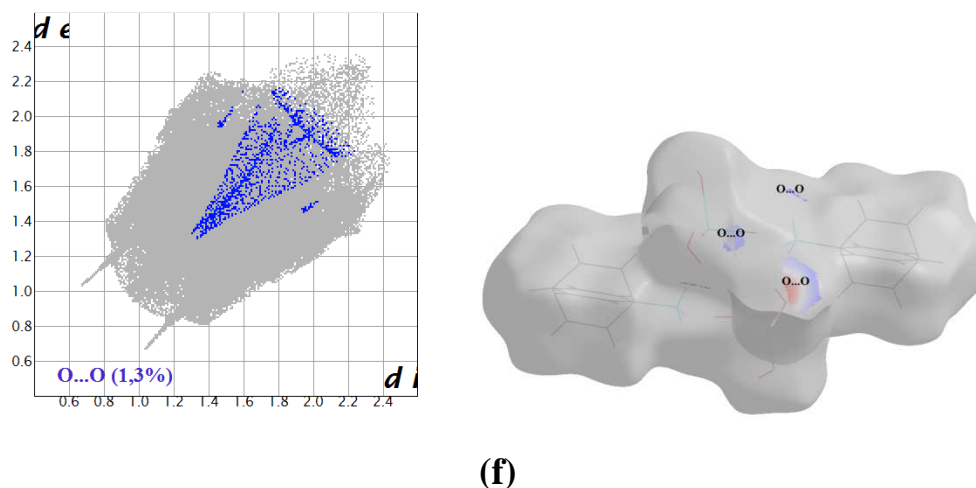


Figure 34. Empreintes digitales dévoilant les pourcentages des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la *SH* dans le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K.

VII. 1. a. Représentation d_e de la *SH* autour des différentes entités.

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*.

VII. 1. a. 1. Autour des anions.

La (Figure 35) représente l'environnement moléculaire autour des anions avec la représentation d_e 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 hydrogène sélénites fait qu'ils soient prédominés principalement de contacts O–H...O et N–H...O

La *SH*, (Figure 35) démontrent la présence de dix (10) interactions cations-anions-molécules d'eau, dont quatre (04) de type N–H...O, et six (06) de type O–H...O, représentant l'environnement moléculaire autour de la *SH* englobant les anions du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.

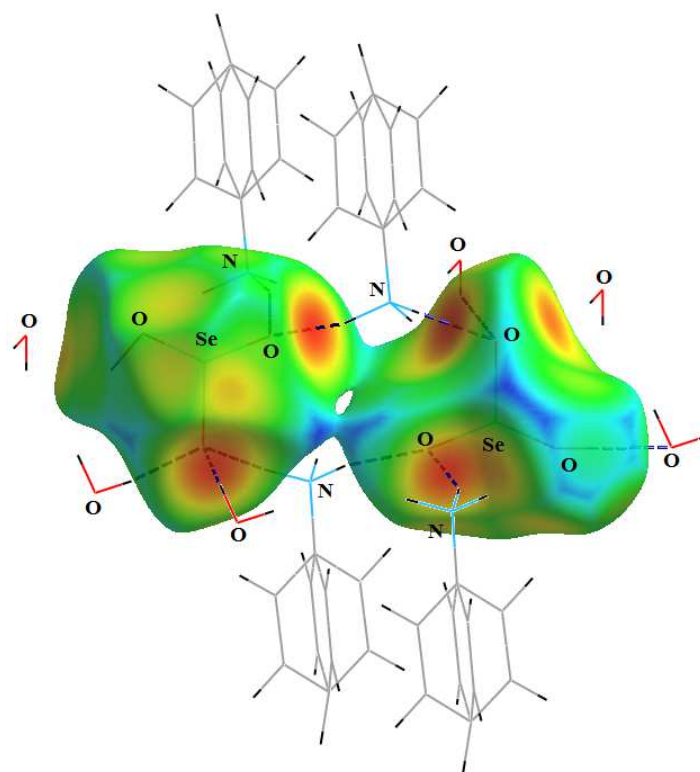


Figure 35. Mode de représentation d_e de la SH visualisant l'environnement anionique.

La (Figure 36) illustre le *graphique 2D* issu de tous les contacts qui contribuent à la SH autour des entités anionique dans le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K.

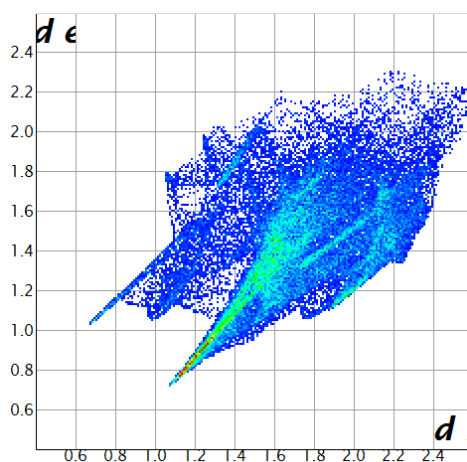


Figure 36. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les anions hydrogène sélénite à 293 K.

Les deux pics pointus (Figure 37-a) désignent les contacts de type O...H/H...O qui représentent plus que la moitié de la participation totale (68,1%) à la SH autour des anions. D'autres contacts de types H...H (11,8%) Se...H/H...Se (11,8%), Se...O/O...Se (4,2%) O...H/H...O (2,5%), O...O (2,3%) sont aussi présents.

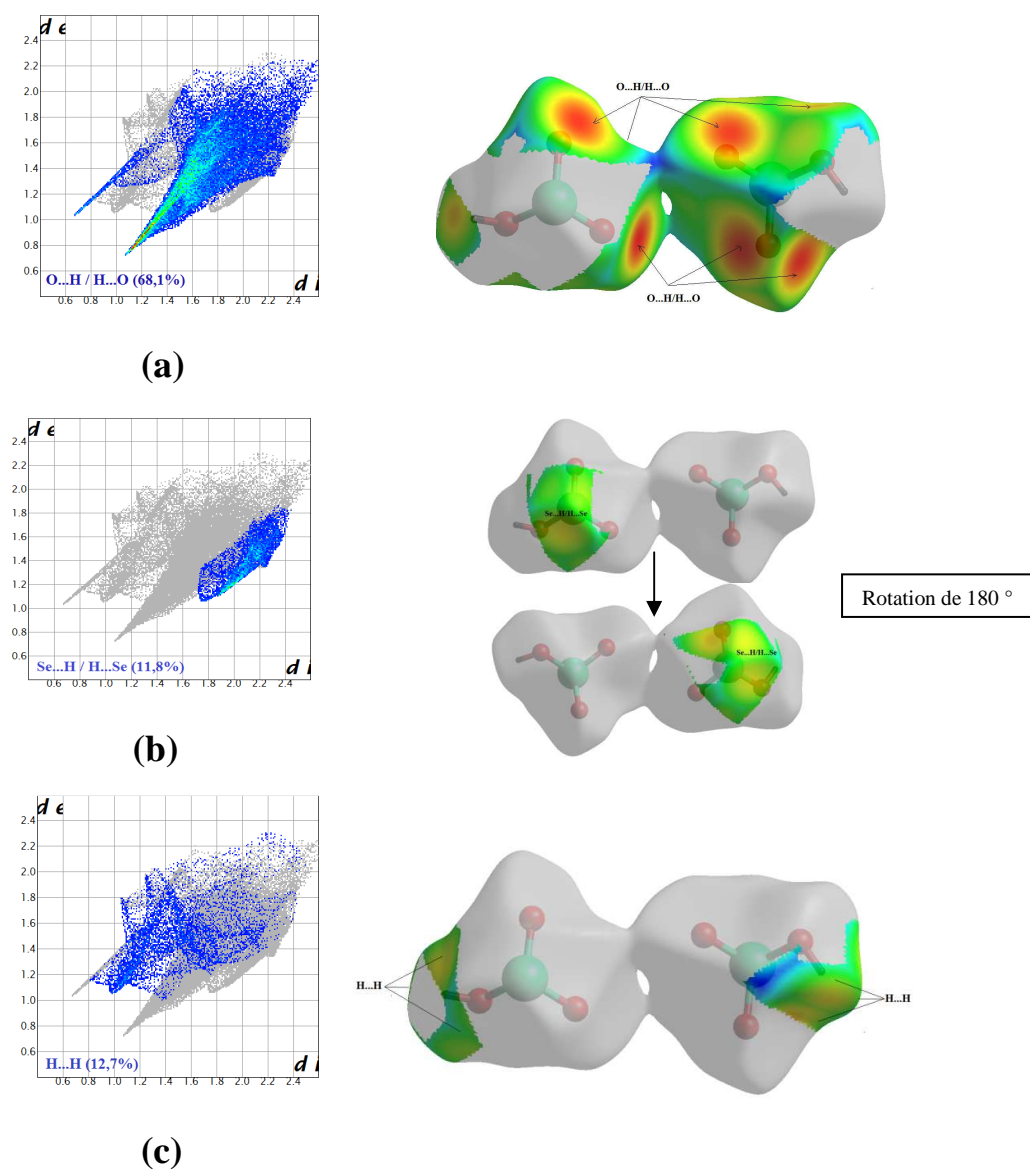


Figure 37. Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des anions

- (a) O...H/H...O,
- (b) Se...H/H...Se,
- (c) H...H

VII. 1. a. 2. Autour des cations.

La SH établie à partir de la fonction d_e autour des cations désordonnés 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 plusieurs régions jaunes situées sur la surface de la représentation d_e qui sont issues de la proximité des différents atomes d'hydrogène délimitant la SH qui entoure les cations, en générant ainsi des contacts H...H de type cation-cation dont la contribution est la plus dominante et est de 55,5%..

La (Figure 38) dévoilent aussi la présence de régions orange assignables aux interactions de type C...H avec une contribution assez importante de 15,3%, des hydrogènes et des carbones des cycles cationiques désordonnés situés de part et d'autre de la surface entourant les cations.

La (Figure 40-a) illustre la relation existante entre les atomes d'oxygène des anions logés à l'extérieur de la SH et les atomes d'hydrogène appartenant aux cations anilinium désordonnés, situées à l'intérieur de celle-ci. Elle montre que les contacts O...H de type anion-cation sont présents avec une proportion de 27,4 % autour des cations.

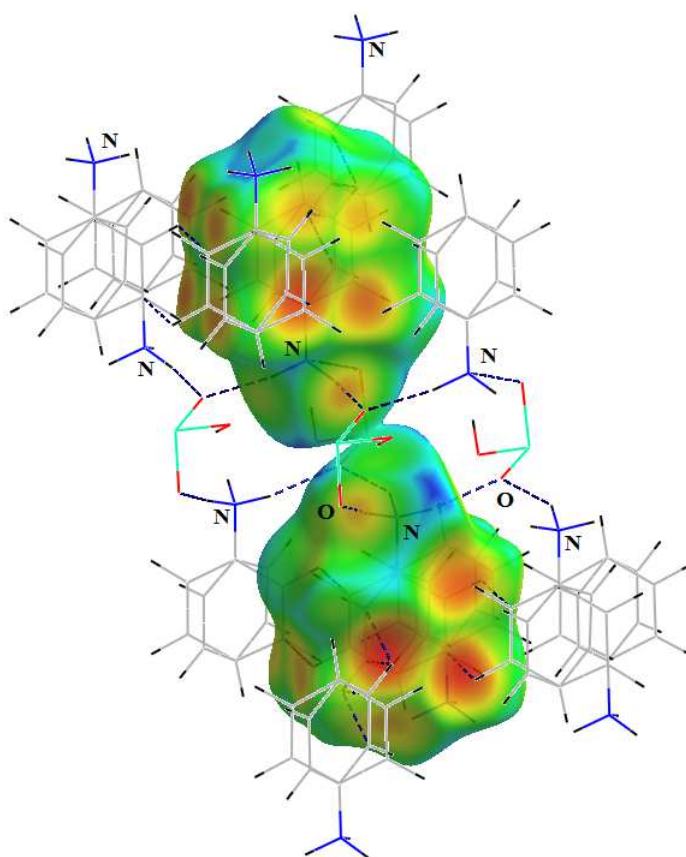


Figure 38. Construction du mode d_e de la SH autour des cations désordonnés à 293 K.

Dans La (Figure 39) sont présentés les graphiques répertoriant la relation entre les distances d_i et d_e , caractéristiques des contacts présents entre les différentes entités situées de part et d'autre de la SH établie autour des cations désordonnés au sein du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K.

Concernant le reste des figures (Figure 40-b et 40-c), elles rassemblent les empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_i , d_e) et représentant la participation des éventuels contacts aux cations désordonnés.

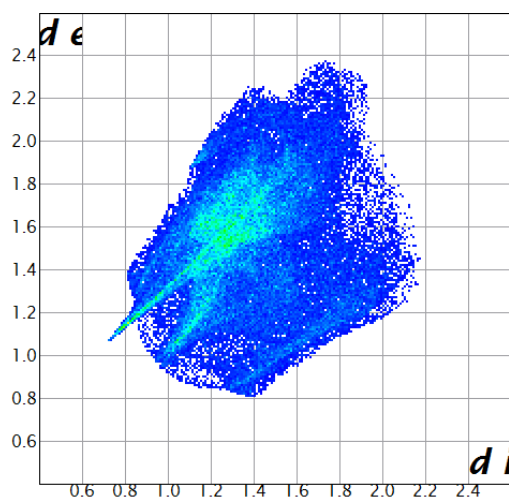
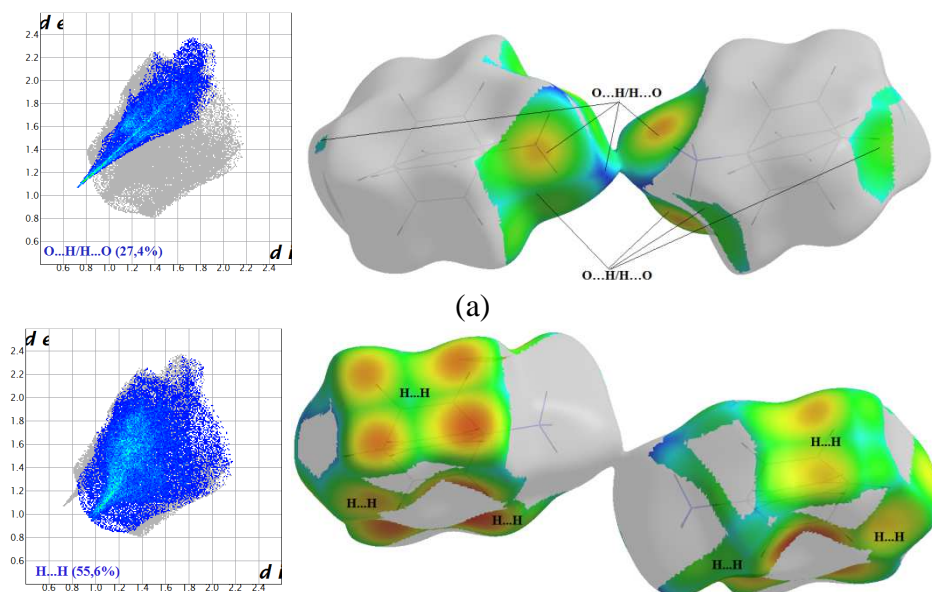


Figure 39. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les anions hydrogène sélénite

Le graphique 2D des contacts O...H/H...O (Figure 40-a) sous forme de griffe exhibe une extrémité pointant vers la paire ($d_i = 0,7 \text{ \AA}$, $d_e = 1,2 \text{ \AA}$) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène ($2,72 \text{ \AA}$) et qui est attribuée à l'interaction de type N—H...O (N2—H2B...O6) entre le cation désordonné se trouvant à l'intérieur de SH et l'anion se situant à son extérieur



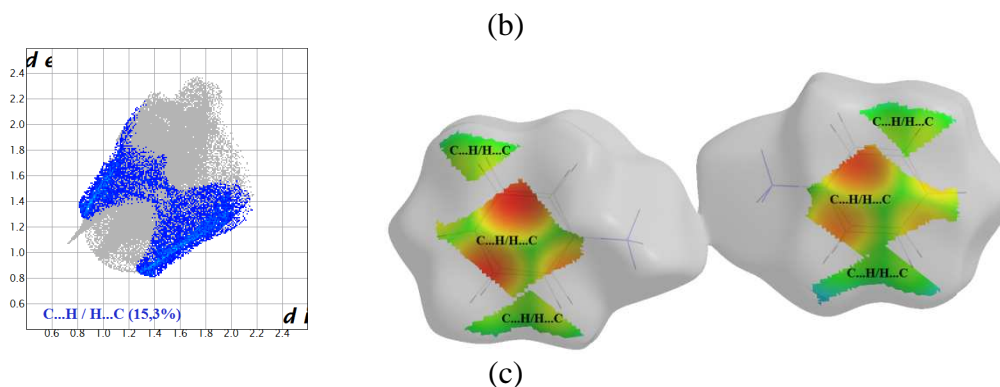


Figure 40. Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la SH entourant les anilinium désordonnés.

- (a) O...H/H...O,
- (b) H...H,
- (c) C...H/H...C

VII. 2. Analyse de la surface de Hirshfeld à 100K.

L'analyse de la *Surface de Hirshfeld* du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à basse température (100 K) nous a permis de déterminer les contacts entre les cations, les anions et les molécules d'eau. L'examen du mode de représentation d_{norm} de la *Surface de Hirshfeld* (Figure 41-a) révèle la présence de taches rouges distribuées de façon aléatoires qui permettent l'identification des contacts présents dans la structure. 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 41), 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 ; en l'occurrence les interactions de type O—H...O, N—H...O et C—H...H—C.

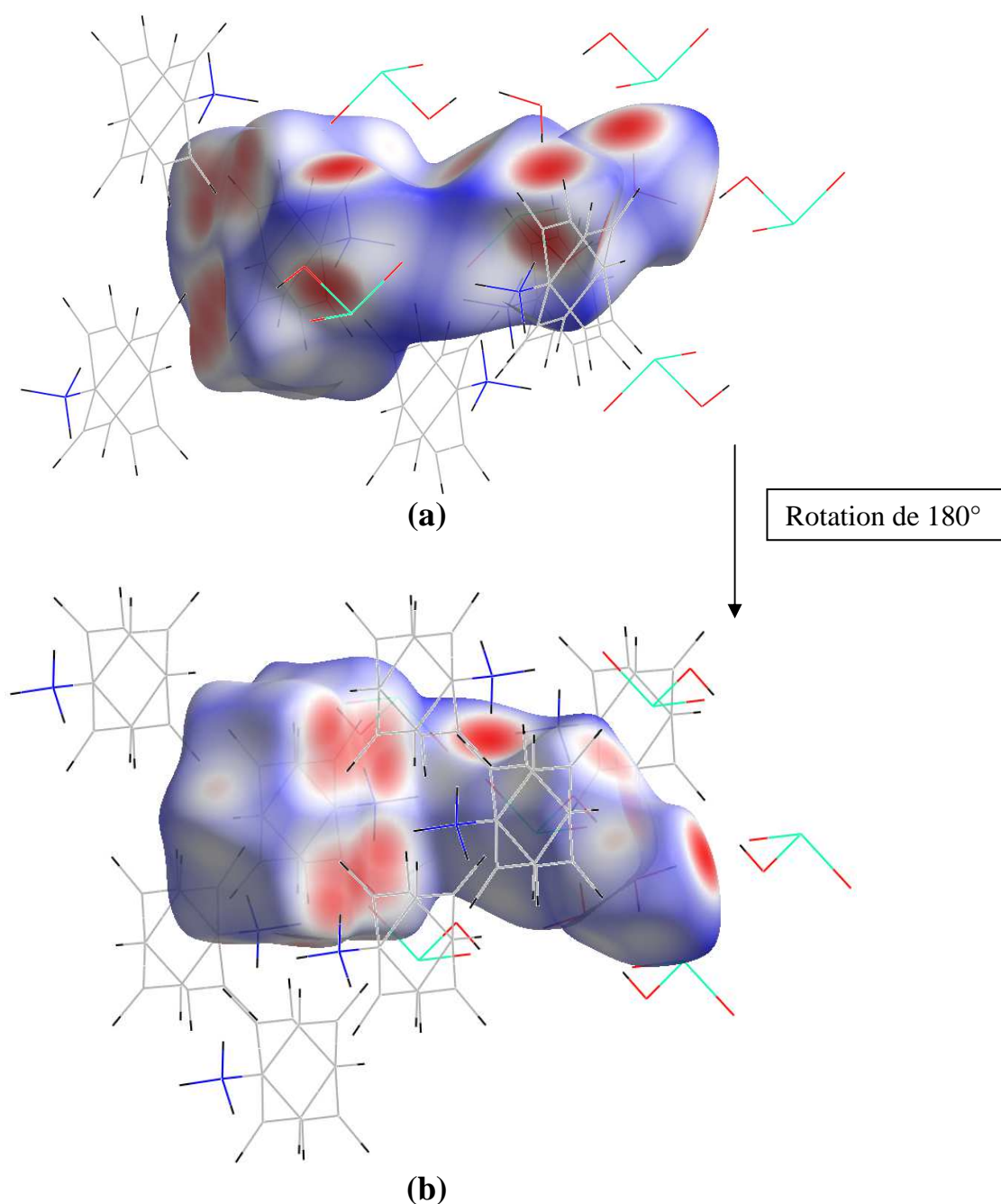


Figure 41. Environnement moléculaire entourant la surface de Hirshfeld établie autour du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 100K .

Quant à la (Figure 42) qui résulte d'une rotation de 90° par rapport à la (Figure 41-a), on peut y observer que les molécules environnantes ne sont pas les mêmes que celles représentées dans la figure précédente. En effet, la différence de taille des taches rouges implique l'existence de contacts interatomiques moins prononcés que ceux observés dans la (Figure 41-a).

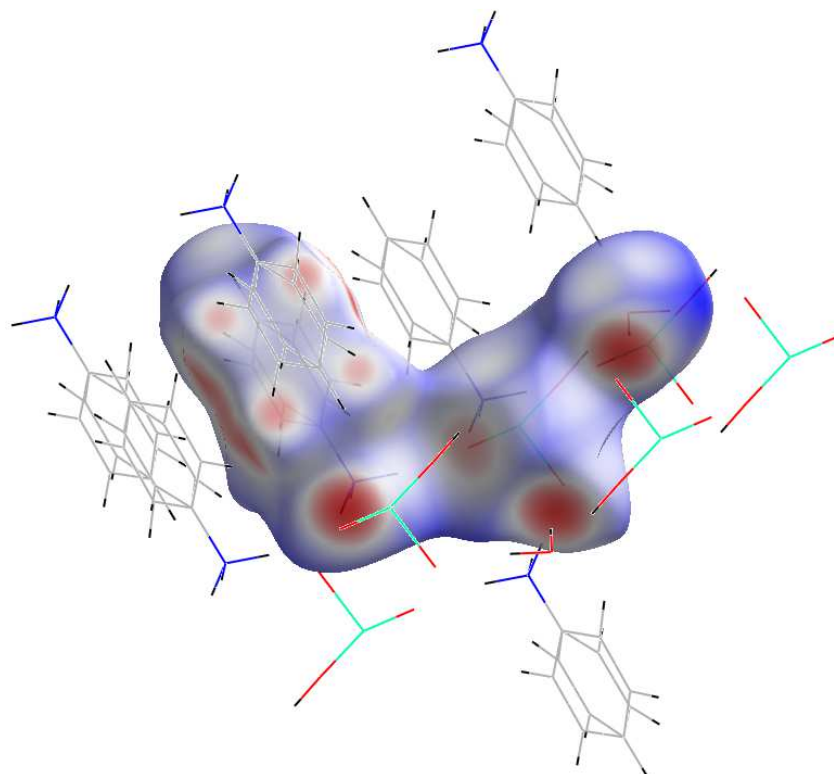


Figure 42. Surface de Hirshfeld illustrant les faibles interactions intermoléculaires.

La (Figure 43) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la *surface de Hirshfeld* autour du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$. Quant aux diagrammes (a, b et c) représentent la contribution des contacts résultant des atomes d'hydrogène (H...H) ou d'hydrogène et d'oxygène (H...O/O...H) ou de carbone (H...C/C...H) situés des deux côtés de la *SH*, qui participent avec les contributions 44%, 40% et 9,4% respectivement à l'ensemble des contacts représentant les interactions intermoléculaires caractéristiques du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.

En ce qui concerne le reste des graphiques (d, e et f) de la (Figure 44), il s'agit d'une représentation simplifiée considérant l'apport des contacts faibles ayant lieu entre les atomes d'hydrogène et/ou les atomes de sélénium et/ou les atomes oxygène bornant la *SH* (Se...H/H...Se, Se...O/O...Se et O...O) avec les proportions 4,9%, 1,4% et 0,3% respectivement par rapport à la totalité des interactions intermoléculaires. L'emploi de la couleur verte centrée au niveau des deux extrémités de la griffe met en évidence la densité des interactions dans cette zone qui peuvent être attribués aux contacts O...H/H...O

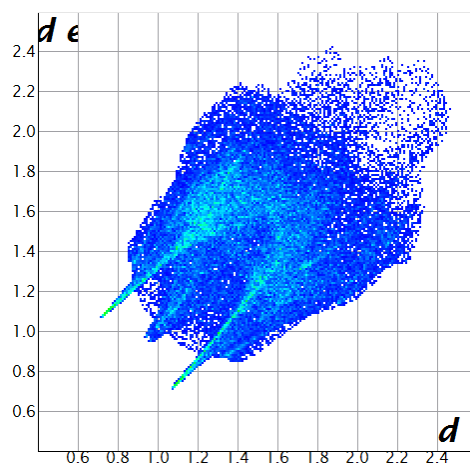
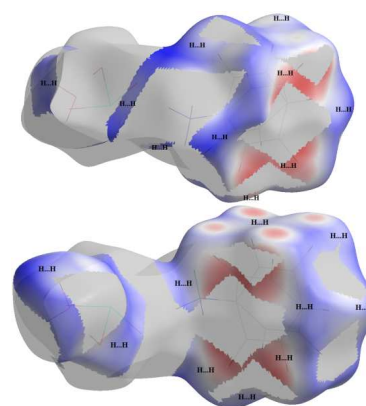
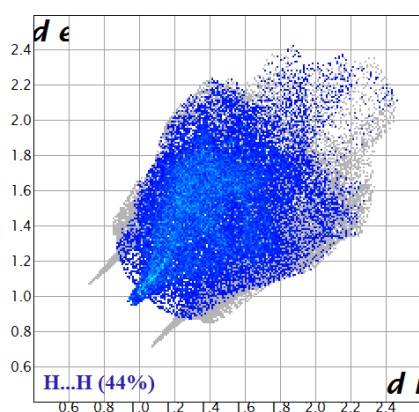


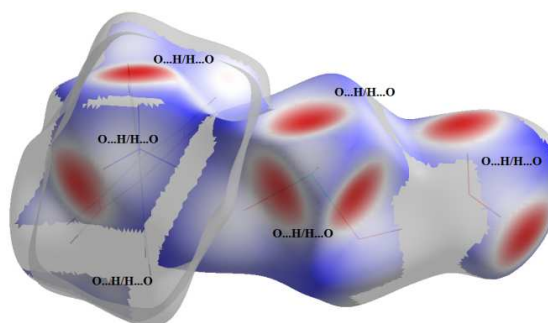
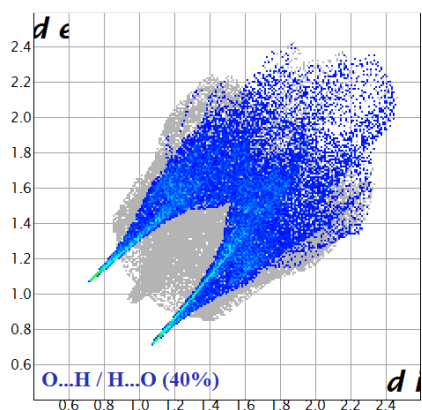
Figure 43. Empreintes digitales du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 100 K montrant la totalité des contacts interatomiques.

Le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ est dominé par la présence des contacts H...H et O...H/H...O participant à sa *surface de Hirshfeld* avec une contribution respective de 44% et 40% de la totalité des interactions intermoléculaires.

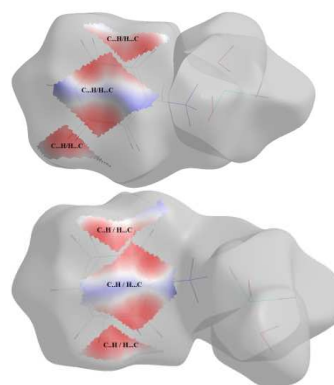
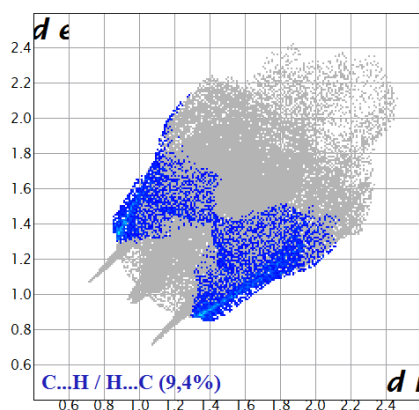
Le graphique 2D des contacts O...H/H...O sous forme de griffe exhibe deux extrémité pointant vers les paire ($d_i = 0,7 \text{ \AA}$, $d_e = 1,2 \text{ \AA}$) et ($d_i = 1,1 \text{ \AA}$, $d_e = 0,7 \text{ \AA}$) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène ($2,72 \text{ \AA}$) et qui sont attribuées à deux interactions de même type N—H...O (N1—H1B...O3), entre le cation désordonné se trouvant à l'intérieur de SH et l'anion se situant à son extérieur pour la 1^{ère} paire, et entre l'anion se trouvant à l'intérieur de SH et le cation désordonné se situant à son extérieur pour la seconde paire.



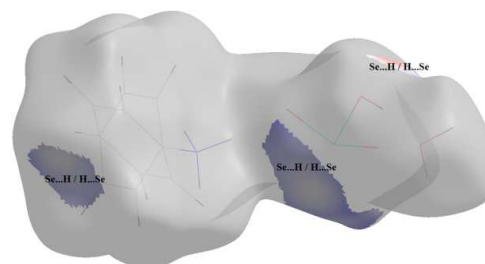
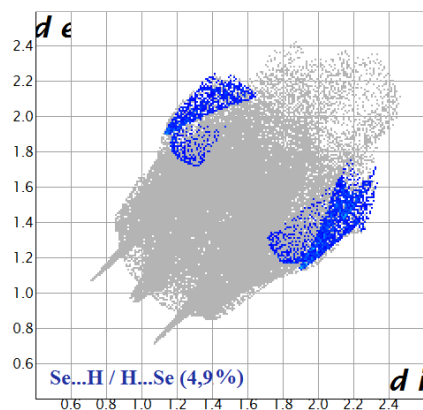
(a)



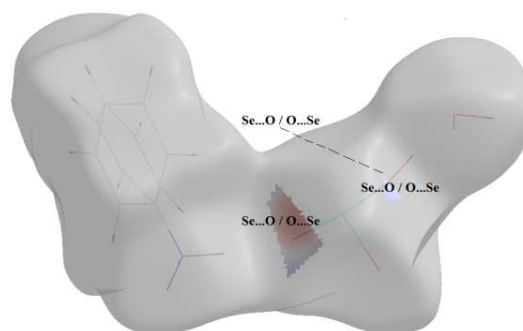
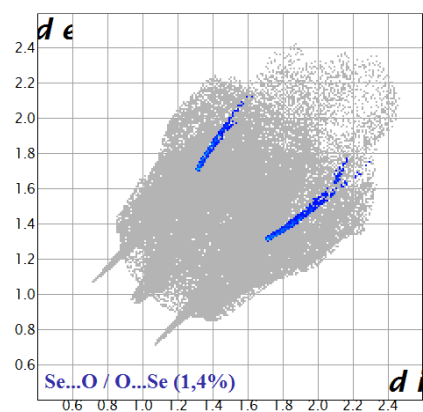
(b)



(c)



(d)



(e)

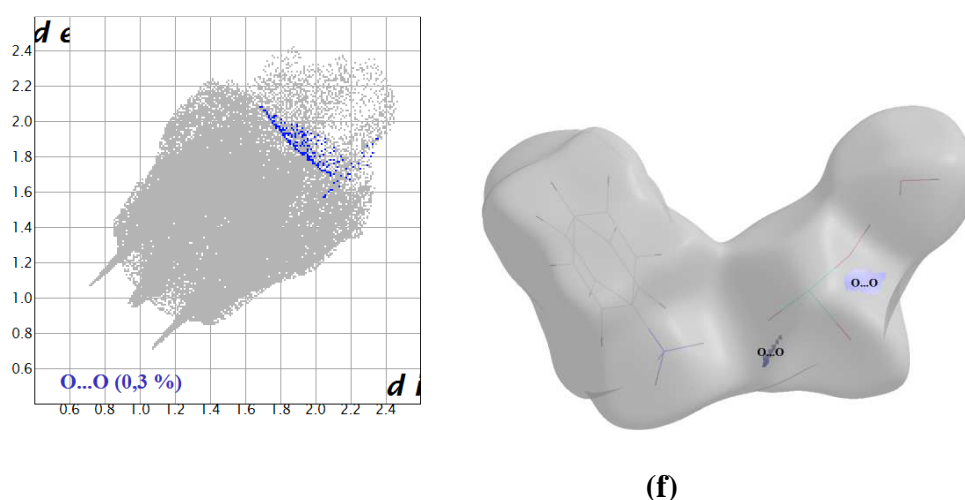


Figure 44. Empreintes digitales dévoilant les proportions des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la *SH* dans le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 100 K.

VII. 2. a. Représentation d_e de la *SH* autour des différentes entités..

VII. 2. a. 1. Autour des anions.

La construction du mode de représentation d_e (Figure 45) a permis de noter l'existence de cinq (05) taches rouges sur la *surface de Hirshfeld* englobant l'anion hydrogène sélénite HSeO_3^- . L'intensité de la couleur et la taille de ces taches varient suivant la nature et la force des contacts en question.

Deux (02) de ces taches correspondent à deux interactions de type $\text{O}—\text{H}\dots\text{O}$ issues de l'oxygène O2 de l'anion hydrogène sélénite abritant l'intérieur de la *SH* et des hydrogène H1W et H2W appartenant à deux molécules d'eau situées à l'extérieur de la *SH*. Trois (03) autres interactions de type $\text{N}—\text{H}\dots\text{O}$ correspondent aux taches rouge et sont issues des oxygène O2 et O3 de l'anion H_2SeO_3 se logeant à l'intérieur de la *SH* et des hydrogène H1A, H1B et H1C de trois cations anilinium différents se trouvant à l'extérieur de la *SH*.

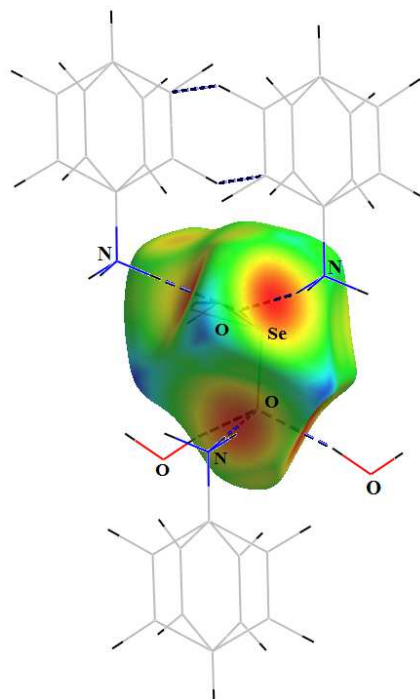


Figure 45. Mode de représentation d_e de la SH visualisant l'environnement de l'anion H_2SeO_3 .

La (Figure 46) illustre le *graphique 2D* de la totalité des contacts contribuant à la SH entourant les anions.

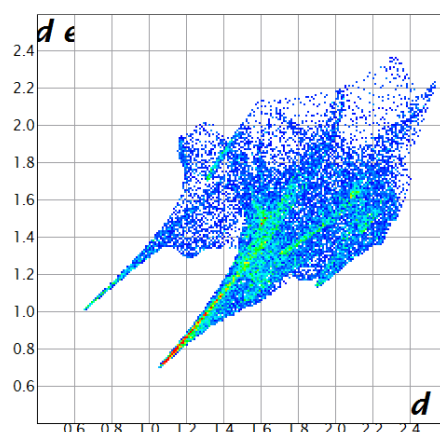


Figure 46. Schéma 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant l'anion hydrogène sélénite à 100 K.

La nature des anions hydrogène sélénite fait qu'ils soient dominés principalement de contacts O...H de type anion-cation et anion-molécule d'eau dont la contribution est de 69,4% 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.

Le graphique 2D (Figure 47-b) montre les paires (d_i , d_e) relatives aux contacts résultant des atomes d'hydrogène et de sélénium situés des deux côtés de la *SH* englobant l'anion qui représente environ 12,0% de l'ensemble des interactions intermoléculaires autour de l'entité anionique.

La (Figure 47-c) 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 11,7%. D'autres contacts sont présents et participent avec des valeurs inférieures à 10% , Se...O / O...Se avec 5,1% et O...O avec 1,6%.

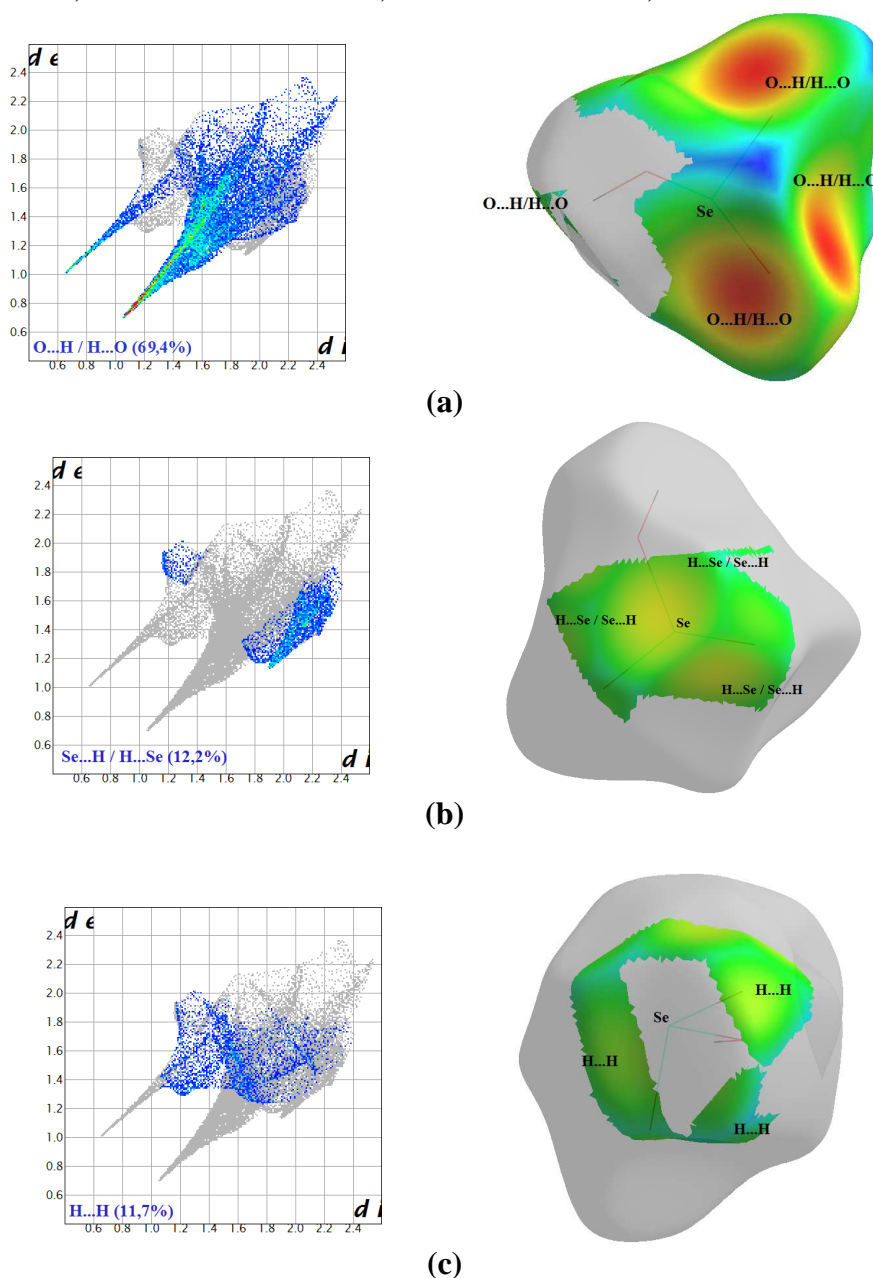


Figure 47. Empreintes digitales des contacts les plus dominant sur la *SH* autour des anions

(a) O...H/H...O, (b) Se...H/H...Se, (c) H...H

VII. 2. a. 2. Autour des cations

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

On note la présence de trois taches jaunes dues aux interactions de type N—H...O entre le cation désordonné à l'intérieur de la surface et les anions hydrogène sélénite à l'extérieur de SH .

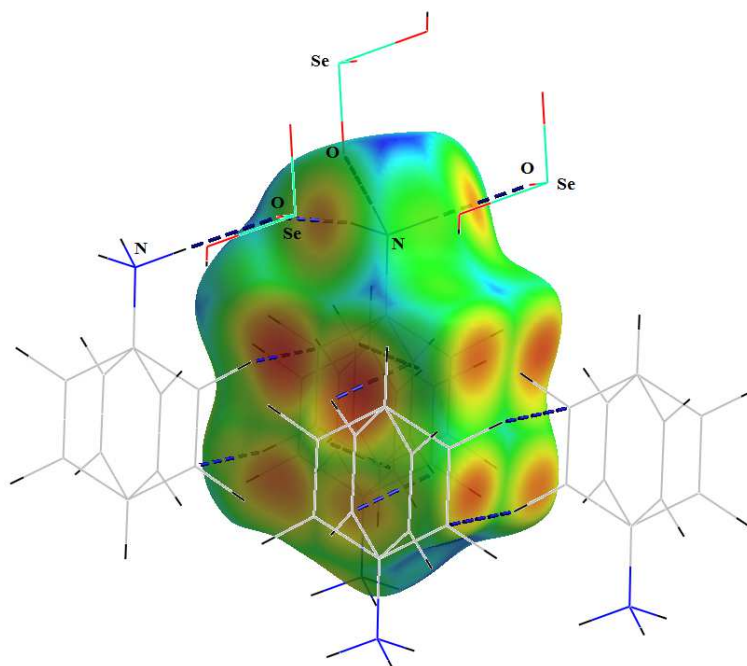


Figure 48. Construction du mode d_e de la SH autour du cation désordonné à 100K.

La (Figure 49) illustre le graphique 2D de l'ensemble des contacts contribuant à la surface *Hirshfeld* englobant le cation anilinium désordonné à 100 K.

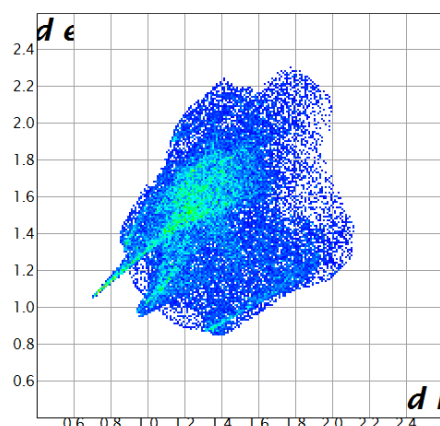


Figure 49. Graphique 2D de la totalité des contacts entourant le cation désordonné à 100 K.

Les empreintes digitales présentées dans la (Figure 50) définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la *SH* totale dominée par les contacts H...H résultant de l'union des hydrogènes situés à l'intérieur de la *SH* et situés à son extérieur avec une contribution de 57,8%, suivie des contacts O...H/H...O et H...C/C...H, avec un taux de participation de 24,7% et 15,8%, respectivement.

On remarque que les graphes 2D ainsi que les contacts les plus dominants contribuant à la *surface de Hirshfeld* englobant le cation anilinium désordonné à 100 K sont semblables aux empreintes 2D et aux contacts les plus dominants contribuant à la *surface de Hirshfeld* englobant les cations anilinium désordonnés à 293 K.

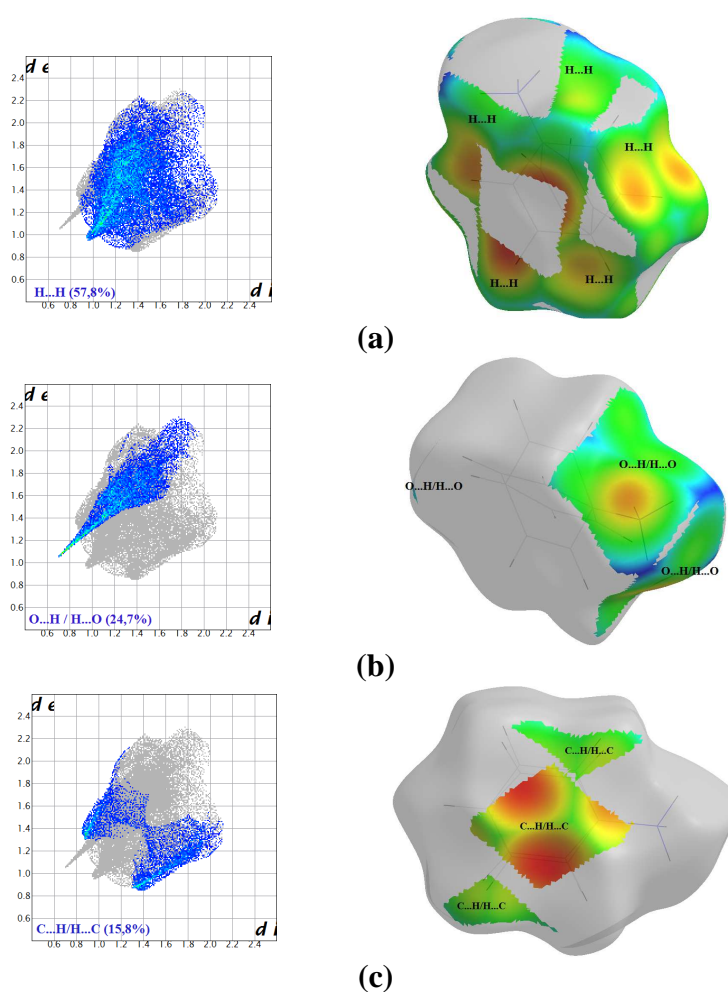


Figure 50. Empreintes digitales représentant les points (d_i , d_e) découlant des différents contacts intermoléculaires.

VII. 3. Analyse de la surface de Hirshfeld à 225K.

L'analyse de la *surface de Hirshfeld* entourant le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 225 K. 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 composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 225 K sont présentés dans la (Figure 51).

Les donneurs et accepteurs d'hydrogènes désignés avec des taches rouges sur la surface dessinée à partir de la représentation d_{norm} sont représentés dans les (Figure 51-a et 51-b) et attribués à des interactions intermoléculaires.

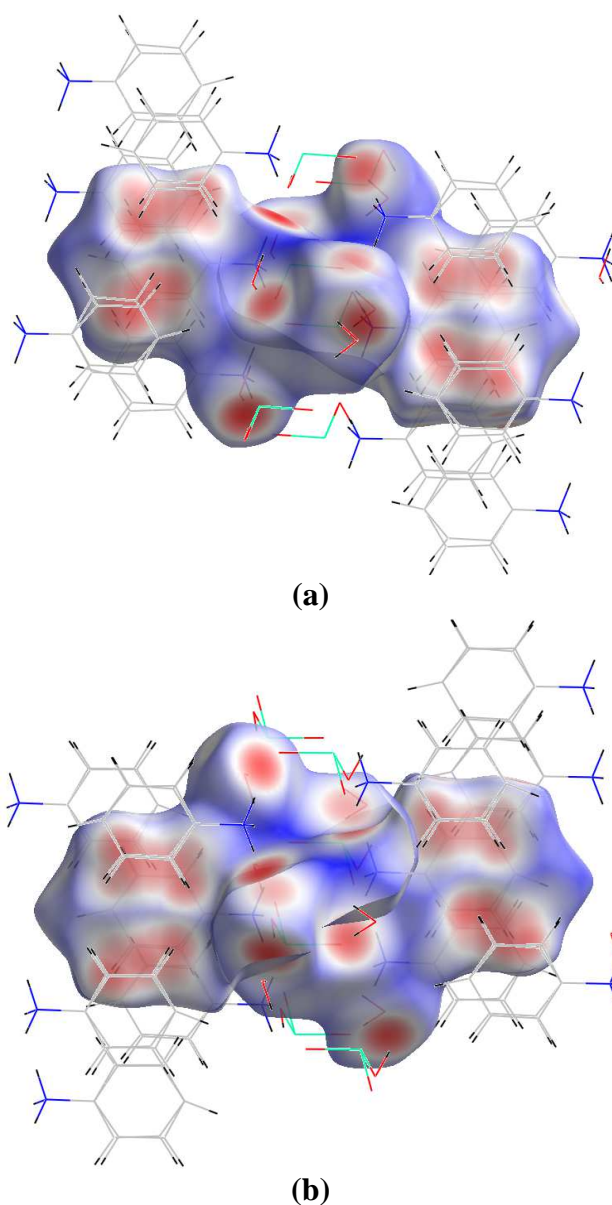


Figure 51. Environnement moléculaire de la *SH* englobant le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 225 K.

Une rotation de 90° de la (Figure 51-a) dévoile des taches rouges moins prononcées dans certains endroits qui sont dues aux liaisons hydrogène faibles de type C—H...O. D'autres zones sont visibles sur la surface qui correspondent aux subtiles contacts C—C.

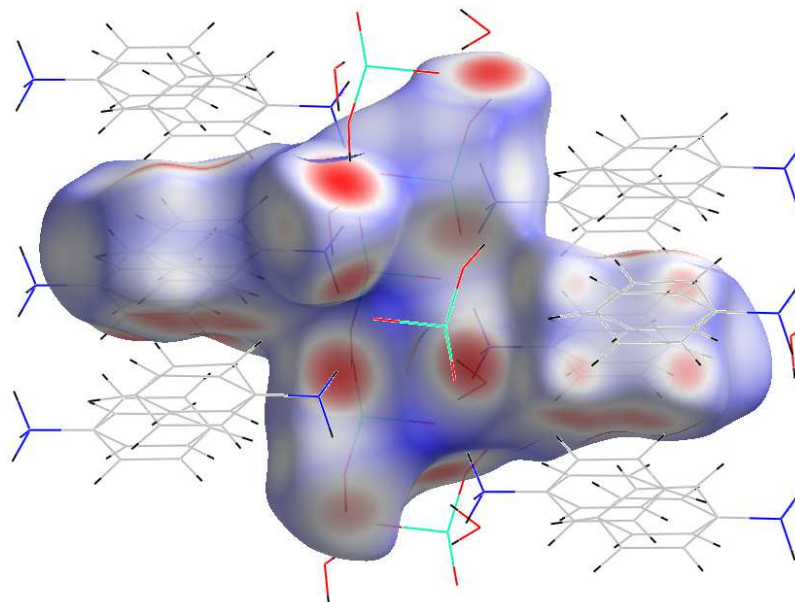


Figure 52. Surface de Hirshfeld illustrant les faibles liaisons hydrogène.

L'examen des graphiques 2D des empreintes digitales permet de relier des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires dessinées sur des surfaces Hirshfeld. La (Figure 53) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld qui englobe le composé [(Ani)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O] à 225 K.

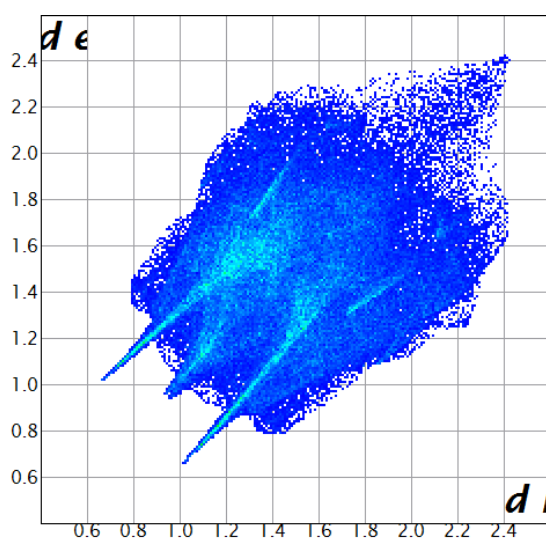
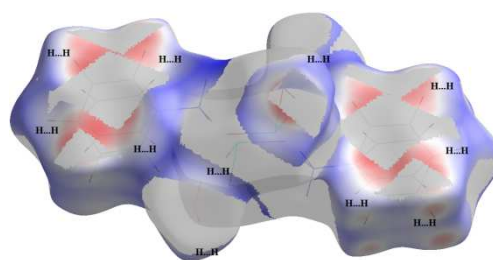
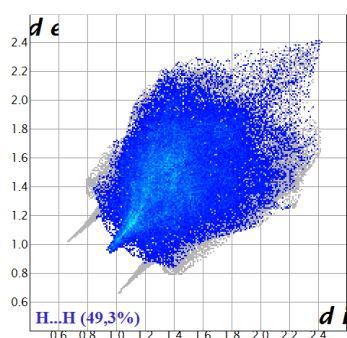


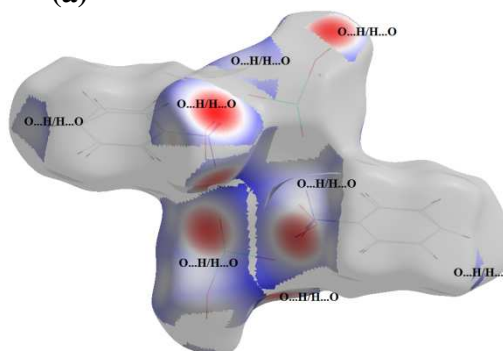
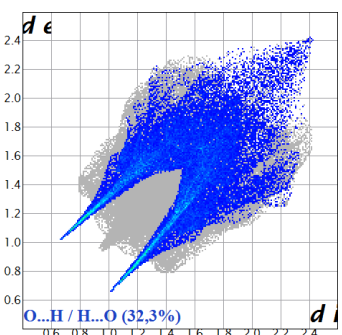
Figure 53. Graphiques 2D de la totalité des contacts entourant le composé [(Ani)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O] à 225 K.

Le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 225 K comme à 293 K et 100 K est dominé par la présence des contacts H...H et O...H/H...O participant à sa *surface de Hirshfeld* avec une contribution respective de 49,3% et 32,3% de la totalité des interactions intermoléculaires.

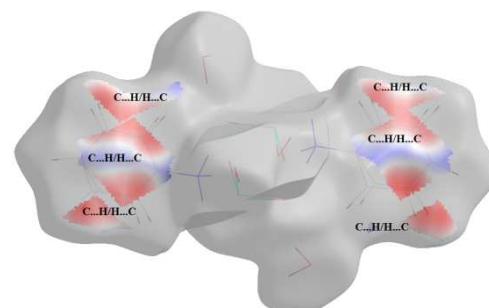
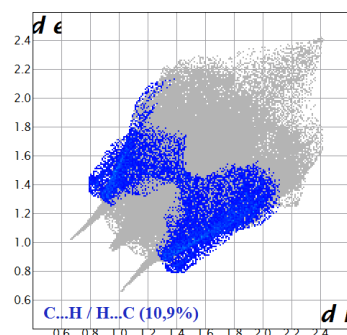
Le graphique 2D des contacts O...H/H...O sous forme de griffe (Figure 54-b) exhibe deux extrémités pointantes vers les paire ($d_i = 0,7 \text{ \AA}$, $d_e = 1,01 \text{ \AA}$) et ($d_i = \text{ \AA}$, $d_e = 0,7 \text{ \AA}$) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène ($2,72 \text{ \AA}$) et qui sont attribuées à deux interactions de même type O—H...O (O1—H1...O1W), entre l'anion se trouvant à l'intérieur de SH et la molécule d'eau se situant à son extérieur pour la 1^{ère} paire, et entre l'anion se trouvant à l'extérieur de SH et la molécule d'eau se situant à son intérieur pour la seconde paire. D'autres contributions sont citées dans l'ordre décroissant du pourcentage C...H/H...C 10,9%, H...Se/Se...H 5%, O...Se/Se...O 2,2% et O...O 0,3%,



(a)



(b)



(c)

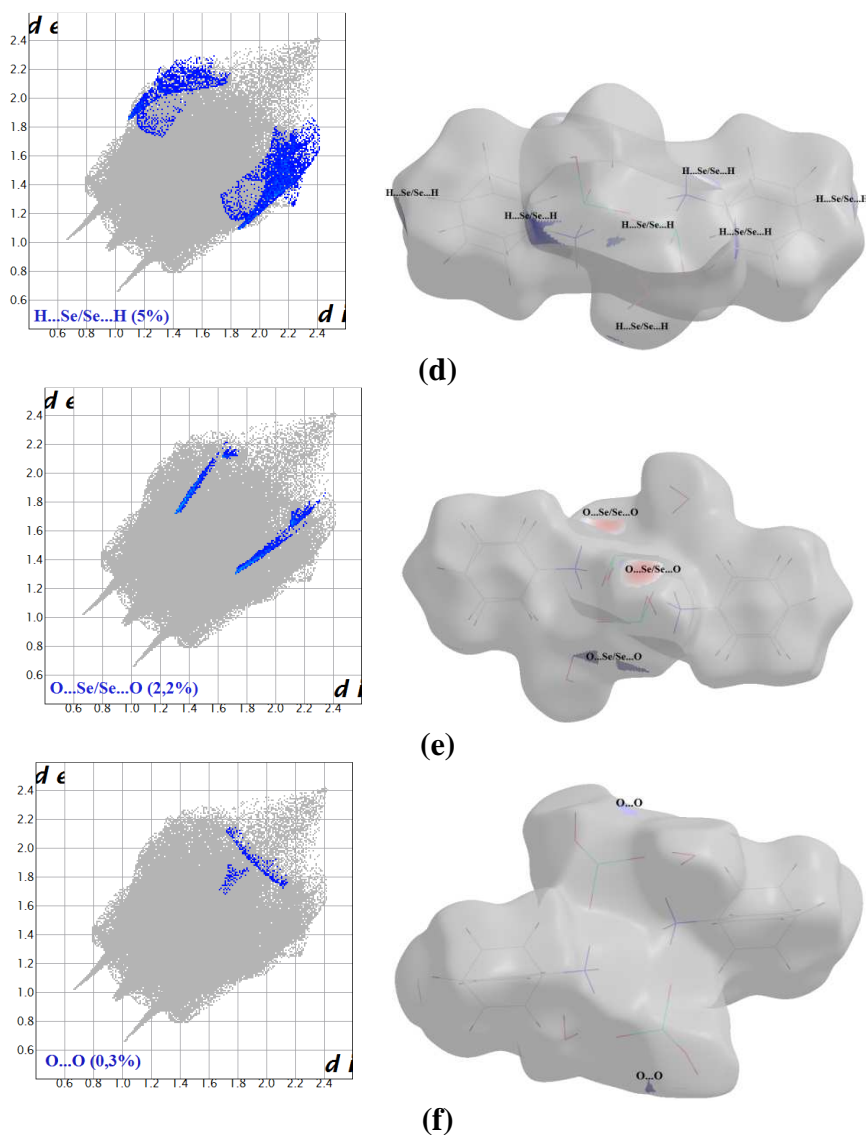


Figure 54. Empreintes digitales représentant les points (d_i , d_e) résultant des différents contacts intermoléculaires.

VII. 3. a. Représentation d_e de la SH autour des différentes entités.

VII. 3. a. 1. Autour des anions

La (Figure 55) représente l'environnement moléculaire autour des anions.

La nature des anions hydrogène sélénites fait qu'ils soient prédominés principalement de contacts $O-H...O$ et $N-H...O$.

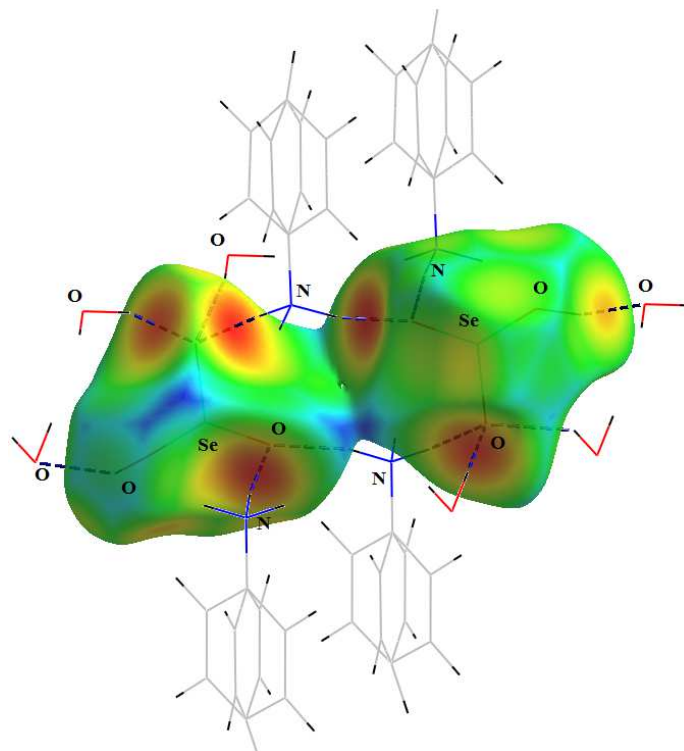


Figure 55. La surface de Hirshfeld autour des anions colorée selon d_e .

La (Figure 56) illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la SH autour des entités anionique dans le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 225 K.

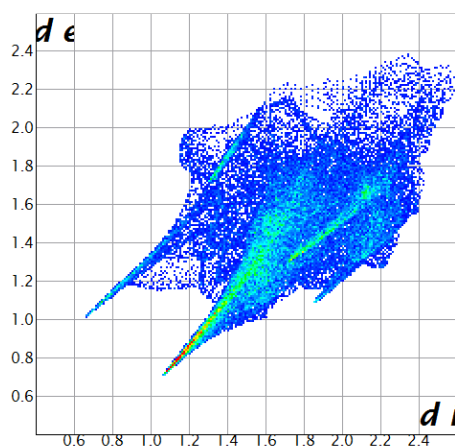


Figure 56. Empreinte 2D montrant la totalité des contacts entourant les anions du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 225 K.

On note la présence des mêmes contacts dominant contribuant à la SH autour des anions aux différentes températures (293 K, 100 K et 225 K). Des contacts de types O...H avec une contribution de 65,2%, Se...H/H...Se avec 10,6% et H...H avec 11,7%.

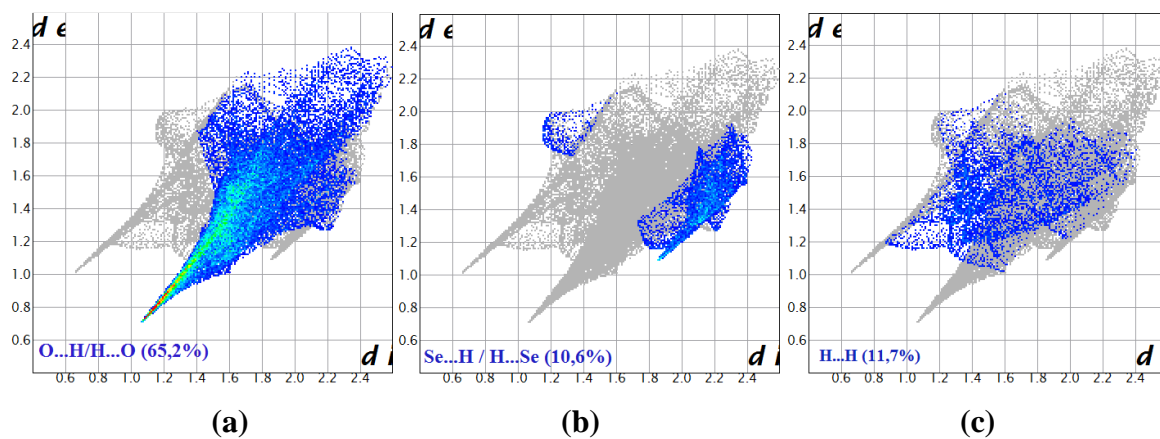


Figure 57. Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la *SH* autour des anions
 (a) O...H/H...O
 (b) Se...H/H...Se
 (c) H...H.

VII. 3. a. 2. Autour des cations.

La (Figure 58) représente la *SH* mappée avec d_e montrant les points de localisation des accepteurs et des donneurs des liaisons hydrogène sont situés.

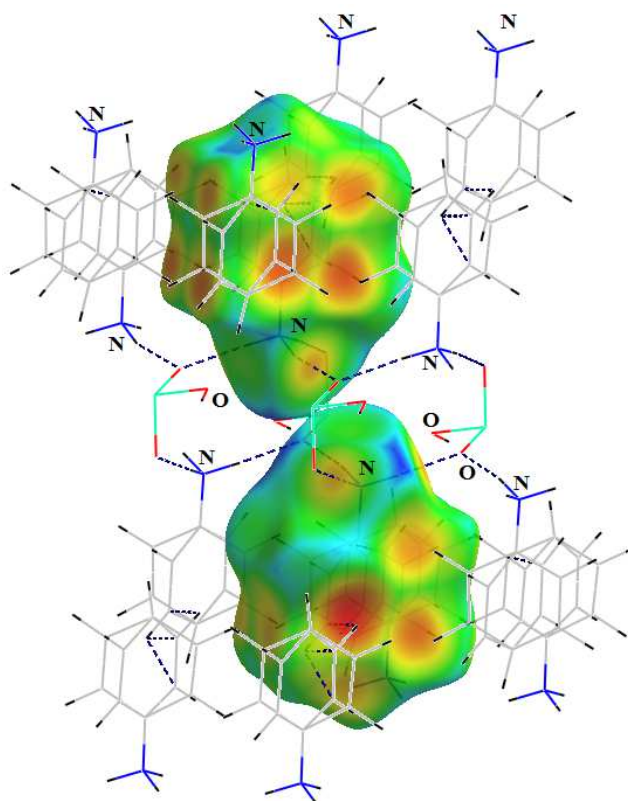


Figure 58. Représentation du mode d_e de la *SH* autour des cations désordonnés à 225 K.

La (Figure 59) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la *surface Hirshfeld* autour $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 225 K. Quant aux graphiques a, b et c de la (Figure 60), illustrent la contribution des contacts résultant des atomes d'hydrogène et d'oxygène (H...O/O...H) ou d'hydrogène (H...H) ou de carbone (H...C/C...H) situés des deux côtés de la *SH*, qui participent avec les contributions respectives 25,8%, 56,9% et 15,6% à l'ensemble des contacts représentant les interactions intermoléculaires.

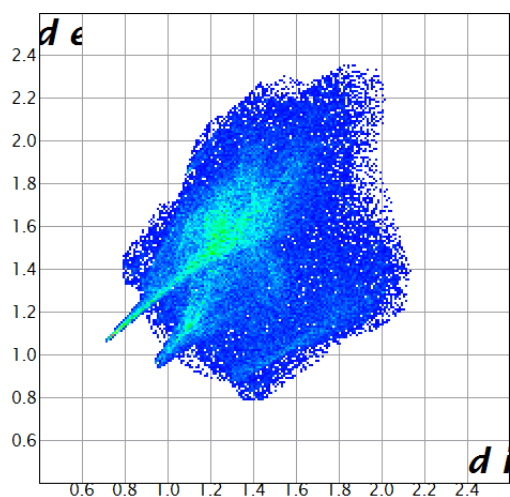


Figure 59. Empreinte 2D montrant la totalité des contacts entourant les cations à 225 K.

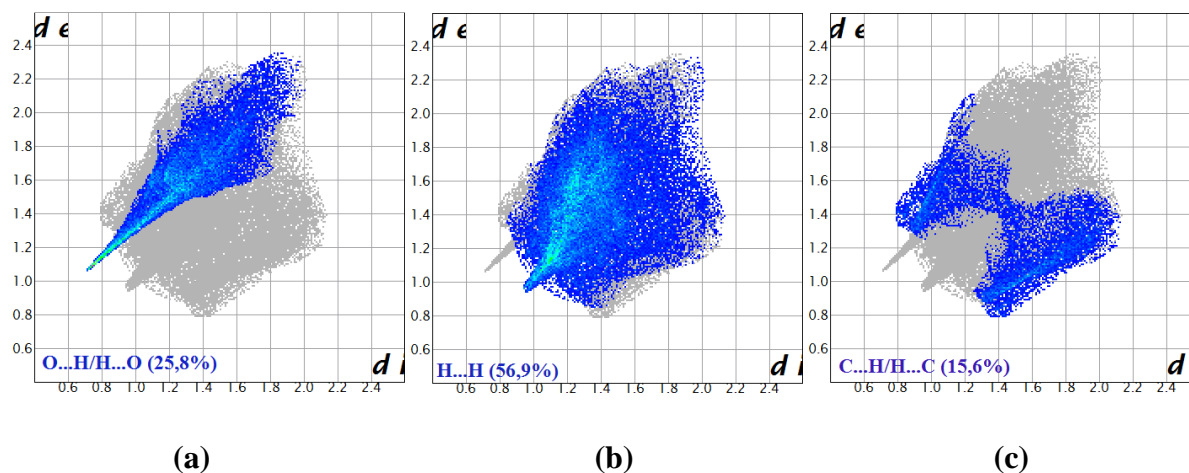


Figure 60. Graphes 2D des contacts les plus dominants sur la *SH* autour des anions
 (a) O...H/H...O,
 (b) H...H,
 (c) C...H/H...C.

VII. 4. Etude Comparative.

La Figure 61 montre le pourcentage des différents contacts intermoléculaire contribuant à la zone totale de la *surface de Hirshfeld* dans le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K, 100 K et 225 K. On note que les contacts de type H...H sont majoritaires avec une contribution

d'environ 50% aux différentes températures, suivis des contacts O...H/H...O avec une proportion inférieure. D'autres contributions sont présentes dans l'ordre décroissant suivant : C...H/H...C, H...Se/Se...H, Se...O/O...Se et O...O

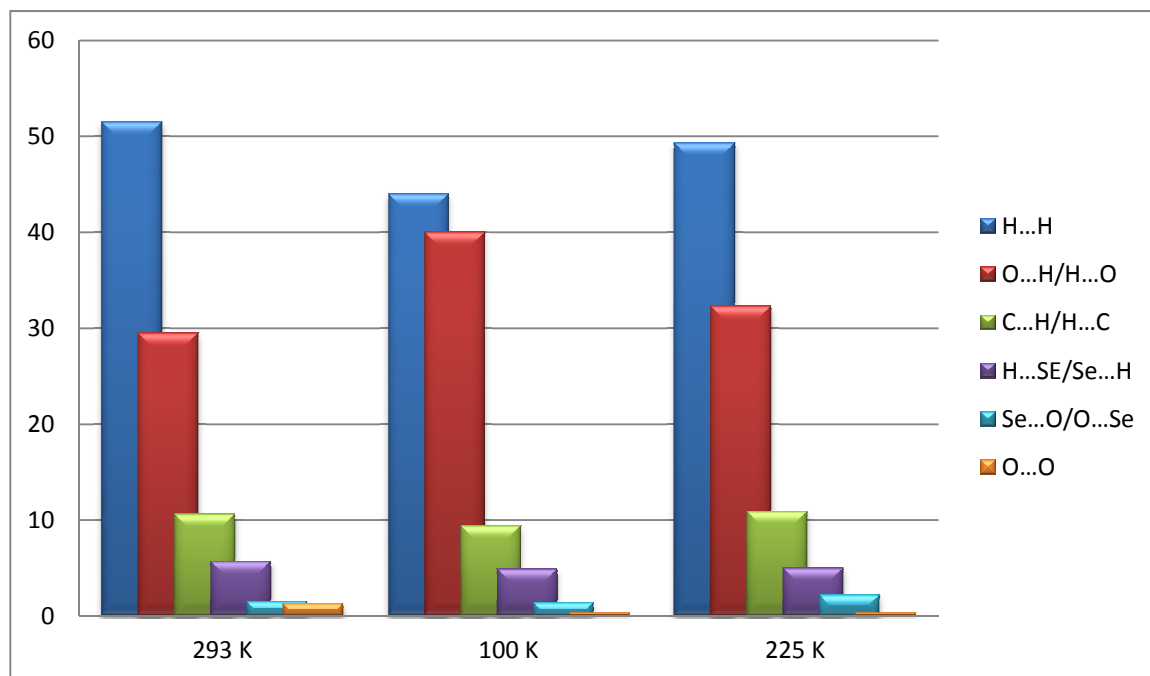


Figure 61. Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires à la surface de Hirshfeld dans le composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K, 100 K et 225 K.

VIII. Conclusion.

Nous avons synthétisé et caractérisé par diffraction des RX sur monocristaux un nouveau composé à transfert de proton le « l'Anilinium Hydrogène sélénite monohydrate ».

Ce chapitre a permis de mieux comprendre le comportement du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ en fonction de la température (100 K, 225 K et 293 K). Nous avons détaillé les différentes variations au niveau du réseau cristallin ainsi qu'à l'échelle atomique et moléculaire. Nous avons tout d'abord effectué une étude précise de la variation des paramètres de maille en fonction de la température dans l'intervalle 100-293K. La précision de ces mesures a permis la mise en évidence d'une subtile transition de phase du groupe centrosymétrique P-1 au groupe non centrosymétrique P1, sans changements significatifs des paramètres structuraux, ni du système cristallin. Ce changement est caractérisé par une variation légère des paramètres de maille. Ce phénomène surement rencontré pour d'autres composés n'a jamais été décrit ni expliqué par la diffraction des Rayons X.

Une analyse calorimétrique DSC postérieure à nos mesures rayons X n'a montré aucune signature évidente pour une éventuelle transition de phase possible à des températures entre 300 K et 123 K.

La spectroscopie IR a dévoilé des changements spectraux observés dans la région du mode vibrationnel de NH_3^+ dans la région spectrale de 1610 à 1632 cm^{-1} associé aux modes de vibration de cisaillement et d'agitation du groupement NH_3^+ . D'autres changements significatifs ont été détectés dans la région 1260-1400 cm^{-1} attribués aux modes d'étirements des groupes C–N.

L'unité asymétrique du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K et 225 K est composée de deux cations organiques anilinium désordonnés et structurellement indépendants, deux anions hydrogène sélénite et une molécule d'eau, tandis qu'à 100 K elle est constituée d'un seul cation anilinium désordonné, d'un seul anion hydrogène sélénite et d'une molécule d'eau.

L'empilement cristallin du composé $(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}$ est construit par des couches parallèles au plan **(bc)** par alternance de cations anilinium et d'anions hydrogenselenite interconnectés par des liaisons hydrogène de type N—H ... O. Les molécules d'eau sont situées à l'intérieur des couches anioniques et permettent donc la liaison entre les groupements anioniques par une liaison hydrogène pseudo-centrosymétrique de type O—H... O. On note l'absence de liaisons hydrogène entre les cations organiques.

Afin d'approfondir l'étude de l'ensemble des interactions intermoléculaires reliant les différentes molécules constitutives du composé $[(\text{Ani})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ à 293 K, 225 K et 100 K, une analyse de la *surface de Hirshfeld* bâtie autour de l'unité asymétrique et des différents résidus, ou autour de ses anions et ses cations séparément, a été effectuée. L'examen de l'empreinte digitale du composé ainsi obtenue a révélé qu'il est principalement dominé par des contacts de type H...H, représentant presque la moitié des contacts intermoléculaires, suivis de ceux de type O...H/H...O et C...H/H...C.

IX. Références.

- [1] Mas-Torrent. M., Turner. S. S., Wurst. K., Vidal-Gancedo. J., Ribas. X., Veciana. J., Day. P., & Rovira. C. (2012). *Inorg. Chem.* **42**, 7544–7549.
- [2] Setifi. F., Golhen. S., Ouahab. L., Miyazaki. A., Okabe. K., Enoki. T., Toita. T., & Yamada. J. I. (2002). *Inorg. Chem.* **41**, 3786–3790.
- [3] Bryce. M. R. & Petty. M. C. (1995). *Nature (London)*. **374**, 771–776.
- [4] Peng. J., Wang. E. B., Zhou. Y. S., Xing. Y., Lin. Y. H., Jia. H. Q. & Shen, Y. J. (1998). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3865–3870.
- [5] Rombaut. G., Turner. S. S., P'evenen. D. L., Mathonière. C., Day. P. & Prout. K. (2001). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3244–3249.
- [6] Bredas. J. L., Adant. C., Tackx. P. & Persoons. A. (1994). *Chem. Rev.* **94**, 243–278.
- [7] Li. A.-Y. & Wang. S.-W. (2007). *J. Mol. Struct.* **807**, 191–199.
- [8] Peng. B.-H., Liu. G.-F., Liu. L. & Jia. D.-Z. (2005). *Tetrahedron.* **61**, 5926–5932.
- [9] Yang. E., Wang. X.-Q. & Qin. Y.-Y., Chin. (2006). *J. Struct. Chem.* **11**, 1365–1368.
- [10] Yang. W.-B., Lu. C.-Z. & Zhuang. H.-H., Chin. (2002). *J. Struct. Chem.* **2**, 168–173.
- [11] Fu. R.-B., Wu. X.-T., Hu. S.-M. & Du. W.-X. (2004). *Chin. J. Struct. Chem.* **8**, 855–861.
- [12] Hu. Z.-H., Huang. Z.-L. & Zhang. D.-C. (2004). *Chin. J. Struct. Chem.* **4**, 376–380.
- [13] Zhou. H.-P., Zhu. Y.-M., Chen. J.-J., Hu. Z.-J., Wu. J.-Y., Xie. Y., Jiang. M.-H., Tao. X.-T. & Tian. Y.-P. (2006). *Inorg. Chem. Commun.* **9**, 90–92.
- [14] Whsyner. J., Verga. L., Williams. G. M. (1996). *Pharmacol. Ther.* **71**, 107.
- [15] Hohenberg. P. and Kohn. W. (1964). *Phys. Rev. B.* **136**, 864.
- [16] Altun. A., Golcuk. K., Kumru. M. (2003). *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. **17**, 625.
- [17] Hartmann. J. & Weiss. A. (1991). *Z. naturforsch. Teil. A.* **46**, 367-375.
- [18] Krishnan. V. G. & Weiss. A., Ber. Bunsenges. (1993). *Phys. Chim.* **87**, 254-263.

- [19] Bouchouit. K., Sofiani. Z., Derkowska. B., Abed. S., Benali-cherif. N., Bakasse. M. & Sahraoui. B. (2007). *Opt Commun.* **278**, 180-186.
- [20] Perpétue. G. J., Janczak. J. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, 768.
- [21] Shigeto. S., Hiramatsu. H., Hamaguchi. H. -O. J. (2006). *Phys. Chem.* **A110**, 3738.
- [22] Bouchouit. K., Bougharraf. H., Derkowska-Zielinska. B., Benali-cherif. N. and Sahraoui. B. (2015). *Optical Materials.* **48**, 215-221.
- [23] Matulková. I., Cihelka. J., Fejfarová. K., Dušek. M., Pojarová. M., Vaněk. P., Kroupa. J., Šála. M., Krupková. R. and Němec. I. (2011). *CrystEngComm.* **13**, 4131-4138.
- [24] Cabana. A. and Sandorfy. C. (1963). *Can. J. Chem.* **40**, 622–629.
- [25] Bendeif. E.-E., Dahaoui. S., François. M., Benali-Cherif. N. & Lecomte. C. (2005). *Acta Cryst.* **B61**, 700-709.
- [26] Benali-Cherif. N., Direm. A., Allouche. F., Boukli-H-Benmenni. L. & Soudani. S. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, 2054–2056.
- [27] Benali-Cherif. N., Direm. A., Allouche. F. & Soudani. S. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, 2272–2274.
- [28] Boutobba. Z., Direm. A. and Benali-Cherif. N. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o595.
- [29] Benali-Cherif. N., Allouche. F., Direm. A., Boukli-H-Benmenni. L. & Soudani. K. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, 2643-2645.
- [30] Dadda. N., Nassour. A., Guillot. B., Benali-Cherif. N. & Jelsch. C. (2012). *Acta Cryst.* **A68**, 452-463.
- [31] Wang, J-J, Tessier, C. & Holm, R, H. (2006). *Inorg. Chem*, 45 (7). 2979–2988.
- [32] Ritchie, L. K & Harrison, W. T. A. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1296-o1298.
- [33] Krumbe, W., Haussuhl, S. (1987). *Z.Kristallogr.* **178**, 132.
- [34] Paixao, J.A., Beja, A. M., Silva, M. R., Alte da Veiga, L., Martin-Gil, J., Martin-Gil, F., De Matos Gomes, E. (1997). *Z.Kristallogr.* **212**, 51.
- [35] Paixão, J. A., Matos Beja, A., M. Ramos Silva, E. de Matos Gomes, J. Martín-Gil &

- Martín-Gil, F. J. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 1113-1115.
- [36] Ondráček, J., Walzelová, M., Micka, Z. & Novotný, J. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 391-392
- [37] Nemeč, I., Chudoba, V., Havlicek, D., Cisarova, I., Micka, Z. (2001). *J.Solid State Chem.* **161**, 312–318
- [38] Lukevics, E., Arsenyan, P., Shestakova, I., Domracheva, I., Kanepe, I., Belyakov, S., Popelis, J., Pudova, O. (2002). *Appl.Organomet.Chem.* **16**, 228-234
- [39] De Matos Gomes, E., Beja, A. M., Paixao, J.A., De Veiga, L.A., Silva, M. R., Martín-Gil, J., Martín-Gil, F.J. (1995). *Z.Kristallogr.* **210**, 929
- [40] Allen. F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380-388
- [41] Gomes, E. De Matos., Nogueira, E., Fernandes, I., Belsley, M., Paixão, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M., Martín-Gil, J., Martín-Gil, F. & Mano, J. F. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 828-832.
- [42] Wang, J-J, Tessier, C. & Holm, R, H. (2006). *Inorg. Chem*, **45** (7). 2979–2988
- [43] Ritchie, L. K & Harrison, W. T. A. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1296-o1298.
- [44] Krumbe, W., Haussuhl, S. (1987). *Z.Kristallogr.* **178**, 132.
- [45] Nemeč, I., Cisarova, I. & Micka, Z. (1998). *J.Solid State Chem.* **140**, 71-82.
- [46] Paixão, J. A., Silva, M. R., Beja, A. M. & Eusebio, E. (2006). *Polyhedron.* **25**, 2021-2025.
- [47] Paixao, J.A., Beja, A. M., Silva, M. R., Alte da Veiga, L., Martín-Gil, J., Martín-Gil, F., De Matos Gomes, E. (1997). *Z.Kristallogr.* **212**, 51.
- [48] Cameron, T. S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2094-2097.
- [49] Paixão, J. A., Matos Beja, A., M. Ramos Silva, E. de Matos Gomes, J. Martín-Gil & Martín-Gil, F. J. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 1113-1115.
- [50] Ondráček, J., Walzelová, M., Micka, Z. & Novotný, J. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 391-392
- [51] Nemeč, I., Chudoba, V., Havlicek, D., Cisarova, I., Micka, Z. (2001). *J.Solid State Chem.* **161**, 312–318
- [52] Lukevics, E., Arsenyan, P., Shestakova, I., Domracheva, I., Kanepe, I., Belyakov, S., Popelis, J., Pudova, O. (2002). *Appl.Organomet.Chem.* **16**, 228-234

- [53] De Matos Gomes, E., Beja, A. M., Paixao, J.A., De Veiga, L.A., Silva, M. R., Martin-Gil, J., Martin-Gil, F.J. (1995). *Z.Kristallogr.* **210**, 929.
- [54] Benali-Cherif. R. (2014). Thèse de doctorat. *Polymorphisme, analyses structurales et propriétés optiques de composés semi-organiques à base d'acides aminés*
- [55] Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed. J.W. (2006). *Chem.Commun.* 2138-2140.
- [56] Lopez-Dupla. E., Jones. P.G., Vancea. F. (2003). *Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.* **58**, 191
- [57] Haynes. D.A., Pietersen. L.K. (2008). *CrystEngComm.* **10**, 518-524.
- [58] Fecher. G., Weiss. A. (1986). *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **90**, 1.
- [59] Montchamp. J.-L., Dumond. Y.R. (2001). *J. Am. Chem. Soc.* **123** (3), 510–511.
- [60] Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed. J.W. (2006). *Chem. Commun.* 2138-2140.
- [61] Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, o709-o711.
- [62] Paixao. J.A., Matos Beja. A., Ramos Silva. M., Alte da Veiga. L., Martin-Gil. J. (1999). *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.* 214, 85.
- [63] Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed J.W. (2006). *Chem. Commun.* 2138-2140.
- [64] Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed. J.W. (2006). *Chem. Commun.* 2138-2140.
- [65] Anderson. K.M., Goeta. A.E., Hancock. K.S.B., Steed. J.W. (2006). *Chem. Commun.* 2138-2140.
- [66] Boutobba. Z., Direm. A., Benali-Cherif. N. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o595-o596.
- [67] Paixao. J.A., Beja. A.M., Silva. M.R., Martin-Gil. J.(2000). *Acta Cryst.* **C56**, 1132-1135.
- [68] Paixao. J.A., Beja. A.M., Silva. M.R., Martin-Gil. J. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 1132-1135.
- [69] Idrissi. A.K., Rafiq. M., Gougeon. P., Guerin. R. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 1359-1361.
- [70] Matulková. I., Cihelka. J., Fejfarová. K., Dušek. M., Pojarová. M., Vaněk. P., Kroupa. J., Šála. M., Krupková. R. and Němec. I., *CrystEngComm.* 2011, **13**, 4131-4138.

- [71] Marchewka. M. K., Janczak. J., Debrus. S., Baran. J. and Ratajczak. H. (2002). *Solid State Sci.* 2003, **5**, 643–652.
- [72] Cihelka. J., Havlicek. D., Gyepes. R., Němec. I. and Koleva. Z. (2010). *J. Mol. Struct.* **980**, 31–38.
- [73] *CrysAlis CCD and CrysAlis RED (Versions 1.171.33.48)*. Oxford Diffraction. (2009). Abingdon, Oxfordshire, England, Oxford Diffraction Ltd.
- [74] Sheldrick. G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- [75] Farrugia. L. J. (1999). *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 837-838.
- [76] Takouachet. R., Benali-Cherif. R., Benali-Cherif. N. (2014). *Acta Crystallogr.* **E70** o186.
- [77] Boutobba. Z., Direm. A., Benali-Cherif. N. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o595-o596.
- [78] Haynes. D.A., Pietersen. L.K. (2008). *CrystEngComm.* **10**, 518-524.
- [79] Bendeif. E.-E., Dahaoui. S., François. M., Benali-Cherif. N., Lecomte. C. (2005). *Acta Crystallogr.* **B61**. 700.
- [80] Boutobba. Z., Direm. A., Benali-Cherif. N. (2010). *Acta Crystallogr.* **E66**. o595.
- [81] Paixaõ. J.A., Matos Beja. A., Ramos Silva. M., Martin-Gil. J. (2000). *Acta Crystallogr.* **C56**. 1132.
- [82] Wolff. S.K., Grimwood, D.J., McKinnon. J.J., Turner. M.J., Jayatilaka. D., Spackman. M.A. (2012) *CrystalExplorer (Version 3.0)*, University of Western Australia.
-

CHAPITRE 02.

Etude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du Nouveau composé :

**Mélaminium Hydrogène Sélénite
Monohydrate.**

Mélaminium hydrogène sélénite monohydrate.

I. Introduction.

La mélamine ($C_3H_6N_6$), de nom chimique 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine, est une molécule qui, exposée à la chaleur, entre dans la fabrication de résines. Connue également sous les noms de cyanurotriamine ou de cyanuramide.

La mélamine est utilisée dans la production de résines de mélamine, par réaction avec le formaldéhyde. Elle a de nombreuses applications industrielles, notamment dans la production de stratifiés, des adhésifs, des colles, dans la vaisselle en plastique, le papier, le carton, des composés de moulage, des revêtements industriels, et des retardateurs de flamme. Elle est également utilisée comme un métabolite de la cyromazine qui présente un effet insecticide [1]. Elle peut augmenter le taux de protéines. C'est pourquoi l'industrie agroalimentaire en a rajouté dans certains produits, mais sa toxicité sur les reins a dû faire renoncer à son exploitation alimentaire.

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

Nous rapportons dans ce chapitre l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal d'un nouveau composé hybride à transfert de protons « Mélaminium hydrogène sélénite monohydrate ».

II. Etude bibliographique.

Au cours de ces dernières années les études théoriques sur les amines se multiplient afin de mettre en évidence leurs réactivités dans les différentes formes chimiques. Ces composés attirent l'intérêt de nombreuses équipes de recherche à travers le monde à cause de leur importance, en effet, les recherches bibliographiques effectuée sur la CSD [2], ont révélé 45 composés hybrides à base de la mélamine (tableau 1), ce qui montre une étude intensive de cette amine avec différents réactifs.

¹ Pesticide residues in food - 2006. Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and WHO the Core Assessment Group. FAO Plant Production and Protection Paper, 187, 2006.

² Allen, F. H. (2002). Acta Cryst. B58, 380-388.

Tableau 1. Composés hybrides à base de la mélamine présents dans la CSD.

| Le composé | Groupe d'espace |
|--|--------------------|
| 2Melaminium L-tartrate monohydrate [3] | P2 ₁ |
| 1Melaminium hydrogen maleate monohydrate [4] | P2 ₁ /n |
| 20Melaminium bis(trifluoroacetate) trihydrate [5] | P2/c |
| 20Melaminium bis(trichloroacetate) dihydrate [6] | C2 |
| 1Melaminium acetate hydrate acetic acid solvate [7] | P-1 |
| 1bis(Melaminium) terephthalate dehydrate [8] | P2 ₁ /c |
| 10Melaminium bis(hydrogen oxalate) [9] | C2/c |
| 1Melaminium benzoate dehydrate [10] | C2/c |
| 1Melaminium formate [11] | P2 ₁ /n |
| 1Melaminium dinitramide [12] | P-1 |
| 1Melaminium nitrate [13] | P2 ₁ /c |
| 1Melaminium chloride [14] | I2/m |
| 1Melaminium glutarate monohydrate [15] | P2 ₁ /c |
| 1bis(Melaminium) sulfate dehydrate [16] | P-1 |
| 1bis(Melaminium) dihydrogenpyrophosphate [17] | P-1 |
| 1bis(Melaminium) sulfate dehydrate [18] | P-1 |

³ Thomas. R., Pal. S., Datta. A., Marchewka. M.K., Ratajczak. H., Pati. S.K., Kulkarni. G.U. (2008). *J.Chem.Sci.(Bangalore,India)*. **120**, 613-620.

⁴ Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, o211-o214.

⁵ Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2006). *Acta Cryst.* **C62**, o372.

⁶ Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2006). *Acta Cryst.* **C62**, o372.

⁷ Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o112-o114.

⁸ Zhang. Jian., Kang. Yao., Hang Wen. Yi, Ji Li. Zhao., Yan Qin. Ye., Yao. Yuan-Gen (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o462 -o463.

⁹ Zhang. Xiu-Lian., Chen. Xiao-Ming., Ng. S.W. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o156-o157.

¹⁰ Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o287-o289.

¹¹ Perpetuo. G.J., Ribeiro. M.A., Janczak. J. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o1818-o1820.

¹² Tanbug. R., Kirschbaum. K., Pinkerton. A.A. (1999). *J.Chem.Cryst.* **29**, 45-55.

¹³ Tanbug. R., Kirschbaum. K., Pinkerton. A.A. (1999). *J.Chem.Cryst.* **29**, 45-55.

¹⁴ Jing. Haipeng., Strobele. M., Weisser. M., Meyer. H.-J. (2003). *Z.Anorg.Allg.Chem.* **629**, 368-370.

¹⁵ Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o339-o341.

¹⁶ Li. Xin-Hua., Yang. Sai-Zhen., Xiang. Wei-Dong., Shi. Qian. (2007). *Struct.Chem.* **18**, 661-666.

¹⁷ Brodski. V., Peschar. R., Schenk. H., Brinkmann. A., Eck. E.R.H.van., Kentgens. A.P.M., Coussens. B., Braam. A. (2004). *J. Phys. Chem. B.* **108** (39), 15069-15076.

¹⁸ Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 1431-1433.

| | |
|---|--------------------|
| 2Melaminium sulfate [19] | C2/c |
| 1tetrakis(Melaminium) bis(dihydrogen phosphate) hydrogen phosphate trihydrate [20] | P-1 |
| 1Melaminium polyphosphate [21] | C2/c |
| 1Melaminium nitroformate [22] | P2 ₁ |
| 1bis(Melaminium) L-tartrate hydrate [23] | C2 |
| 1Melaminium iodide monohydrate [24] | P-1 |
| 1Melaminium perchlorate monohydrate [25] | P-1 |
| 1bis(Melaminium) hydrogen phosphite tetrahydrate [26] | P2 ₁ /n |
| 1bis(Melaminium) DL-malate tetrahydrate [27] | C2/c |
| 1Bis(Melaminium) tartrate dehydrate [28] | C2/c |
| 1Melaminium bromide hemihydrates [29] | P2 ₁ /m |
| 1Melaminium phthalate [30] | Pbcn |
| 1tetrakis(Melaminium) bis(selenate) trihydrate [31] | P1 |
| 1hexakis(Melaminium) tetrakis(dihydrogen phosphate) monohydrogen phosphate tetrahydrate [32] | P2 ₁ |
| 1Melaminium orthophosphate [33] | P-1 |
| Melaminium diperchlorate monohydrate [34] | P-1 |

¹⁹ Heine. A., Gloe. K., Doert. T., Gloe. K. (2008). *Z.Anorg.Allg.Chem.* **634**, 452–456.

²⁰ Brodski. V., Peschar. R., Schenk. H., Brinkmann. A., Eck. E.R.H.van., Kentgens. A.P.M. (2008). *J.Phys.Chem. C.* **112** (32), 12515–12523.

²¹ Brodski. V., Peschar. R., Schenk. H., Brinkmann. A., Eck. E.R.H.van., Kentgens. A.P.M. (2005). *J.Phys.Chem. B.* **109** (28), 13529–13537.

²² Gobel. M., Klapotke. T.M. (2007). *Z.Anorg.Allg.Chem.* **633**, 1006–1017.

²³ Lakshmi. K.U., Thamocharan. S., Ramamurthi. K., Varghese. B. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, o455-o457.

²⁴ Zhao. Min-Min., Shi. Ping-Ping. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o1415.

²⁵ Zhao. Min-Min., Shi. Ping-Ping. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o1463.

²⁶ Gordon. L.E., Harrison. W.T.A., (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o195-o197.

²⁷ Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, o349-o352.

²⁸ Su. Hong., Lv. Yao-Kang., Feng. Yun-Long. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o933.

²⁹ Scoconi. M., Polo. E., Pradella. F., Bertolasi. V., Carassiti. V., Goberti. P. (1992). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1127-1132.

³⁰ Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 123-125 .

³¹ Marchewka. M.K., Janczak. J., Debrus. S., Baran. J., Ratajczak. H. (2003). **5**, 643–652.

³² Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o455-o459.

³³ Ridder. D.J.A.D., Goubitz. K., Brodski. V., Peschar. R., Schenk. H. (2004). *Helv.Chim.Acta.* **87**, 1894 –1905.

³⁴ Martin. A., Pinkerton. A.A. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 2174-2177.

| | |
|--|--------------------|
| Melaminium chloride hemihydrates [35] | C2/m |
| Cyanuric acid Melaminium trihydrochloride [36] | C2/c |
| Barbituric acid Melaminium [37] | Ccc2 |
| Melaminium monohydrochloride hemihydrates [38] | Cc |
| Melamine bis(boric acid) [39] | P21/c |
| 2Mellitic acid bis(Melamine) dehydrate [40] | P-1 |
| Cyanuric acid Melamine [41] | C2/m |
| Trithiacyanuric acid Melamine [42] | C2/m |
| Melamine bis(glutarimide) [43] | C2/c |
| Melamine succinimide [44] | P2 ₁ /c |
| Melaminium acetate [45] | P2 ₁ /c |
| bis(Melaminediium) Melamine tetrachloride hexahydrate [46] | C2/m |
| Melamine uracil [47] | C2/c |

Nous avons classé les composés à base de mélamine selon leur degré de protonation en trois catégories ;

1. Monoprotoné en N1 et N4,
2. Diprotoné en N7 et N3
3. Non protoné.

Dans le cas monoprotoné en N1 et N4 les cations Méléminium sont connectés entre eux via des liaisons hydrogène de type N—H...N ; $R_2^2(8) N...N$.

³⁵ Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 1120-1122.

³⁶ Wang. Yi., Wei. Bei., Wang. Qiguang. (1990). *J.Crystallogr.Spectrosc.Res.* **20**, 70-84.

³⁷ Zerkowski. J.A., Seto. C.T., Wierda. D.A., Whitesides. G.M. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9025-9026.

³⁸ Hughes. E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63** (6), 1737-1752.

³⁹ Roy. A., Choudhury. A., Rao. C.N.R. (2002). *J.Mol.Struct.* **613**, 61-66.

⁴⁰ Karle. I., Gilardi. R.D., Rao. C.C., Muraleedharan. K.M., Ranganathan. S. (2003). *J.Chem.Cryst.* **33**, 727-749.

⁴¹ Ranganathan. A., Pedireddi. V.R., Rao. C. N. R. (1999). *J.Am.Chem.Soc.* **121**, 1752-1753.

⁴² Ranganathan. A., Pedireddi. V.R., Rao. C. N. R. (1999). *J.Am.Chem.Soc.* **121**, 1752-1753.

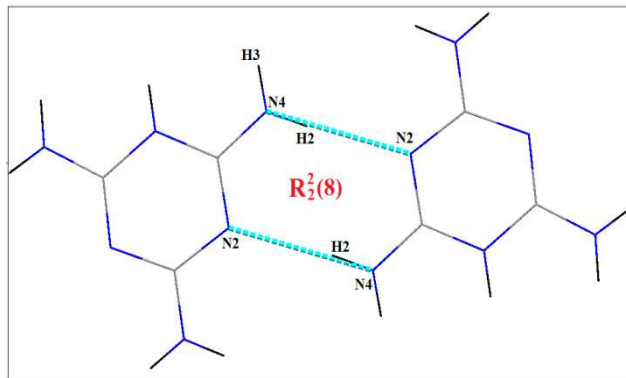
⁴³ Lange. R.F.M., Beijer. F.H., Sijbesma. R.P., Hooft. R.W.W., Kooijman. H., Spek. A.L., Kroon. J., Meijer. E.W. (1997). *Angew.Chem.,Int.Ed.* **36**, 969-971.

⁴⁴ Lange. R.F.M., Beijer. F.H., Sijbesma. R.P., Hooft. R.W.W., Kooijman. H., Spek. A.L., Kroon. J., Meijer. E.W. (1997). *Angew.Chem.,Int.Ed.* **36**, 969-971.

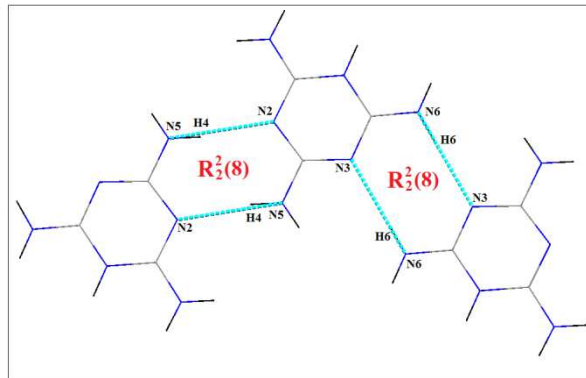
⁴⁵ Sanyal. R.M., Roy. A.K., Ghosh. S.K. (1973). *Technology (Sindri,India)*. **10**, 103.

⁴⁶ Ishii. A., Kishi. S., Maeda. K., Ichikawa. H., Mizuoka. K, Ikeda. Y, Hasegawa. M. (2005). Private Communication.

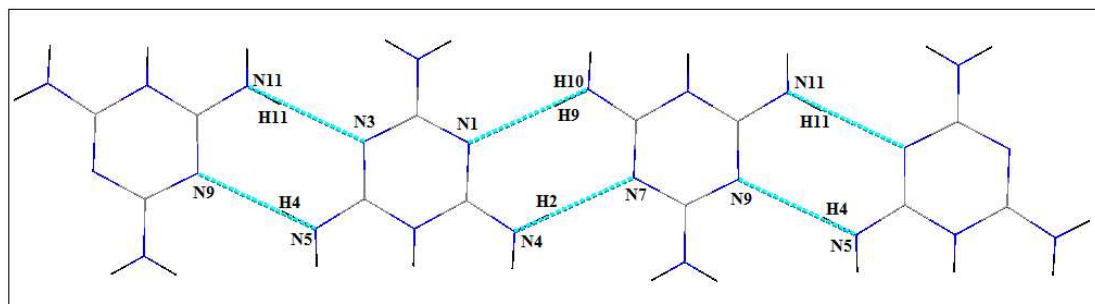
⁴⁷ Thomas. R., Kulkarni. G.U. (2007). *Beilstein J.Org.Chem.* **3**, 17.



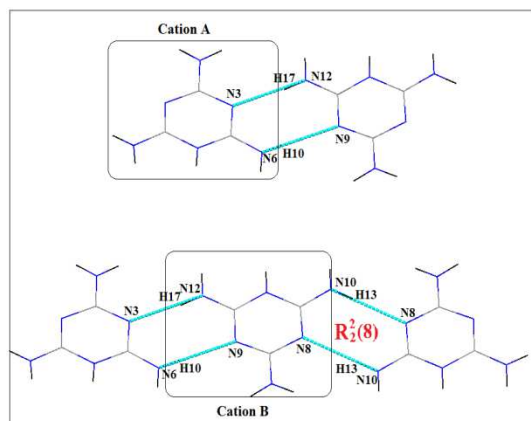
Melaminium hydrogen maleate monohydrate



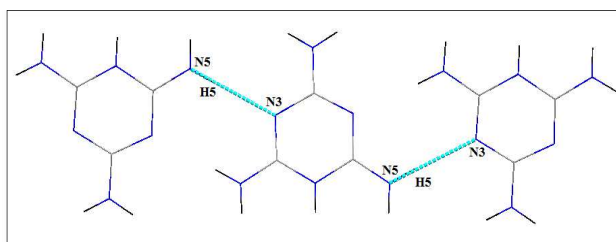
Melaminium nitrate



Melaminium acetate hydrate acetic acid solvate



bis(**Melaminium**) sulfate dihydrate



Melaminium formate

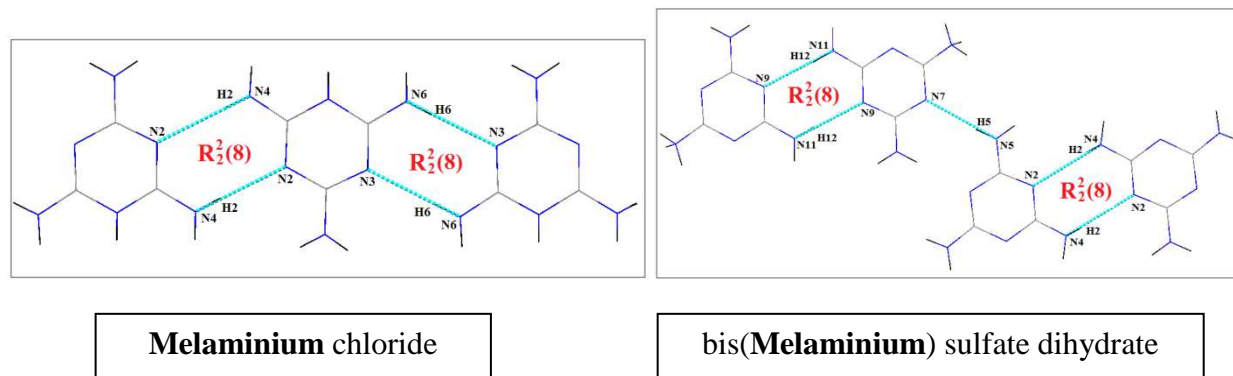


Figure 1. Liaisons hydrogène inter mélaminium de type N—H...N dans le cas monoproté.

Dans certain cas monoprotés où l'unité asymétrique contient deux molécules de mélamine, on note la présence d'un autre type de liaisons hydrogène de type C...C entre les cycles mélaminium. (Figure 2).

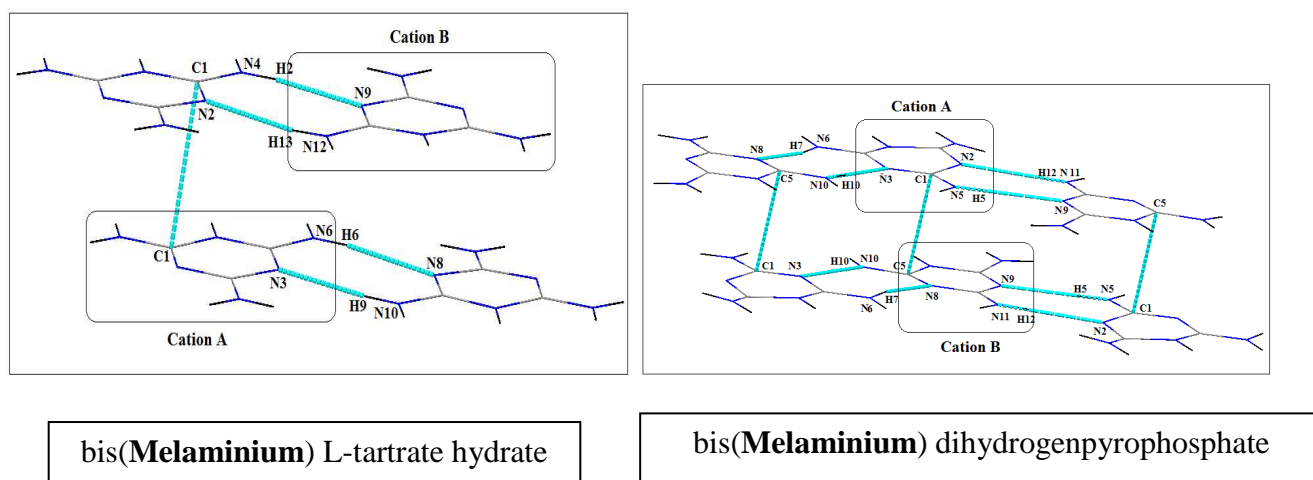
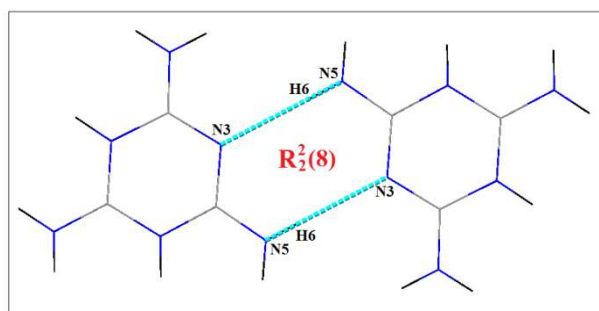


Figure 2. Liaisons hydrogène inter couche de type C—C dans le cas monoproté.

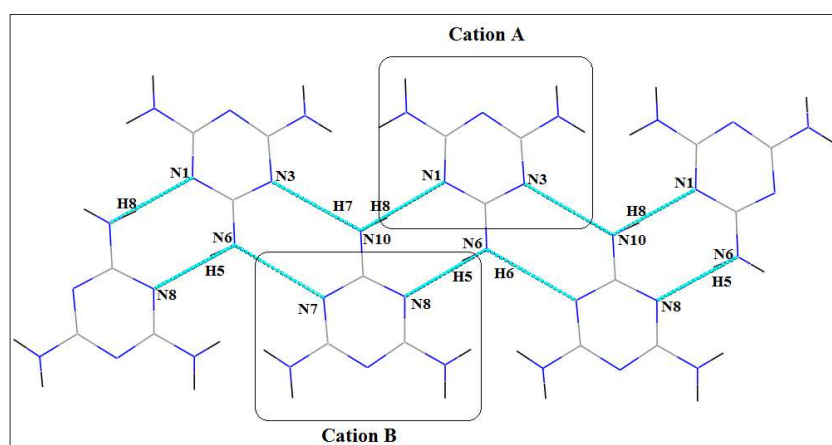
Dans tous les cas diprotés trouvés sur la CSD, on ne note aucune interaction entre les cations mélaminium sauf pour le composé **Melaminium** sulfate où les cations sont connectés entre eux via un seul type de liaison hydrogène de type N—H...N ; $R_2^2(8) N...N$. (Figure 3)



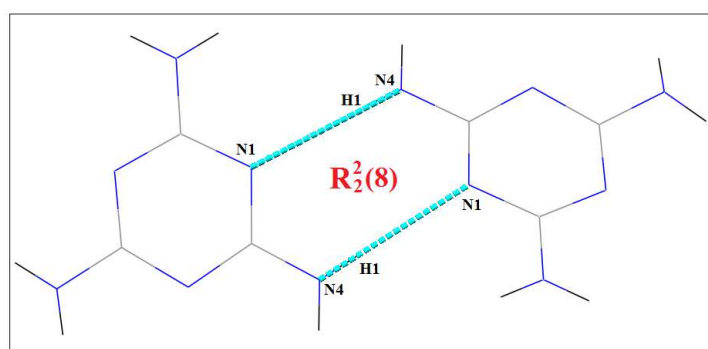
Melaminium sulfate

Figure 3. Liaisons hydrogène inter mélaminium dans le cas diprotoné.

Et dans le cas de la mélamine non protonée, un seul type de liaisons hydrogène assure le contact entre les mélamines (Figure 4). N—H...N. Dans d'autre cas non protoné on ne note aucune interaction entre les de la mélamine.



Melamine succinimide



Melamine uracil

Figure 4. Liaisons hydrogène inter mélamine dans le cas non protoné.

Nous présentons dans ce qui suit l'étude structurale d'un nouveau composé hybride «Mélaminium Hydrogène Sélénite » obtenu par la réaction entre l'acide sélénieux (H_2SeO_3) et la mélamine.

III. Synthèse.

Le choix de la méthode de synthèse est orienté vers le greffage en milieu aqueux. L'intérêt de cette voie de synthèse est qu'elle offre de multiples possibilités sur l'ajustement des paramètres de synthèse et donc sur le contrôle de l'état final des produits cristallins de la réaction (cristaux).

La technique de greffage en milieu aqueux consiste à fixer un anion minéral (acide sélénieux « H_2SeO_3 ») sur une matrice organique (mélamine « $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ »).

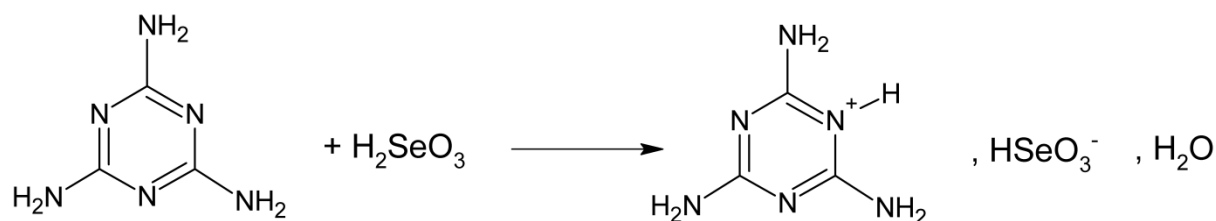


Schéma 1. Réaction de protonation du composé $(\text{Mel})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O .

IV. Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur blanche et de dimension ($0,30 \times 0,20 \times 0,15$ mm) ont été réalisés sur un diffractomètre 4 cercles haute résolution (SuperNova de oxford diffraction), utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant (tableau 2).

Tableau 2. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé [(Mel)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O].

| Mélaminium Hydrogène Sélénite Monohydrate | |
|--|--|
| Formule chimique | C ₃ H ₇ N ₆ O ₃ Se |
| Unité asymétrique | 1(C ₃ H ₇ N ₆ O ₃ Se) |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 254,11 |
| Température (K) | 100(2) |
| Longueur d'onde des RX (Kα du Mo) (Å) | 0,71073 |
| Système cristallin, groupe d'espace | Monoclinique, P2 ₁ /a |
| Paramètres de maille | a = 6,7669 (6) Å, b = 12,3058 (9) Å, c = 10,8965 (7) Å β = 97,648 (7) ° |
| Volume Å ³ | 899,30 (12) |
| Z | 4 |
| Densité calculée (Mg.m ⁻³) | 1,877 |
| Taille du cristal (mm) | 0,30 × 0,20 × 0,15 |
| μ (mm ⁻¹) | 4,16 |
| F(000) | 500 |
| Sphère d'enregistrement | h = -10 → 10, k = -18 → 18, l = -16 → 15 |
| Réflexions collectées | 12260 |
| Paramètres affinés | 159 |
| Réflexions indépendantes (I > 2σ(I)) | 2558 [R (int)= 0,046] |
| Méthode d'affinement | Full-matrix least squares on F ² |
| Pics résiduels | 3,73 e Å ⁻³ and -3,12 e Å ⁻³ |

La structure du composé [(Mel)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O] a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme Sir [48]. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes de tous les atomes ont été affinés dans le groupe d'espace P2₁/a du système monoclinique par les méthodes de moindres carrés à l'aide du programme SHELXL [49] intégré au logiciel Wingx [50]. Ils ont conduit à un facteur d'accord de 0,075 pour 2831 réflexions indépendantes supérieures à 2σ(I).

⁴⁹ Sheldrick. G. M. (2008). *ActaCryst.* A64, 112–122.

⁵⁰ Farrugia. L. J. (1999). *J. Appl. Crystallogr.* 32, 837-838.

Dans une deuxième étape, les affinements ont été poursuivis en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes, ce qui nous a permis de localiser tous les atomes d'hydrogène sur une carte de densité électronique tridimensionnelle. L'affinement final en tenant compte des facteurs d'agitation thermiques anisotropes a conduit aux facteurs de reliabilité non pondérés et pondérés suivants:

$R = 0,110$, $R_w = 0,257$ et une estimée de la variance $GOF = 1,111$.

Cet affinement révèle une agitation thermique anisotrope assez élevée pour les atomes d'oxygène O2 et O3 de l'anion hydrogène sélénite avec des taux d'occupations de 0,66. Cette agitation est due à un désordre généré par l'oscillation des bras Se1—O2 et Se1—O3.

V. Protonation du cation organique.

La protonation de la mélamine a eu lieu sur l'un des six sites susceptibles de recevoir un proton (Figure 5).

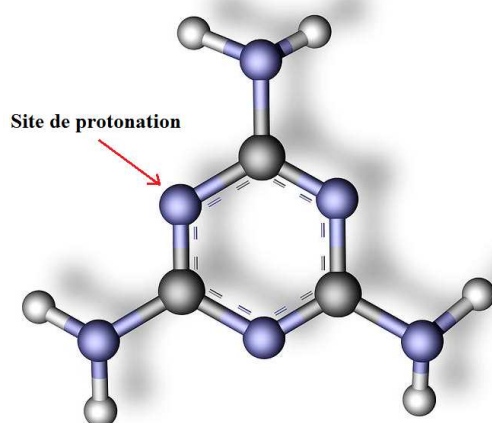


Figure 5. Site de protonation de la mélamine.

VI. L'unité asymétrique.

La détermination structurale du composé $[(Mel)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$ a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation organique mélaminium, $(C_3H_7N_6)^+$ monoproté, d'un anion minéral hydrogène sélénite $(HSeO_3)^-$ désordonné et d'une molécule d'eau désordonnée aussi (Figure 6).

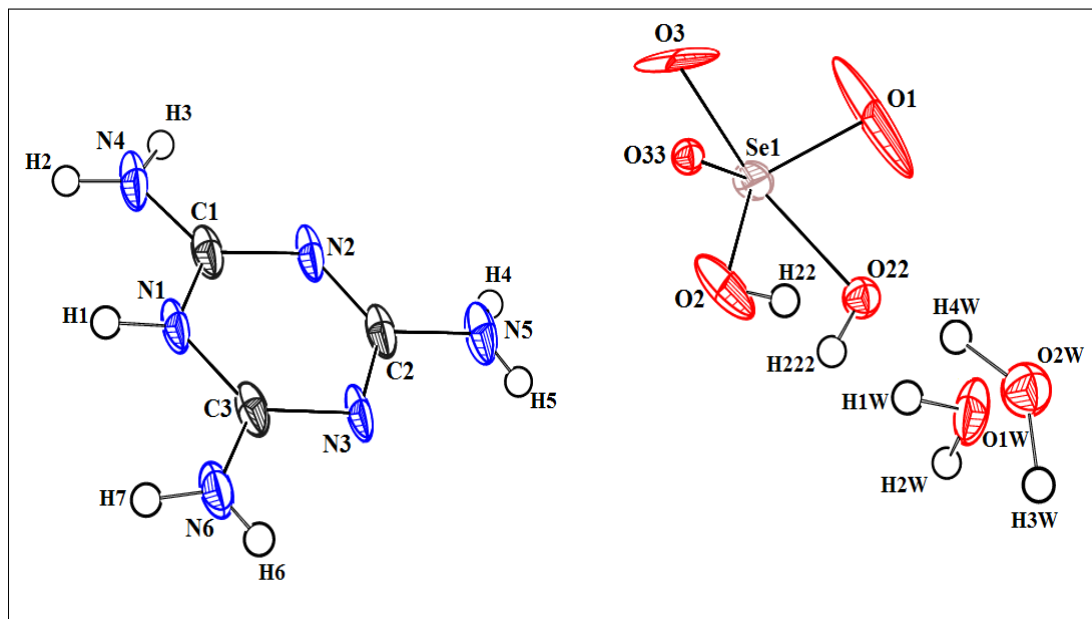


Figure 6. Ortep [51] de la molécule du composé $(\text{Mel})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O .

La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par la présence de deux forte liaisons hydrogènes de type O—H...O [$\text{O2W—H4W...O22} = 2,847(6) \text{ \AA}$ et $\text{O1W—H1W...O22} = 2,063(5) \text{ \AA}$], reliant l'anion minéral (désordonné) avec la molécule d'eau (désordonnée), tandis qu'on ne note aucune interaction avec le cation organique mélaminium (Figure 7).

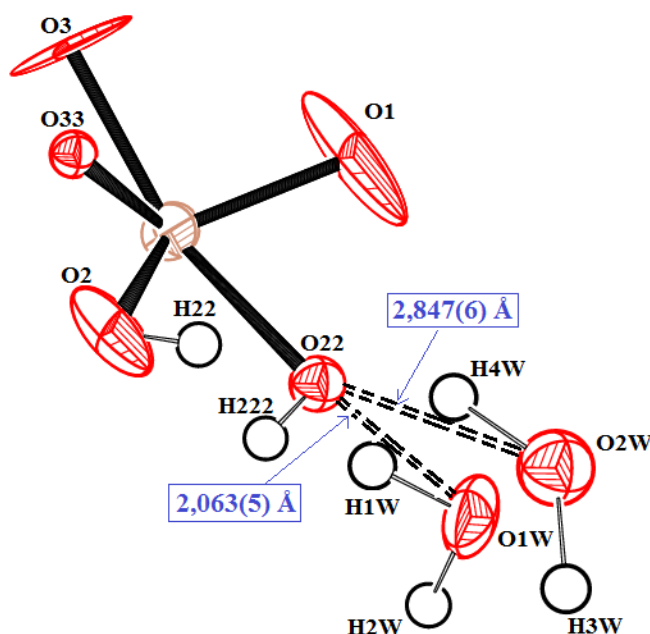
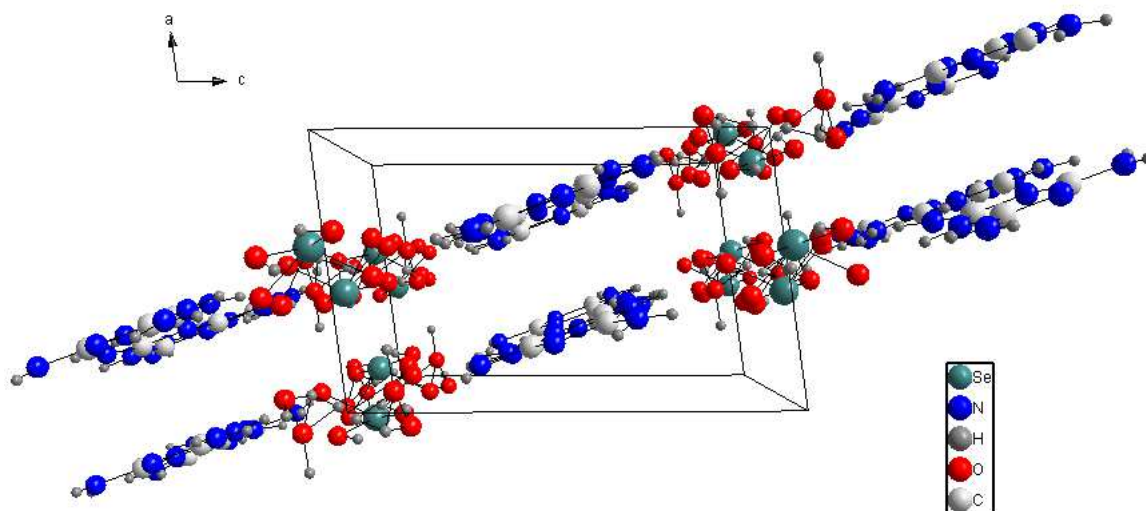


Figure 7. Interaction anion-molécule d'eau dans le composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.

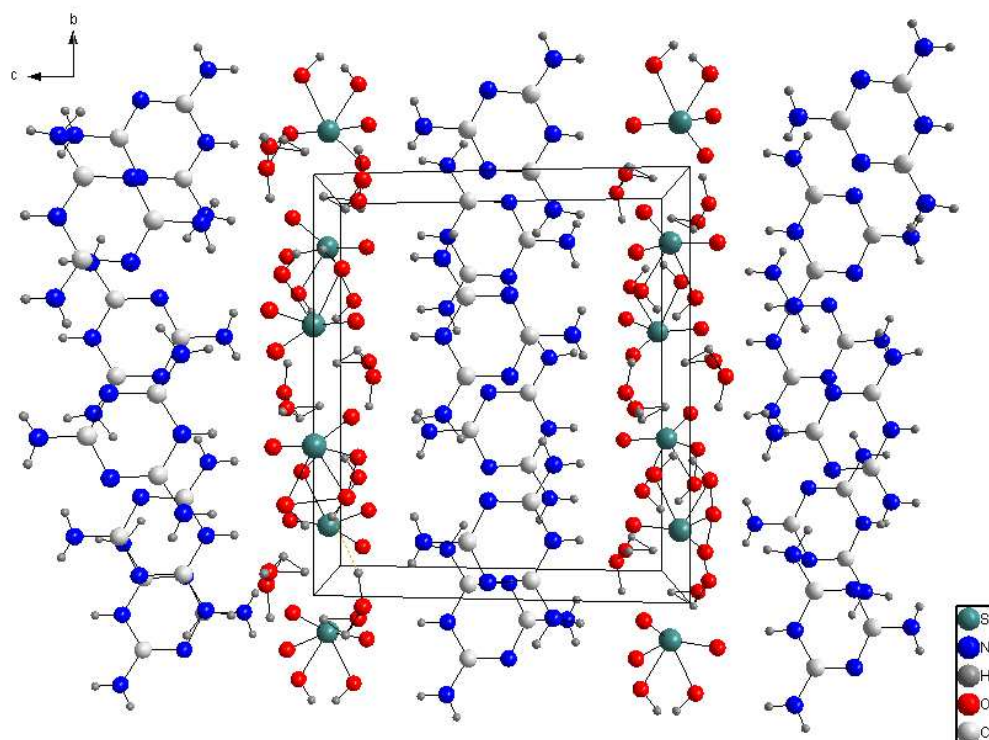
⁵¹ Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565–566.

VII. Description de la structure.

La structure cristalline du composé $(\text{Mel})^+$, $(\text{HSeO}_3)^-$, H_2O est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène différentes. On remarque que les ions et les cations s'enchaînent suivant la direction $[010]$ pour former des couches anioniques et des couches cationiques qui se développent parallèlement au plan (ac) , ces couches se succèdent suivant la direction $[010]$.



(a)



(b)

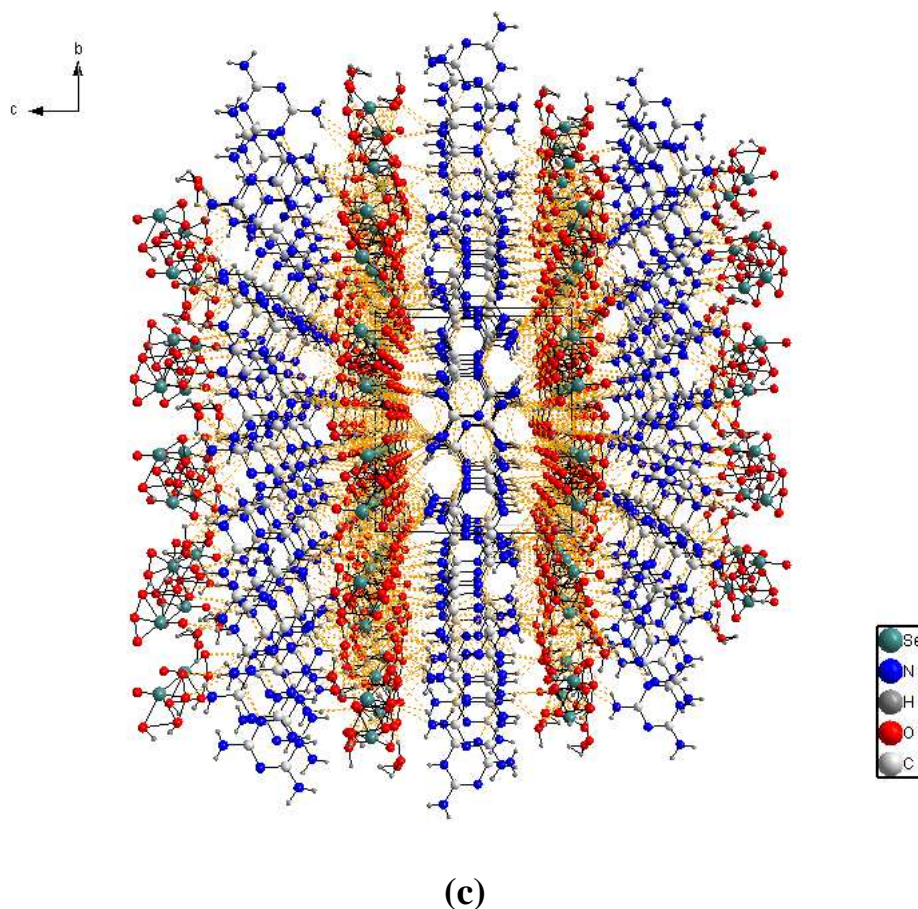


Figure 8. Empilement cristallin du composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.
 (a) suivant la direction **b**. (b) et (c) suivant la direction **a**.

VII. 1. Entités anioniques.

La géométrie de l'anion peut être assimilée à une pyramide à base triangulaire, la valeur de la longueur de la liaison Se1—O2 est caractéristique d'un anion hydrogène sélénite (présence d'un atome d'hydrogène lié à l'atome O2).

L'anion hydrogène sélénite est désordonné et les désordres sont observés sur l'atome terminal O3 et l'atome non-terminal O2 et consistent en une oscillation des bras Se1—O2 et Se1—O3 .

Le désordre présent est probablement dû au fait que chaque atome d'oxygène agité est engagé dans des liaisons hydrogène avec son environnement au niveau de ses atomes O2 et O3, ces liaisons hydrogène font en sorte que les atomes d'oxygène O2 et O3 soit attirés alternativement dans des directions différentes, cette éventuelle attraction duale génère une oscillation des bras Se—O2 et Se—O3 entre ces deux directions créant ainsi un désordre au niveau des deux atomes.

Les angles de rotation formés entre les oxygènes O2 et O3 (taux d'occupation $\frac{2}{3}$) avec les oxygène O22 et O33 (taux d'occupation $\frac{1}{3}$) sont respectivement $58,07(6)^\circ$ et $43,16(8)^\circ$ (Figure 09).

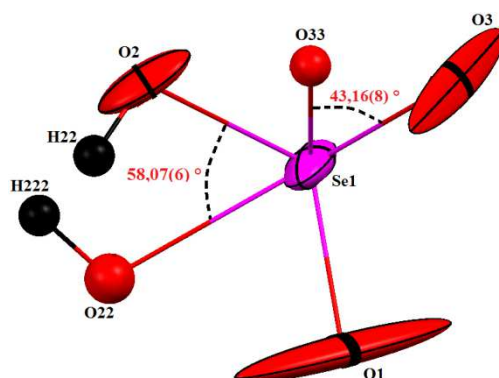
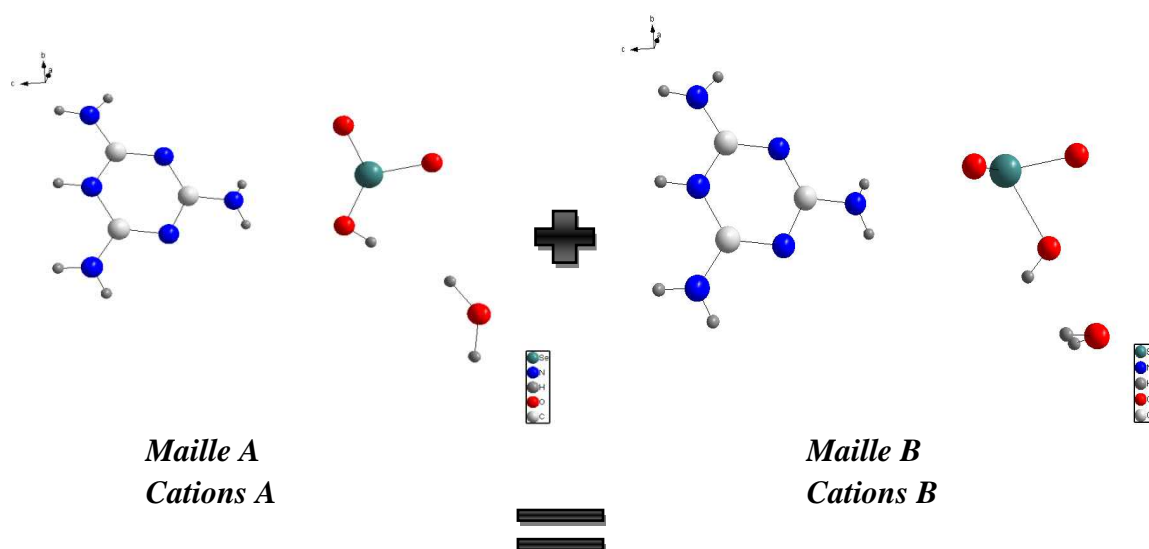
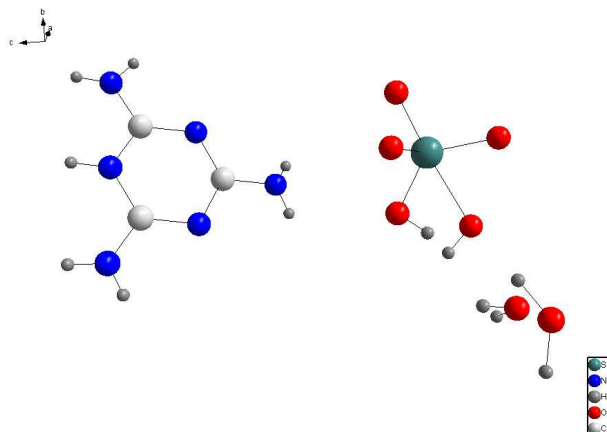


Figure 09. Désordre et angles de rotations de l'anion hydrogène sélénite.

La molécule d'eau est aussi désordonnée et les taux d'occupation des atomes O1W, H1W et H2W sont de $\frac{2}{3}$, et des atomes O2W, H3W et H4W sont de $\frac{1}{3}$. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une maille sur deux contient l'unité asymétrique avec l'anion **A** et la molécule d'eau **A** alternées par les mailles avec l'unité asymétrique contenant l'anion **B** et la molécule d'eau **B**.

Les rayons X voient en traversant ce cristal les cations ordonnés, toujours aux mêmes endroits alors qu'ils voient les anions et les molécules d'eau une fois en **A** et une fois en **B**, la maille trouvée et les données enregistrées présentent une moyenne des deux formes **A** et **B** (Figure 10).





Maille 1 + Maille 2
=
Mailles réelles vues par les RX

Figure 10. Matérialisation du taux d'occupation $\frac{2}{3}$ et $\frac{1}{3}$.

Les deux faces de la maille monoclinique du composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ sont occupées chacune par six (06) molécules d'hydrogène sélénite désordonné (dessinées en couleur orange), quatre (04) en $\mathbf{b} = \frac{1}{3}$ et $\mathbf{b} = \frac{2}{3}$, une (01) en $\mathbf{a} = \frac{1}{2}$, $\mathbf{b} = \frac{1}{6}$ et une (01) autre en $\mathbf{a} = \frac{1}{2}$, $\mathbf{b} = \frac{5}{6}$ formant ainsi des cercles où le centre est occupé par une molécule d'eau désordonnée (dessinées en couleur bleu) à la position $\mathbf{a} = \frac{1}{2}$, $\mathbf{b} = \frac{1}{2}$. Huit (08) autres molécules d'eau occupent les positions $\mathbf{c} = \frac{1}{6}$ (Figure 11).

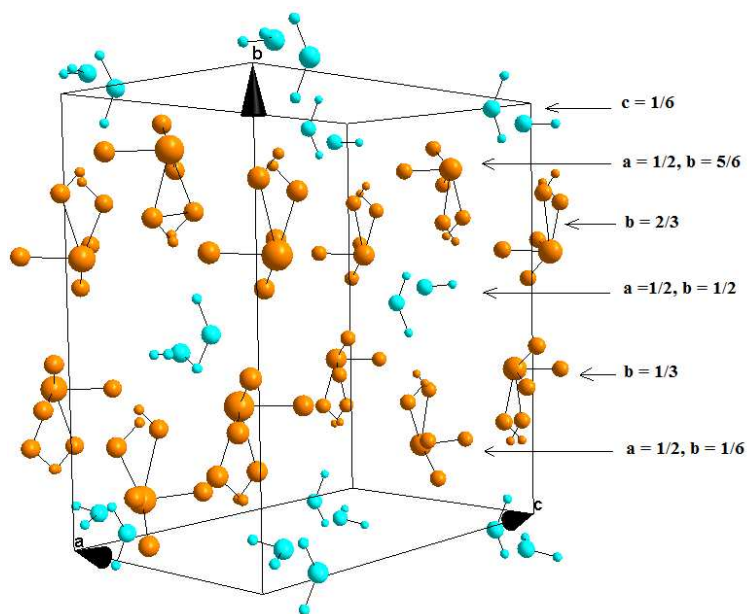


Figure 11. Vue en perspective des anions et des molécules d'eau désordonnés.

Les anions sont connectés entre eux via des interactions de type O...O [$O1...O3 = 2,964(14) \text{ \AA}$] le long de l'axe **b**, et de type O-H...O [$O22-H222....O1 = 2,540(13) \text{ \AA}$] le long de l'axe **a**, tout en formant des cercles d'anions hydrogène sélénites qui se développent en zigzag le long de l'axe **b** (figure 12).

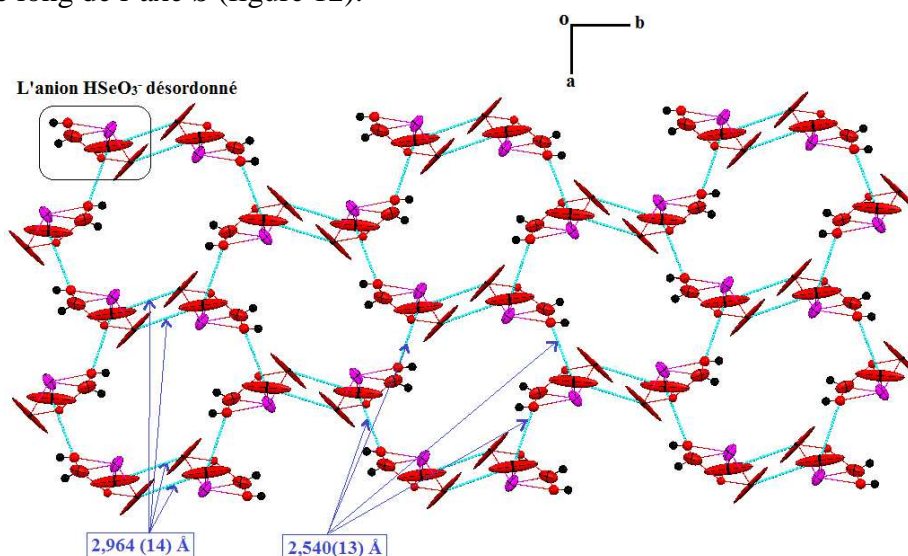


Figure 12. Cercles formés par les interactions anion-anion.

VII. 2. Entités cationiques.

Dans le composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ la localisation des atomes d'hydrogène sur une carte de Fourier-différence, en particulier l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote N1 confirme qu'un proton a été transféré de l'acide sélénieux (H_2SeO_3) à la mélamine, donc le cation du composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ est monoprotiné et la protonation a eu lieu sur l'atome d'azote N1. Ce mode de protonation a été observé dans pratiquement tous les composés hybrides à base de la mélamine déposés sur la CSD (Tableau 1).

Les distances interatomiques et les angles de liaison du cation sont comparables à ceux observés dans les structures cristallines des composés contenant le cation mélaminium (tableau 3).

Tableau 3. Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison ($^\circ$) dans le cation mélaminium.

| Longueurs de liaison (Å) | |
|--------------------------|----------|
| N1 — C3 | 1,357(1) |
| N1 — C1 | 1,368(1) |
| C1 — N2 | 1,341(8) |

| | |
|-------------------------------|----------|
| N2 — C2 | 1,351(1) |
| C2 — N3 | 1,368(1) |
| N3 — C3 | 1,332(8) |
| C3 — N6 | 1,323(1) |
| C1 — N4 | 1,320(1) |
| C2 — N5 | 1,330(9) |
| Angles de liaisons (°) | |
| C3 — N1 — C1 | 119,9(7) |
| N1 — C1 — N2 | 120,9(7) |
| C1 — N2 — C2 | 115,9(7) |
| N2 — C2 — N3 | 126,0(7) |
| C2 — N3 — C3 | 115,2(7) |
| N3 — C3 — N1 | 121,9(7) |
| N6 — C3 — N1 | 117,8(7) |
| N6 — C3 — N3 | 120,3(7) |
| N3 — C2 — N5 | 116,3(7) |
| N5 — C2 — N2 | 117,7(7) |
| N2 — C1 — N4 | 120,2(7) |
| N4 — C1 — N1 | 118,9(7) |

Le cation mélaminium n'est pas désordonné et cela est dû aux interactions, car il est engagé dans onze (11) liaisons hydrogènes avec deux cations, deux anions hydrogène sélénite et deux molécules d'eau, dont sept (07) de type N-H...O [N4—H2...O33 = 2,823(1) Å, N4—H2...O3 = 2,730(1) Å, N1—H1...O1 = 2,656(1) Å, N6—H7...O22 = 3,041(2) Å, N5—H4...O2W = 2,672(2) Å, N6—H7...O1W = 3,006(12) Å et N5—H4...O1W = 2,953(14) Å] et quatre (04) de type N—H...N [N4—H3...N3 = 2,957(11) Å et N6—H6...N2 = 3,054(11) Å] (Figure 14). Pour ces onze liaisons le cation mélaminium est neuf (09) fois donneur et deux (02) fois accepteur.

Ces liaisons hydrogène stabilisent le cation contrairement aux anions et aux molécules d'eau.

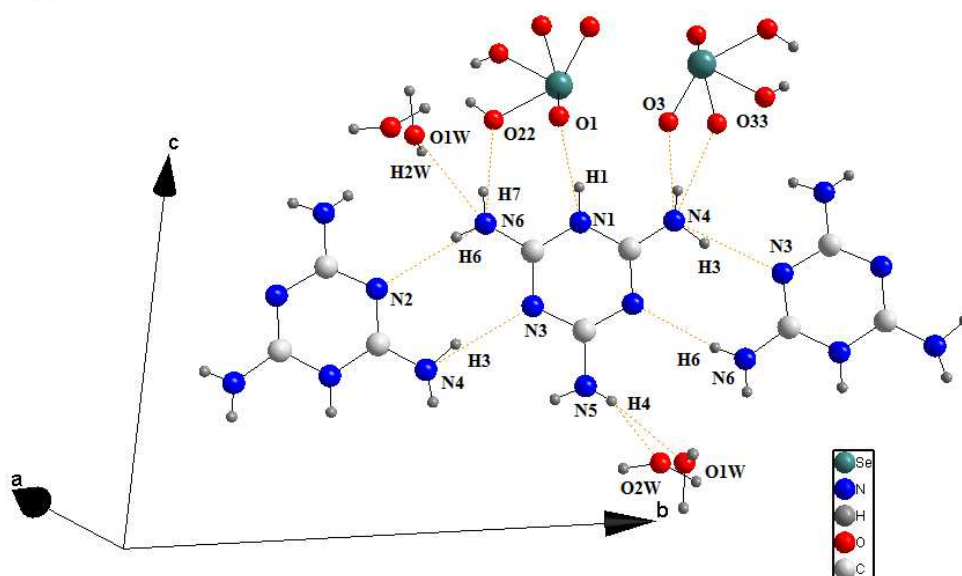


Figure 13. Environnement stabilisant le cation mélatminium.

La structure moléculaire du composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ est caractérisée par une géométrie plane légèrement déformée. Les atomes du cation organique possèdent une bonne planéité; leurs déviations par rapport au plan moyen du cycle aromatique sont représentées dans le tableau 4. La plus grande valeur de l'écart par rapport au plan moyen est observée pour les atomes N4 et N5, [0,0510 (7) Å et 0,0337(7)] respectivement.

L'équation du plan $[m_1 X + m_2 Y + m_3 Z = D]$ est :
 $0,97197 X + 0,05034 Y - 0,22964 Z = 0,36526$.

Tableau 4. Déviations des atomes du cation par rapport au plan moyen du cycle.

| Atome | d (Å) |
|-------|-------------|
| N1 | 0,0148(6) |
| C1 | - 0,0143(7) |
| N2 | -0,0003(6) |
| C2 | 0,0099(7) |
| N3 | -0,0039(6) |
| C3 | -0,0089(7) |
| N4 | -0,0510(7) |
| N5 | 0,0337(7) |
| N6 | -0,0192(7) |

Les cations mélatminium forment des chaînes le long de l'axe **c**, ces chaînes cationiques donnent naissance à des couches qui se développent le long de l'axe **a**. Ces couches sont liées entre elles par des liaisons hydrogène de type C...N [C1—N2 = 3,231(1) Å] établies entre les cycles des cations mélatminium (Figure 14).

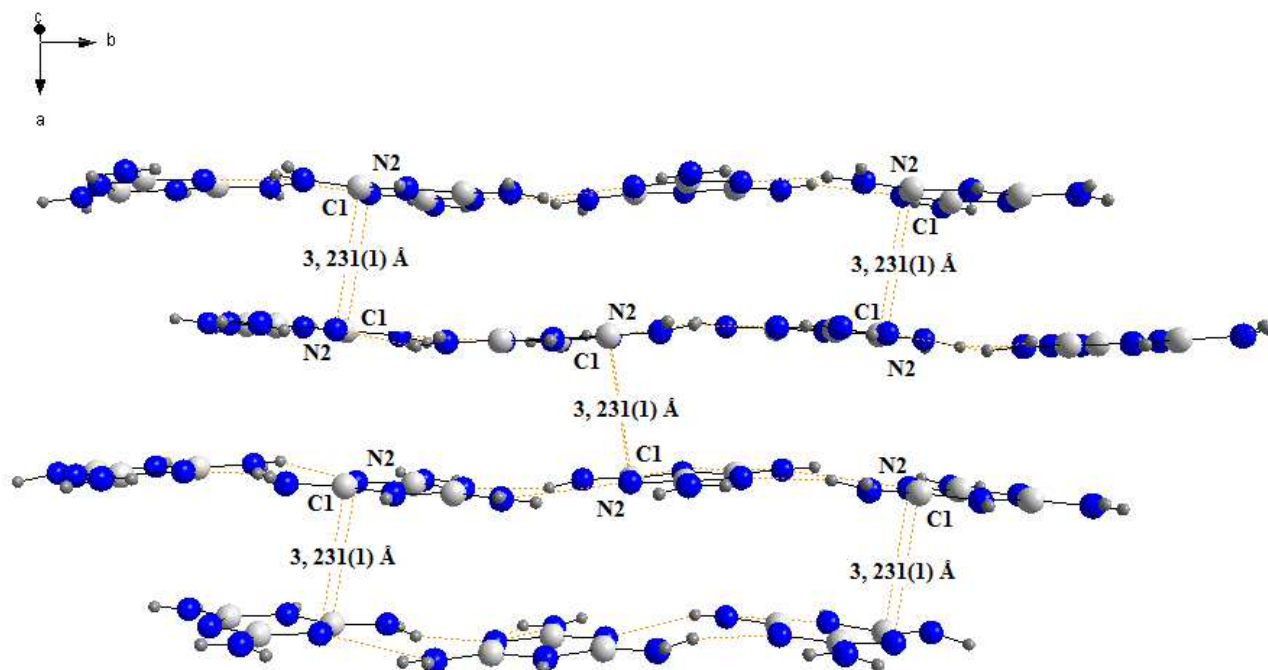


Figure 14. Couches formées par les cations mélatminium.

VIII. Liaisons hydrogène.

La structure cristalline du composé [(Mel)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O] contient dix (10) donneurs et seulement sept (07) accepteurs engagés dans les liaisons par pont hydrogène: six (06) N(H) et trois O(H) comme donneurs et quatre (04) atomes d'oxygène, deux (02) d'azote et un (01) de sélénium comme accepteurs.

La cohésion de la structure cristalline est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5. La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans le composé (Mel)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O.

| D—H...A | D—H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D—H...A (°) |
|------------------------------|----------|-----------|-----------|-------------|
| N1—H1...O1 ⁱ | 0,86(13) | 1,81(13) | 2,656(10) | 166(14) |
| O1W—H1W...Se1 ⁱⁱ | 1,10(13) | 2,94(13) | 3,640(9) | 122(14) |
| O1W—H1W...O1W ⁱⁱⁱ | 1,10(13) | 2,11(14) | 3,010(14) | 138(14) |
| N4—H2...O3 ^{iv} | 0,82(14) | 1,93(14) | 2,730(13) | 167(15) |
| O1W—H2W...O1 ⁱ | 0,98(14) | 1,98(12) | 2,899(14) | 155(15) |
| N4—H3...N3 ^v | 0,94(13) | 2,05(12) | 2,957(11) | 163(13) |
| N5—H4...O1W ^{vi} | 0,76(14) | 2,27(13) | 2,953(14) | 150(12) |
| N5—H5...O2 ^v | 0,79(14) | 2,24(13) | 2,781(13) | 127(11) |
| N6—H6...N2 ^{vii} | 0,78(14) | 2,30(13) | 3,054(11) | 163(13) |
| N6—H7...O1W ^{viii} | 0,81(14) | 2,37(14) | 3,006(12) | 137(12) |
| O2—H22...O1W ^{ix} | 0,82(14) | 2,41(14) | 3,124(15) | 147(12) |

Codes de symétrie: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) -x, -y, -z; (iv) x, -1+y, z; (v) 3/2-x, -1/2+y, 1-z; (vi) 1-x, -y, 1-z; (vii) 3/2-x, 1/2+y, 1-z; (viii) 1/2+x, 1/2-y, z; (ix) 1/2-x, 1/2+y, -z.

IX. Analyse de la surface de Hirshfeld.

L'analyse de la *surface de Hirshfeld* du composé [(Mel)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O] 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 du composé [(Mel)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O] sont représentées dans la (Figure 15).

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la *surface de Hirshfeld* établie en utilisant le programme *CrystalExplorer* [52] révèle la présence de taches rouges distribuées d'une façon hétérogène qui peuvent être attribuées à différents types de contacts inter anions et/ou cations et/ou molécules d'eau ayant lieu entre les atomes d'oxygène, d'azote, de carbone, de sélénium et d'hydrogène et permet d'identifier les contacts les plus courts présents dans la structure.

⁵² Wolff. S.K., Grimwood, D.J., McKinnon. J.J., Turner. M.J., Jayatilaka. D., Spackman. M.A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.0), University of Western Australia.

On note que le plus grand nombre de taches rouges se trouve autour du cation et de la molécule d'eau, cela peut s'expliquer par le désordre que ces entités présentent.

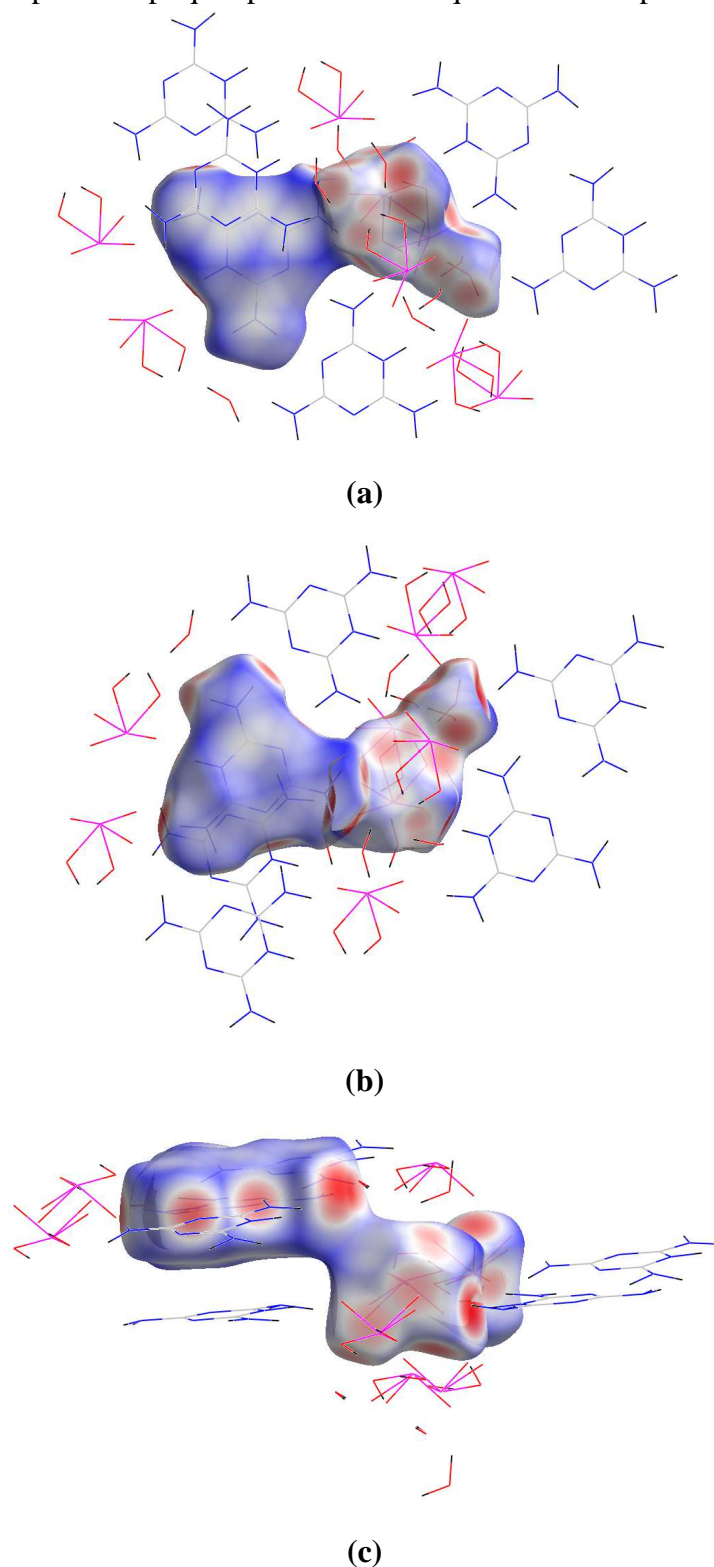


Figure 15. Emplacements des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.

(b) rotation de 180° de (a)

(c) rotation de 90° de (a)

Les donneurs et accepteurs d'hydrogènes localisés avec des taches rouges avec des nuances de couleur distinctes et des volumes différents sur la surface dessinée à partir de la représentation d_{norm} sont représentés dans la (Figure 16) et attribués à des interactions intermoléculaires, notamment des interactions de type O—H...O/O...H—O, N—H...O/O...H—N, et C—H...O/O...H—C.

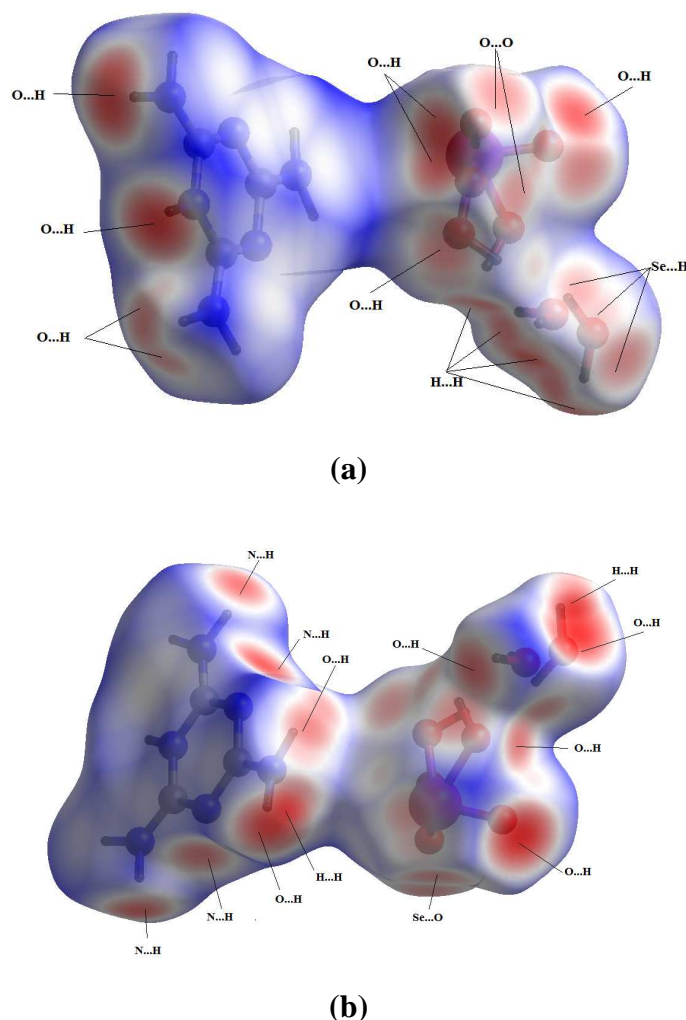


Figure 16. Attribution des interactions interatomiques de la représentation d_{norm} de la SH englobant le composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.

L’empreinte 2D de la *surface de Hirshfeld* représente une méthode véritablement nouvelle pour résumer les informations complexes contenues dans une structure moléculaire d’un cristal en une seule parcelle de couleur unique, qui fournit une «empreinte» des interactions intermoléculaires dans le composé.

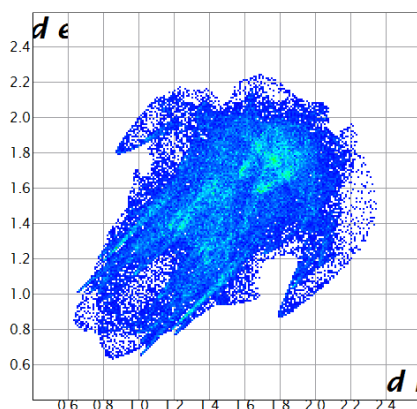
Dérivé de la *surface de Hirshfeld*, ces empreintes digitales 2D fournissent un résumé visuel de la fréquence de chaque combinaison de d_e et d_i à travers la surface d’une molécule, de sorte que non seulement ils indiquent les interactions intermoléculaires présents, mais aussi la zone relative de la surface correspondant à chaque type d’interaction.

Pour chaque point de la surface Hirshfeld nous déterminons à la fois d_e et d_i . Chaque point sur le tracé d'empreintes digitales 2D correspond à une paire (d_e , d_i), et la couleur de chaque point correspond à la zone de la surface par rapport à celle de la paire (d_e , d_i).

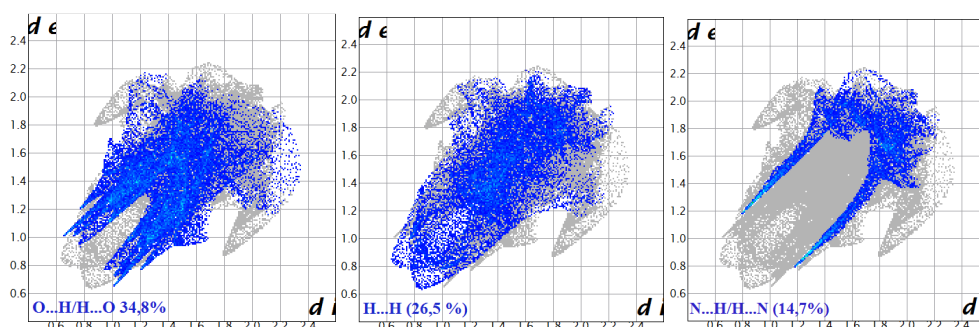
Les points sur le graphique 2D sans aucune contribution à la surface sont laissés incolores, et les points avec une contribution à la surface sont de couleur bleue pour une petite participation et verte ou rouge pour les points avec les plus grandes contributions.

Sur la Figure 17.a est présentée le graphique 2D de la totalité des contacts participant à la *surface de Hirshfeld* autour du composé [(Mel)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O]. Les graphiques (b, c et d) illustrent la contribution des contacts résultant des atomes d'hydrogène et d'oxygène (H...O/O...H) ou d'hydrogène (H...H) ou d'azote (H...N/N...H) situés des deux côtés de la *Surface de Hirshfeld*, qui participent avec les contributions respectives 34,8%, 26,5% et 14,7% à l'ensemble des contacts représentant les interactions intermoléculaires caractéristiques du composé [(Mel)⁺, (HSeO₃)⁻, H₂O].

Les autres graphiques (e-k), représentent des contacts faibles ayant lieu entre les carbones et/ou les oxygènes et/ou azote et/ou sélénium délimitant la *SH* (O...O, N...C/C...N, Se...H/H...Se, C...H/H...C, Se...O/O...Se, N...O/O...N et C...C) de moins de 10% par rapport à la totalité des interactions intermoléculaires.



(a)



(b)

(c)

(d)

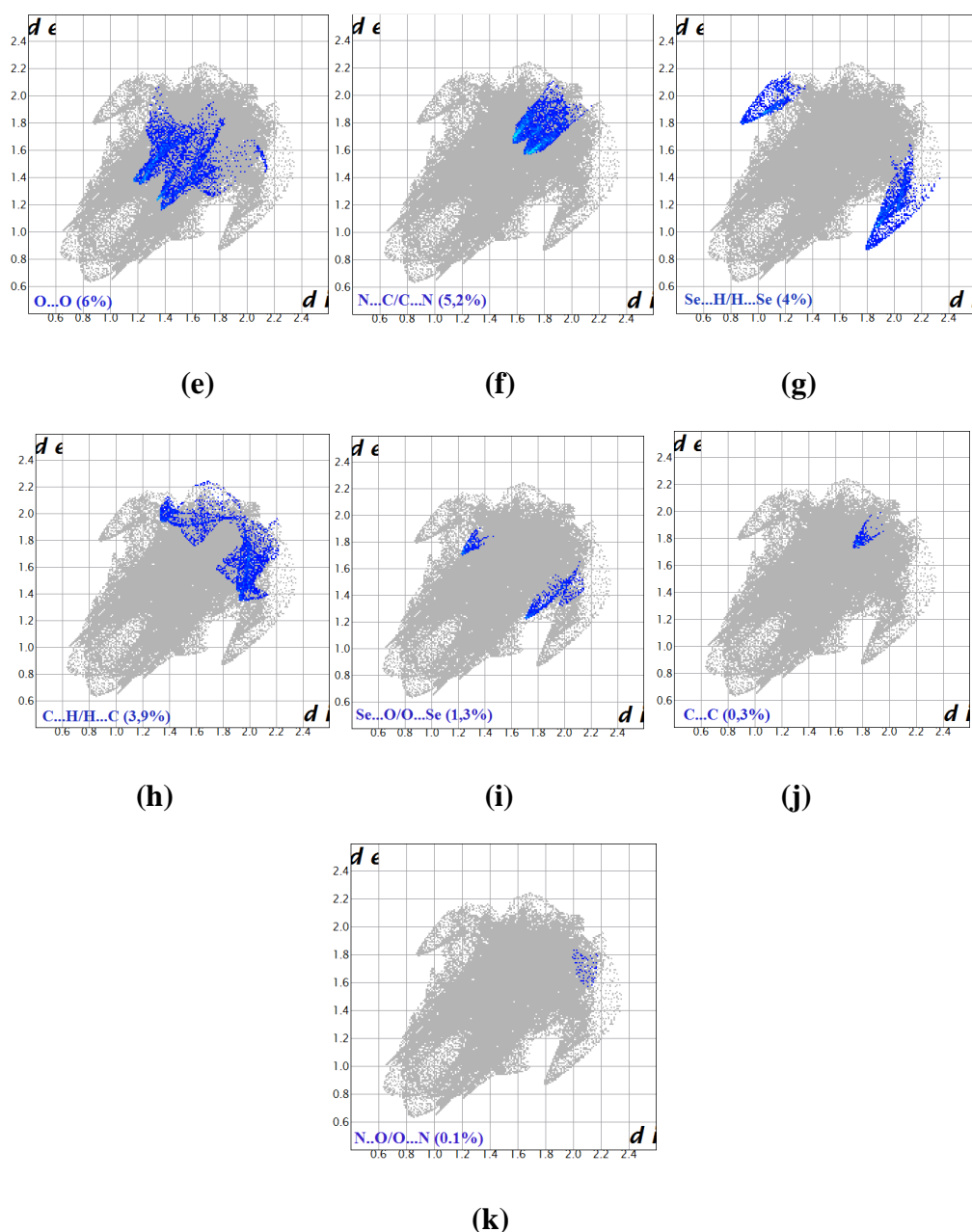


Figure 17. Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la SH entourant le composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.

IX. 1. Analyse de la *surface de Hirshfeld* autour de l'anion hydrogène sélénite.

Afin d'évaluer et de comparer la nature des interactions entre les différentes entités du réseau cristallin, des surfaces 3D de Hirshfeld et des cartes 2D « empreintes digitales » ont été préparées.

La représentation d_e de la SH construite autour de l'anion a mis en évidence plusieurs taches orange et jaune qui peuvent être attribuée à des contacts de type O...H, H...H, Se..H

et N...H issue de l'anion désordonné se trouvant à l'intérieur de la surface et des anions, cations et molécules d'eau se trouvant à son extérieur (Figure 18).

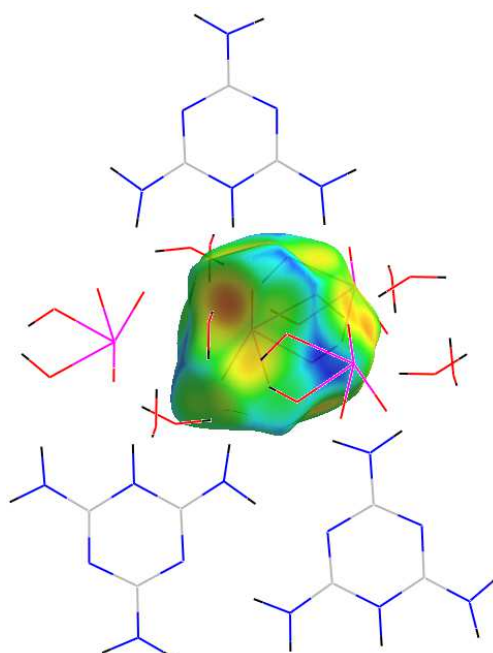
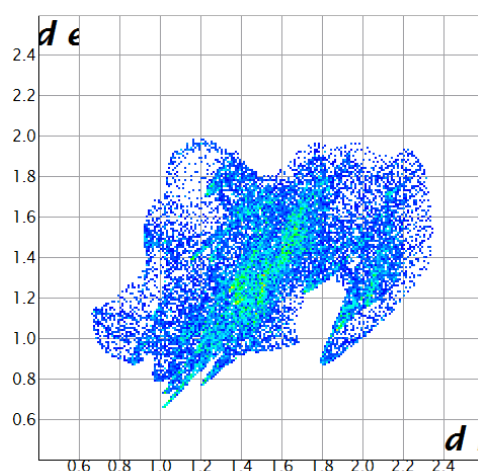


Figure 18 La *surface de Hirshfeld* autour de l'anion désordonné H_2SeO_3 colorée selon d_e .

La (Figure 19.a) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la *surface de Hirshfeld* qui englobe l'anion désordonné du composé $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$.

La majorité des interactions intermoléculaires sont de type O...H/H...O avec une contribution de 57,4%, ces contacts illustrent la relation existante entre les atomes d'oxygène situés à l'extérieur de la *surface de Hirshfeld* et les atomes d'hydrogène logés à son intérieur. Quant aux contacts de type H...H et Se...H/H...Se ils participent avec des pourcentages égaux de 10,9%.



(a)

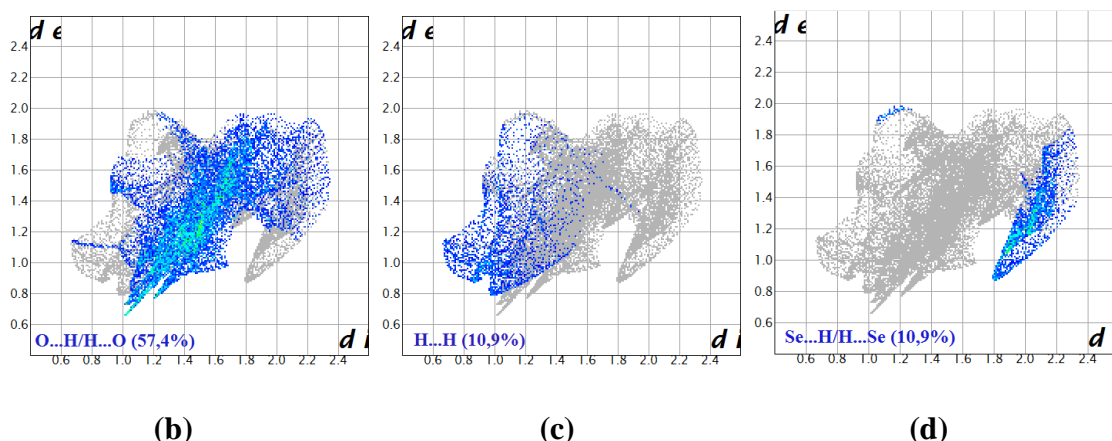


Figure 19. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la *SH* entourant l'anion hydrogène sélénite désordonné.

- (a) La totalité des contacts
- (b) O...H/H...O
- (c) H...H
- (d) Se...H/H...Se

IX. 2. Analyse de la surface de Hirshfeld autour du cation mélaminium.

La *SH* établie à partir de la fonction d_e autour des cations désordonnés montre la présence de plusieurs 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 plusieurs taches jaunes et oranges situées sur la surface de la représentation d_e qui sont issues de la proximité des différents atomes d'hydrogène délimitant la *SH* qui entoure le cation, en générant ainsi des contacts H...H de type cation-cation, cation-anion et cation-molécule d'eau dont la contribution est la plus dominante par rapport aux autres contacts, elle est de 29,2%..

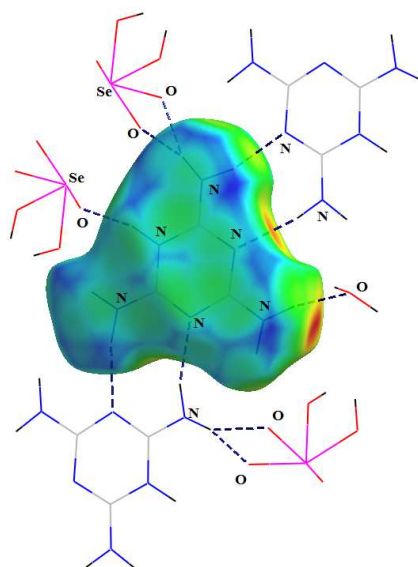


Figure 20. Construction du mode d_e de la *SH* autour du cation mélaminium.

La (Figure 21) illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale de *Hirshfeld*. La majorité des contacts sont de type O...H/H...O avec un pourcentage de 29,2%, suivis par les contacts N...H/H...N avec une contribution de 26,2% et les contacts O...H/H...H avec une participation de 22,3%

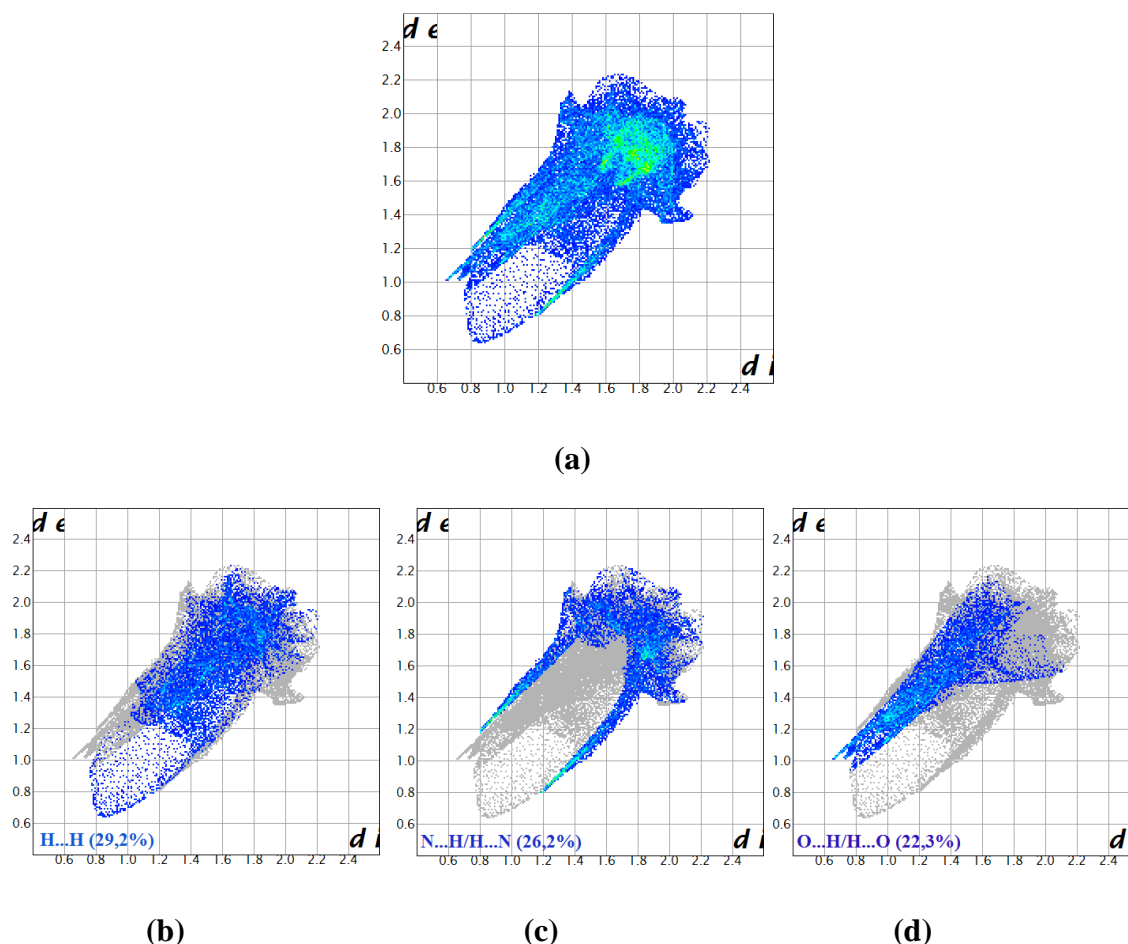


Figure 21. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la *SH* entourant le cation mélaminium

(a) La totalité des contacts

(b) H...H

(c) N...H/H...N

(d) O...H/H...O

IX. 3. Analyse de la surface de *Hirshfeld* autour de la molécule d'eau désordonnée.

La représentation du mode d_i de la *SH* autour de la molécule d'eau désordonnée est illustrée dans la (Figure 22). Dans cette figure, on note la présence de différentes taches jaune et orange issues des contacts établis entre la molécule d'eau de l'intérieur de la surface et les anions et cations situés à l'extérieur.

Le graphique **a** (Figure 23) présente la totalité des contacts contribuant à la *SH* entourant la molécule d'eau, les deux autres graphiques illustrent la participation des contacts de type

H...H avec une contribution dominante de 58,1% suivie des contacts de type O...H/H...O avec un apport de 32,7%.

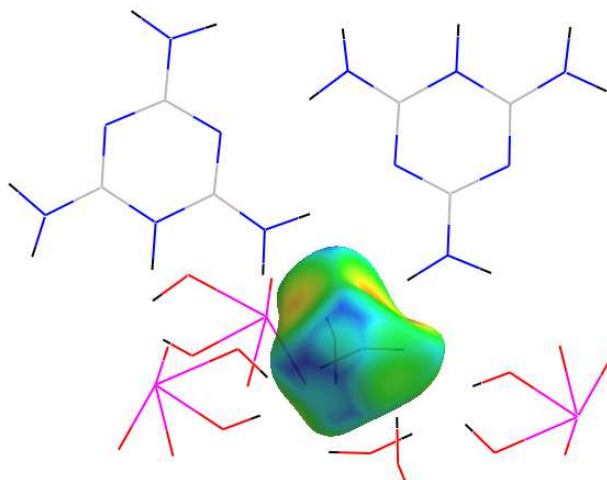


Figure 22. Construction du mode d_e de la SH autour de la molécule d'eau désordonnée.

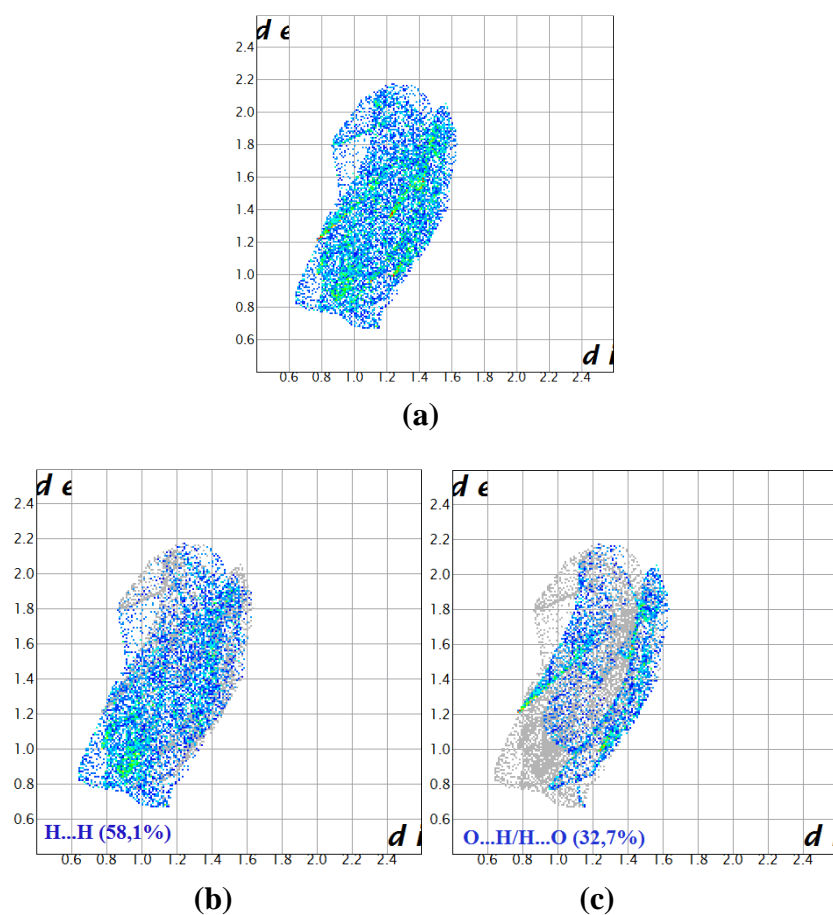


Figure 23. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant la molécule d'eau

(a) La totalité des contacts

(b) H...H,

(c) O...H/H...O

X. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse d'un nouveau composé semi-organique à base de l'amine « la mélamine » le $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$. Ce matériau nouveau a été caractérisé par diffraction des rayons X.

En résolvant la structure cristalline du $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ 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 $P2_1/a$ du système monoclinique, et présente un arrangement moléculaire défini par des couches cationiques et des couches anioniques qui se développent parallèlement au plan (**ac**) et se succèdent suivant la direction [010].

L'unité asymétrique du $[(\text{Mel})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ est constituée d'un cation organique mélaminium, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6)^+$ monoprotoné non désordonné, d'un anion minéral hydrogène sélénite $(\text{HSeO}_3)^-$ et d'une molécule d'eau désordonnés.

Une analyse plus détaillée des différentes interactions intermoléculaires a été effectuée en dessinant des *surfaces de Hirshfeld* autour du composé ainsi qu'autour des différentes entités qui le constituent, a mis en évidence le caractère majoritaire des contacts O...H/H...O qui représentent 34,8% de la totalité des contacts intermoléculaires suivis des contacts H...H et N...H/H...N avec une contribution de 26,5% et 14,7%, respectivement.

XI. Références.

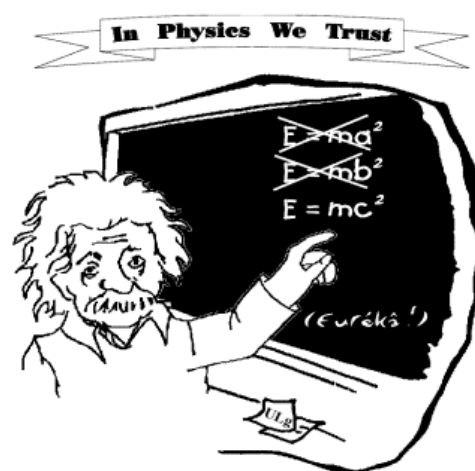
- [1] Pesticide residues in food - 2006. Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and WHO the Core Assessment Group. *FAO Plant Production and Protection Paper*, 187, 2006.
- [2] Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380-388.
- [3] Thomas. R., Pal. S., Datta. A., Marchewka. M.K., Ratajczak. H., Pati. S.K., Kulkarni. G.U. (2008). *J.Chem.Sci.(Bangalore,India)*. **120**, 613-620.
- [4] Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, o211-o214.
- [5] Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2006). *Acta Cryst.* **C62**, o372.
- [6] Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2006). *Acta Cryst.* **C62**, o372.
- [7] Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o112-o114.
- [8] Zhang. Jian., Kang. Yao., Hang Wen. Yi, Ji Li. Zhao., Yan Qin. Ye., Yao. Yuan-Gen (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o462 -o463.
- [9] Zhang. Xiu-Lian., Chen. Xiao-Ming., Ng. S.W. (2005). *Acta Cryst.* **E61** , o156-o157.
- [10] Perpetuo. G.J., Janczak. J. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o287-o289.
- [11] Perpetuo. G.J., Ribeiro. M.A., Janczak. J. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o1818-o1820.
- [12] Tanbug. R., Kirschbaum. K., Pinkerton. A.A. (1999). *J.Chem.Cryst.* **29**, 45-55.
- [13] Tanbug. R., Kirschbaum. K., Pinkerton. A.A. (1999). *J.Chem.Cryst.* **29**, 45-55.
- [14] Jing. Haipeng., Strobele. M., Weisser. M., Meyer. H.-J. (2003). *Z.Anorg.Allg.Chem.* **629**, 368–370.
- [15] Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o339-o341.
- [16] Li. Xin-Hua., Yang. Sai-Zhen., Xiang. Wei-Dong., Shi. Qian. (2007). *Struct.Chem.* **18**, 661-666.
- [17] Brodski. V., Peschar. R., Schenk. H., Brinkmann. A., Eck. E.R.H.van., Kentgens. A.P.M., Coussens. B., Braam. A. (2004). *J. Phys. Chem. B.* 108 (39), 15069–15076.
- [18] Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 1431-1433.

- [19] Heine. A., Gloe. K., Doert. T., Gloe. K. (2008). *Z.Anorg.Allg.Chem.* **634**, 452–456.
- [20] Brodski. V., Peschar. R., Schenk. H., Brinkmann. A., Eck. E.R.H.van., Kentgens. A.P.M. (2008). *J.Phys.Chem. C*. **112** (32), 12515–12523.
- [21] Brodski. V., Peschar. R., Schenk. H., Brinkmann. A., Eck. E.R.H.van., Kentgens. A.P.M. (2005). *J.Phys.Chem. B*. **109** (28), 13529–13537.
- [22] Gobel. M., Klapotke. T.M. (2007). *Z.Anorg.Allg.Chem.* **633**, 1006–1017.
- [23] Lakshmi. K.U., Thamocharan. S., Ramamurthi. K., Varghese. B. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, o455-o457.
- [24] Zhao. Min-Min., Shi. Ping-Ping. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o1415.
- [25] Zhao. Min-Min., Shi. Ping-Ping. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o1463.
- [26] Gordon. L.E., Harrison. W.T.A., (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o195-o197.
- [27] Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, o349-o352.
- [28] Su. Hong., Lv. Yao-Kang., Feng. Yun-Long. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o933.
- [29] Scoconi. M., Polo. E., Pradella. F., Bertolasi. V., Carassiti. V., Goberti. P. (1992). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1127-1132.
- [30] Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 123-125 .
- [31] Marchewka. M.K., Janczak. J., Debrus. S., Baran. J., Ratajczak. H. (2003). **5**, 643–652.
- [32] Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o455-o459.
- [33] Ridder. D.J.A.D., Goubitz. K., Brodski. V., Peschar. R., Schenk. H. (2004). *Helv.Chim.Acta.* **87**, 1894 –1905.
- [34] Martin. A., Pinkerton. A.A. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 2174-2177.
- [35] Janczak. J., Perpetuo. G.J. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 1120-1122.
- [36] Wang. Yi., Wei. Bei., Wang. Qiguang. (1990). *J.Crystallogr.Spectrosc.Res.* **20**, 70-84.
- [37] Zerkowski. J.A., Seto. C.T., Wierda. D.A., Whitesides. G.M. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9025–9026.

- [38] Hughes. E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63** (6), 1737–1752.
- [39] Roy. A., Choudhury. A., Rao. C.N.R. (2002). *J.Mol.Struct.* **613**, 61–66.
- [40] Karle. I., Gilardi. R.D., Rao. C.C., Muraleedharan. K.M., Ranganathan. S. (2003). *J.Chem.Cryst.* **33**, 727-749.
- [41] Ranganathan. A., Pedireddi. V.R., Rao. C. N. R. (1999). *J.Am.Chem.Soc.* **121**, 1752–1753.
- [42] Ranganathan. A., Pedireddi. V.R., Rao. C. N. R. (1999). *J.Am.Chem.Soc.* **121**, 1752–1753.
- [43] Lange. R.F.M., Beijer. F.H., Sijbesma. R.P., Hooft. R.W.W., Kooijman. H., Spek. A.L., Kroon. J., Meijer. E.W. (1997). *Angew.Chem.,Int.Ed.* **36**, 969–971.
- [44] Lange. R.F.M., Beijer. F.H., Sijbesma. R.P., Hooft. R.W.W., Kooijman. H., Spek. A.L., Kroon. J., Meijer. E.W. (1997). *Angew.Chem.,Int.Ed.* **36**, 969–971.
- [45] Sanyal. R.M., Roy. A.K., Ghosh. S.K. (1973). *Technology (Sindri,India)*. **10**, 103.
- [46] Ishii. A., Kishi. S., Maeda. K., Ichikawa. H., Mizuoka. K., Ikeda. Y, Hasegawa. M. (2005). Private Communication.
- [47] Thomas. R., Kulkarni. G.U. (2007). *Beilstein J.Org.Chem.* **3**, 17.
- [48] Altomare .A., Cascarano. G., Giacovazzo. C., & Guagliardi. A. (1993). *J. Appl. Crystallogr.* SIR92, A program for crystal structure solution, **26**, 343-350.
- [49] Sheldrick. G. M. (2008). *ActaCryst.* **A64**, 112–122.
- [50] Farrugia. L. J. (1999). *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 837-838.
- [51] Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565–566.
- [52] Wolff. S.K., Grimwood, D.J., McKinnon. J.J., Turner. M.J., Jayatilaka. D., Spackman. M.A. (2012). CrystalExplorer (Version 3.0), University of Western Australia.

PARTIE C.

Etude structurale d'un nouveau composé organosélénié à base de base azotée



*« Imagination is more important than knowledge »
A. Einstein (1879-1955)*

CHAPITRE 1.

Etude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé :

Cytosinium hydrogène sélénite.

Cytosinium hydrogène sélénite (100K)

I. Introduction

Parmi les centaines de molécules à propriétés basiques contenant de l'azote que l'on rencontre chez les êtres vivants, cinq jouent un rôle déterminant dans la structure des acides nucléiques (ADN et ARN), support du message héréditaire, et se trouvent ainsi impliquées dans ses altérations rencontrées au cours de certaines maladies (cancers). Elles sont aussi la cible de médicaments anticancéreux qui agissent sur leur synthèse et bloquent la multiplication anarchique des cellules.

Les bases azotées, dites nucléobases, qui entrent dans la constitution des nucléotides, sont des bases organiques complexes dérivant de deux noyaux fondamentaux, la pyrimidine et la purine. Le plus simple de ces deux noyaux est la pyrimidine, qui comporte deux atomes d'azote et quatre atomes de carbone, le tout formant un hétérocycle de six atomes. Le noyau de la purine est un hétérocycle comportant en tout neuf atomes : cinq (05) carbone et quatre (04) azote. Les nucléobases puriques sont l'**adénine** (A) et la **guanine** (G), les nucléobases pyrimidiques sont **la cytosine** (C), l'**uracile** (U) (dans l'ARN) et la **thymine** (T) (dans l'ADN) (Figure 1)

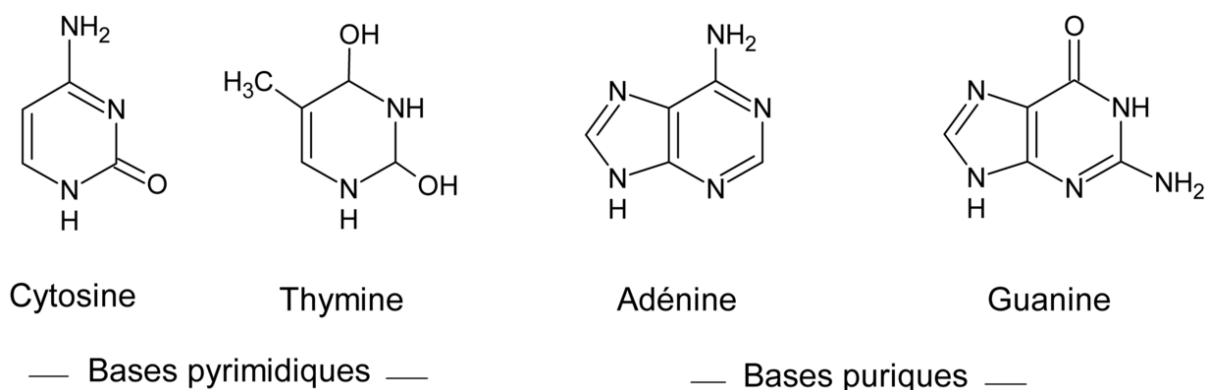


Figure 1. Bases pyrimidiques et puriques.

L'ADN comprend quatre de ces bases azotées, dont l'enchaînement définit le code génétique. L'adénine (A) et la guanine (G) constituent les bases puriques et la thymine (T) et la cytosine (C) constituent les bases pyrimidiques.

La transmission des caractères héréditaires d'une génération à une autre repose sur la transmission de cette molécule unique, présente dans toutes les formes du règne vivant, l'acide désoxyribonucléique (ADN).

La structure en double hélice de l'ADN est élucidée par Watson et Crick en 1953 [1] sur un diagramme de diffraction des rayons X (Figure 2) où on remarque une croix centrale due à la structure hélicoïdale et les traits épais externes viennent de l'empilement régulier des bases.

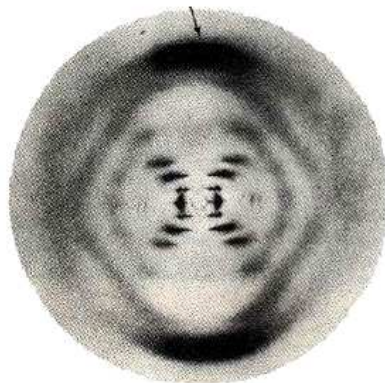


Figure 2. Cliché historique de l'ADN par Watson et Crick.

C'est en élaborant successivement plusieurs modèles moléculaires que Watson et Crick réussissent à proposer une structure qui satisfasse à l'ensemble des données cristallographiques et biochimiques alors disponibles. Cette structure est aujourd'hui connue de tous, elle est devenue l'emblème de la biologie moléculaire : deux brins constitués des groupements phosphates et des sucres forment une double hélice où les orientations de chacun des brins sont opposées. Sur les sucres de chacun des deux brins sont liées les bases azotées, chaque base d'un brin étant maintenue en vis-à-vis d'une base de l'autre brin par des liaisons hydrogène. Une cytosine fait toujours face à une guanine, et une adénine à une thymine. Les deux brins d'une molécule d'ADN sont dits complémentaires (Figure 3).

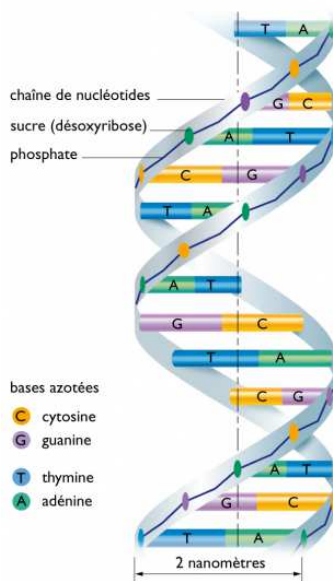


Figure 3. Chaîne en double hélice de l'ADN.

¹ Watson, J. D. & Crick, F. H. C. (1953). *Nature (London)*. **171**, 737-738.

Crick, Watson, et Wilkins reçurent en 1962 le prix Nobel pour ces travaux, qui ont été qualifiés par Peter Medawar de "la plus grande réussite scientifique siècle". Rosaline Franklin n'a pas été associée à ce prix et la maladie l'avait prématurément emportée. Pour cette formidable découverte, Francis Crick, James Watson et Maurice Wilkins partagent en 1962 les honneurs du Prix Nobel de médecine et sans Rosaline, qui de l'avis de ses contemporains a fait l'essentiel de ce travail.

Cette molécule universelle contient, sous forme d'un code appelé code génétique, toutes les informations nécessaires à la vie et les caractéristiques de chaque individu. Ce code est défini par l'agencement des quatre bases azotées A-T et C-G.

La restriction stérique découle du fait que les liaisons glycosidiques des deux chaînes sont distantes de 10,4 Å d'où :

- une paire de base purine-pyrimidine se loge parfaitement dans cet espace
- une paire de base purine-purine (trop grande) ou pyrimidine- pyrimidine (trop courte) ne peut se loger.

La restriction des liaisons hydrogènes repose sur le fait que :

- L'adénine ne peut s'apparier avec une cytosine du fait de la position des liaisons hydrogènes
- de même la guanine ne peut s'apparier à la thymine
- L'adénine forme deux liaisons hydrogène avec la thymine alors que la guanine en forme 3 avec la cytosine (Figure 4).

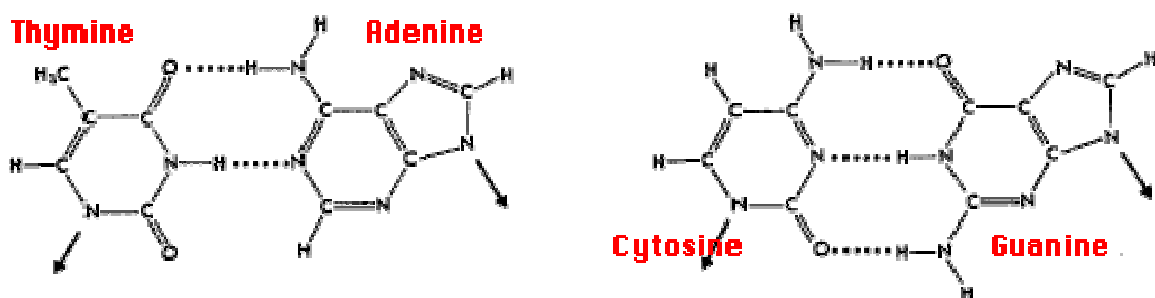


Figure 4. Couples de bases azotés dans la structure de l'ADN.

L'association d'une base et un sucre forme un nucléoside, le sucre étant le ribose dans l'ARN et le désoxyribose dans l'ADN, l'association d'un nucléoside avec un acide phosphorique forme un nucléotide (Figure 5).

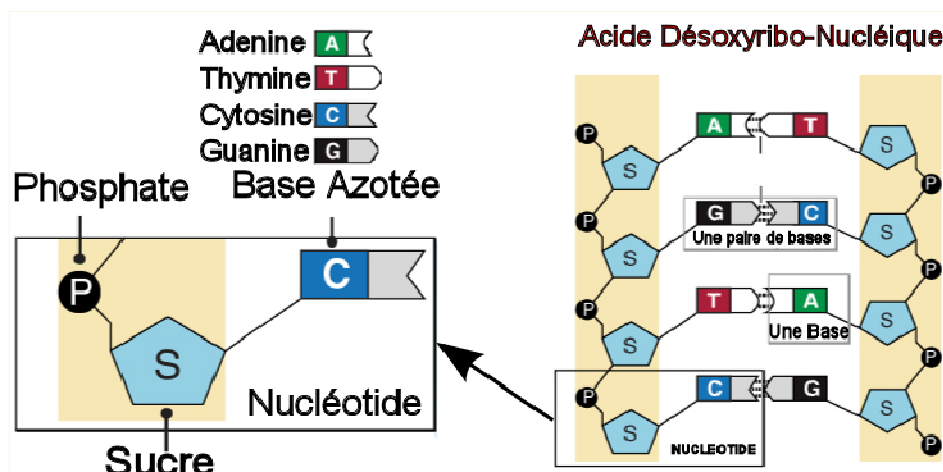


Figure 5. Représentation d'un nucléotide.

La cytosine ou 6-aminopyrimidine-2-one, est une base azotée, principal constituant de l'ADN. Elle est toujours appariée avec la guanine par des liaisons hydrogène, contribuant ainsi à l'élaboration de la double hélice de l'ADN. Dans le but d'étudier la réactivité de cette base et les modèles de liaisons hydrogène qu'elle établit avec son environnement, nous avons préparé un nouveau composé hybride semi-organique à base de cette base azotée et de l'acide sélénieux (H_2SeO_3) que nous présentons dans ce chapitre.

II. Etude bibliographique.

De nombreuses études sur les acides nucléiques et plus précisément sur les bases azotées ont été effectuées depuis la découverte de la structure hélicoïdale de l'acide désoxyribonucléique (ADN) en 1953 par Francis H.C. Crick et James D. Watson. Cependant, bien que ces composés suscitent l'intérêt de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, peu de résultats ont été obtenus jusqu'à présent sur les composés hybrides à base de cytosine à l'état cristallin.

Avant de présenter le nouveau composé hybride obtenu, nous allons tout d'abord rappeler tout ce qui a été étudié sur les composés hybrides à base de cytosine. Dans les recherches bibliographiques que nous avons effectués sur la CSD, seulement 12 composés semi-organiques à base de cytosine ont été étudiés. Nous présentons dans ce qui suit une étude sur les liaisons hydrogène qui maintiennent la connexion entre les bases cytosinium de ces composés.

Tableau 1. Composés hybrides à base de cytosine présents dans la CSD.

| Composé | Groupe d'espace |
|--|--------------------|
| Cytosinium cytosine tétrafluoroborate [2] | P-1 |
| Cytosinium hydrogène sulfate [3] | Cc |
| Cytosinium perchlorate [4] | Pca2 ₁ |
| Cytosinium hydrochloride [5] | P2 ₁ /n |
| Cytosine monohydrate [6] | P2 ₁ /c |
| Cytosine calcium chloride hydrate [7] | P2 ₁ /c |
| Cytosinium dihydrogenmonophosphate [8] | P2 ₁ /a |
| Cytosinium nitrate [9] | P-1 |
| Cytosinium–hydrogen maleate–cytosine (1/1/1) [10] | C2/c |
| Cytosinium hydrogène maléate [11] | P-1 |
| Hydrogen bonding in cytosinium dihydrogen phosphate [12] | P1 |
| Cytosinium hydrogen oxalate monohydrate [13] | P2 ₁ /c |

Une recherche bibliographique sur tous les composés hybrides ayant comme matrice organique la cytosine, nous a révélé que cette dernière est toujours monoprotinée au niveau de l'atome d'azote N(2).

Nous avons donc classé les composés à base de cytosine en deux catégories : monoprotiné à N2, non protoné et des structures qui contiennent à la fois une base cytosinium non protonée et une autre protonée. Ces molécules s'associent entre elles par l'intermédiaire de plusieurs types d'interconnexions.

² Armentano. D., De Munno. G., Rossi. R. (2006). *New J. Chem.* **30**, 13-17.

³ Bensegueni. M.A., Cherouana. A., Bendjeddou. L., Lecomte. C., Dahaoui. S. (2009). *Acta Cryst.* **C65**, o607-o611.

⁴ Bensegueni. M.A., Cherouana. A., Bendjeddou. L., Lecomte. C., Dahaoui. S. (2009). *Acta Cryst.* **C65**, o607-o611

⁵ Mandel. N.S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1079-1082.

⁶ Jeffrey. G.A. and Kinoshita. Y. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 20-28.

⁷ Ogawa. K., Kumihashi. M., Tomita. K.-I., Shirotake. . (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1793-1797.

⁸ Bagieu-Beucher M.(1990). *Acta Cryst.* **C46**, 238-240.

⁹ Cherouana. A., Bouchouit. K., Bendjeddou. L. Benali-Cherif. N. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o983-o985

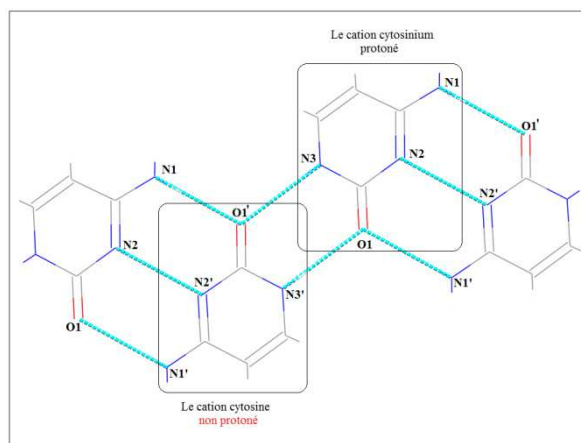
¹⁰ Benali-Cherif. N., Falek. W. and Direm. A. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o3058-o3059.

¹¹ Balasubramanian. T., Muthiah. P.T., Robinson. W.T. (1996). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **E65**, o3058-o3059.

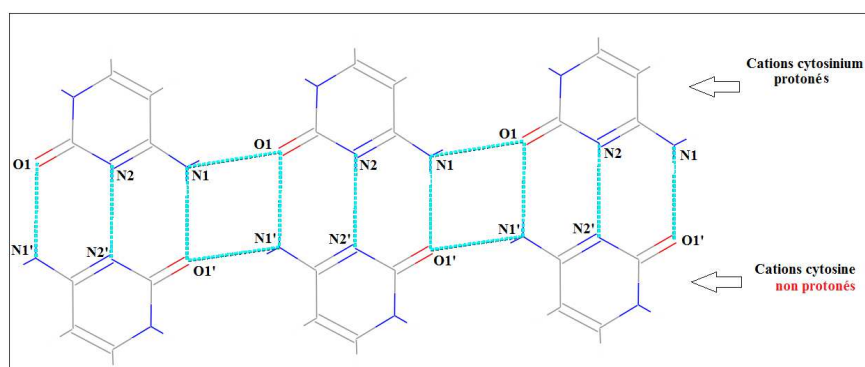
¹² Messai. A., Benali-Cherif. N., Jeanneau. E. and Luneau. D. (2009). *Acta Cryst.* **69**, 2919.

¹³ Bouchouit. K., Benali-Cherif. N., Dahaoui. S., Bendeif. E.-E. and Lecomte. C. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o2755-o2757.

- Dans les deux cas où la structure contient à la fois deux cations de la base cytosine ; une protonée et l'autre non protonée les cations cytosinium sont connectés entre eux via deux types de liaisons hydrogènes (Figure 6).
 - 1) N...O
 - 2) N...N



Cytosinium cytosine tétrafluoroborate

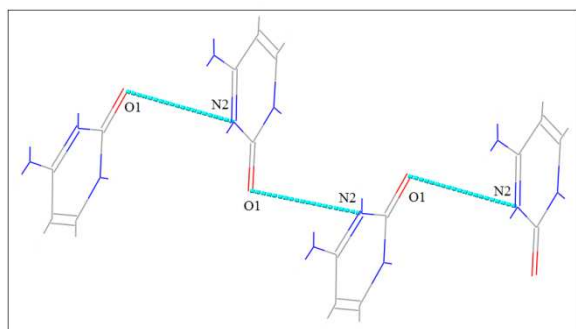


Cytosinium-hydrogène maléate-cytosine

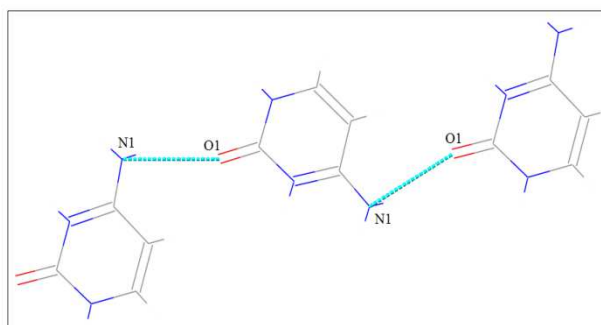
Figure 6. Les liaisons hydrogène inter cytosinium dans le cas non et monoprotiné à la fois.

- Dans le cas de la cytosine monoprotinée en N2, les cations cytosinium sont connectés entre eux via deux types de liaisons hydrogène, sauf pour le composé Cytosinium hydrogène oxalate monohydrate où on ne note aucune interaction entre les cations cytosinium.
 - 1) N2...O1.
 - 2) N1...O1.
 - 3) $R_2^2(10)$ O1...N3.
 - 4) C4—H6...O1 et C3-H5...O1.

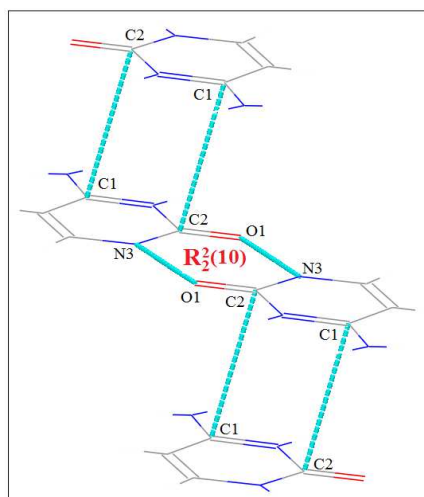
5) Et des interactions inter couches cationiques de type C...C.



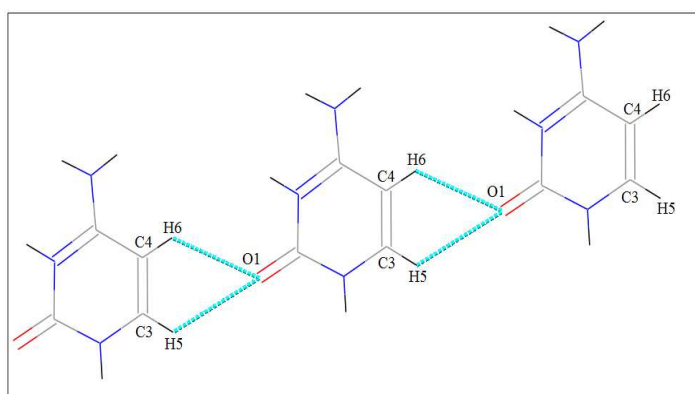
Cytosinium hydrogène sulfate



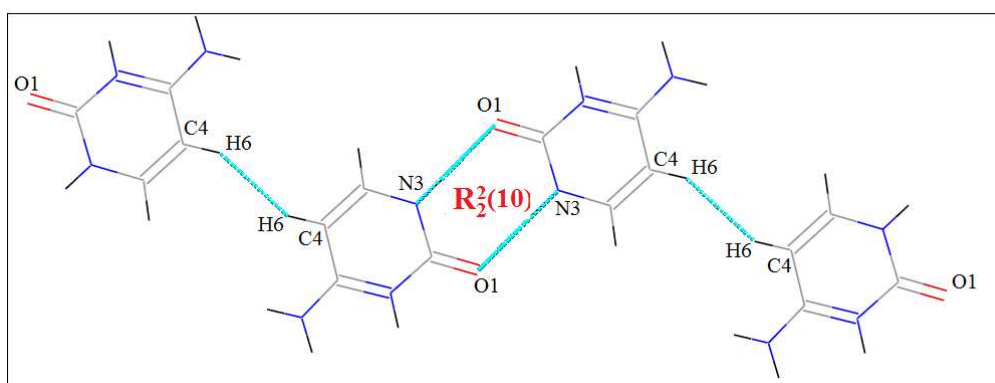
Cytosinium perchlorate



Cytosinium hydrochloride



Cytosinium nitrate



Cytosinium hydrogène maléate

Figure 7. Liaisons hydrogène inter cytosinium dans le cas monoproté.

- Dans les deux cas qui présentent des structures avec une base cytosine non protonée; dans le premier cas « Cytosine calcium chloride hydrate», on ne note aucune interaction entre les bases non protonées de cytosine, et dans le second cas « Cytosine monohydrate», deux types de liaisons hydrogènes assurent la connexion entre les cations cytosinium ;
 - 1) N1...O1
 - 2) N2...N3

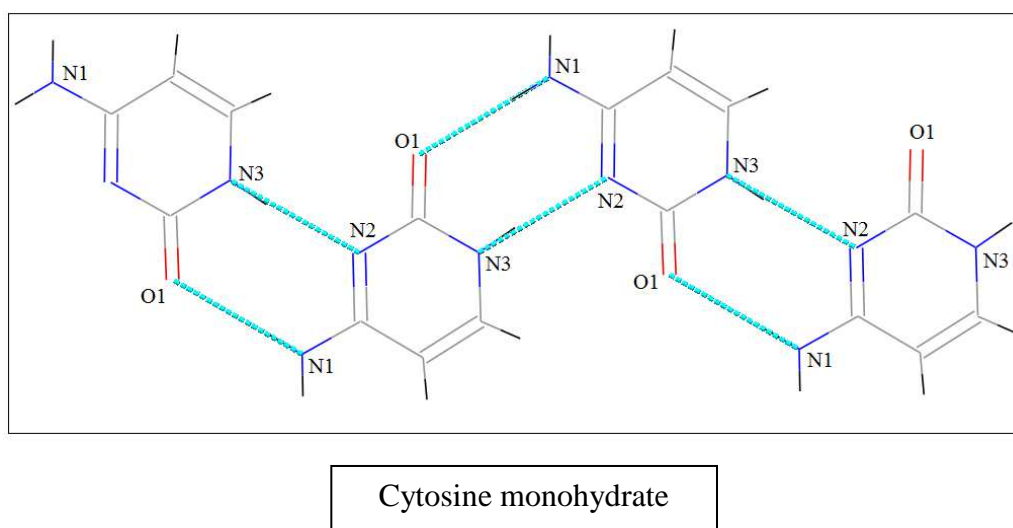


Figure 8. Liaisons hydrogène inter cytosine.

III. Synthèse.

Le composé cytosinium hydrogène sélénite $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$ a été synthétisé en ajoutant des quantités stoechiométriques d'acide sélénieux à une solution aqueuse de cytosine. La réaction est maintenue sous agitation à une température de 30° et à pH contrôlé durant quinze minutes. Les monocristaux de taille appréciable et de couleur transparente sont apparus après une semaine d'évaporation de la solution à température ambiante.

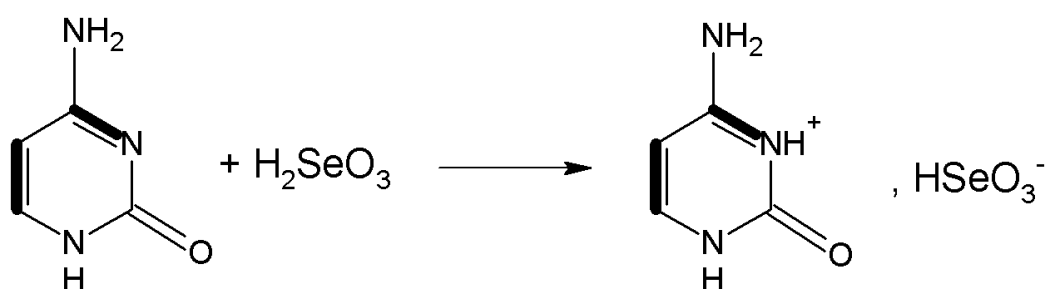


Schéma 1. Réaction de protonation du composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$.

IV. Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.

L'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal de couleur transparent et de dimension (0.20 × 0.15 × 0.10 mm) ont été réalisés sur un diffractomètre 4 cercles haute résolution (SuperNova d'oxford diffraction), en utilisant la radiation K α du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant (tableau 2).

Tableau 2. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻].

| Cytosinium Hydrogène Sélénite | |
|---|---|
| Formule chimique | C ₄ H ₆ N ₃ O ⁺ · HSeO ₃ ⁻ |
| Unité asymétrique | C ₄ H ₆ N ₃ O ⁺ · HSeO ₃ ⁻ |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 240,09 |
| Température (K) | 100(2) |
| Longueur d'onde des RX (Mo K α) (Å) | 0,71073 |
| Système cristallin, groupe d'espace | Orthorhombique, Pca2 ₁ |
| Paramètres de maille | a = 7,0051 (3) Å, b = 8,6342 (2) Å, c = 12,7131 (3) Å |
| Volume Å ³ | 768,93 (4) Å ³ |
| Z | 4 |
| Structure non-centrosymétrique, paramètre de Flack | -0,02 (3) |
| Densité calculée (Mg.m ⁻³) | 2.074 |
| Taille du cristal (mm) | 0,20 × 0,15 × 0,10 |
| μ (mm ⁻¹) | 4.86 |
| T _{min} , T _{max} | 0,295, 0,369 |
| F(000) | 472 |
| Sphère d'enregistrement | h = -8 \longrightarrow 8, k = -10 \longrightarrow 10, l = -14 \longrightarrow 15 |
| Réflexions collectées | 4568 |
| Paramètres affinés | 125 |
| Réflexions indépendantes (I > 2 σ (I)) | 1494 [R (int)= 0,067] |
| Méthode d'affinement | Full-matrix least squares on F ² |
| Pics résiduels | 0,46 e Å ⁻³ and -0,49 e Å ⁻³ |

La structure a été déterminée par méthodes directes à l'aide du programme SHELXL97 [14] disponible dans le logiciel WINGX [15]. Les positions des atomes de carbone et d'azote ont été trouvées en premier. L'atome d'hydrogène de l'anion hydrogène sélénite a été localisé à partir des cartes de Fourier différences, les autres atomes d'hydrogène ont été positionnés par calcul géométrique.

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97, en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène. Les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été définis isotropes. Cet affinement a conduit à de bons facteurs de reliabilités (tableau 2). A ce stade d'affinement une dernière Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\text{max}} = 0,48 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$)

V. Protonation du cation organique.

L'utilisation de l'acide sélénieux laisse prévoir une libération plus ou moins complète des protons ce qui induit par conséquent à une éventuelle protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton à savoir l'atome d'azote N2.

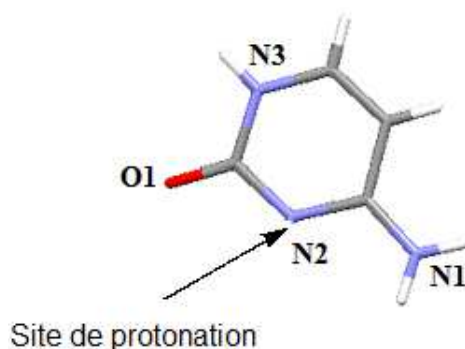


Figure 9. Site courant de protonation de la cytosine.

VI. L'unité asymétrique.

L'unité asymétrique est constituée d'un cation cytosinium et d'un anion hydrogène sélénite (HSeO_3^-) (Figure 10). On ne note aucune interaction intra unité asymétrique entre les parties organique et inorganiques.

¹⁴ Sheldrick. G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

¹⁵ Farrugia. L. J. (1999). *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 837-838.

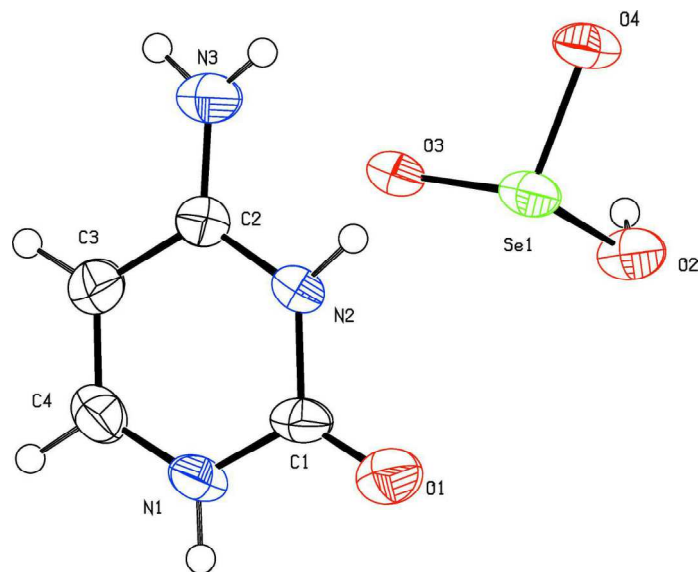


Figure 10. ORTEP [16] de l'unité asymétrique du composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻].

VII. Description de la structure.

L'empilement cristallin de la structure suivant le plan (**ac**) est représenté dans la (Figure 11). On remarque que les ions et les cations s'enchaînent le long de l'axe **c** pour former des plans d'anions et des plans de cations le long de la direction **a**. Les plans s'alternent en zigzag le long de l'axe **c** formant ainsi des chaises se déployant le long de cet axe.

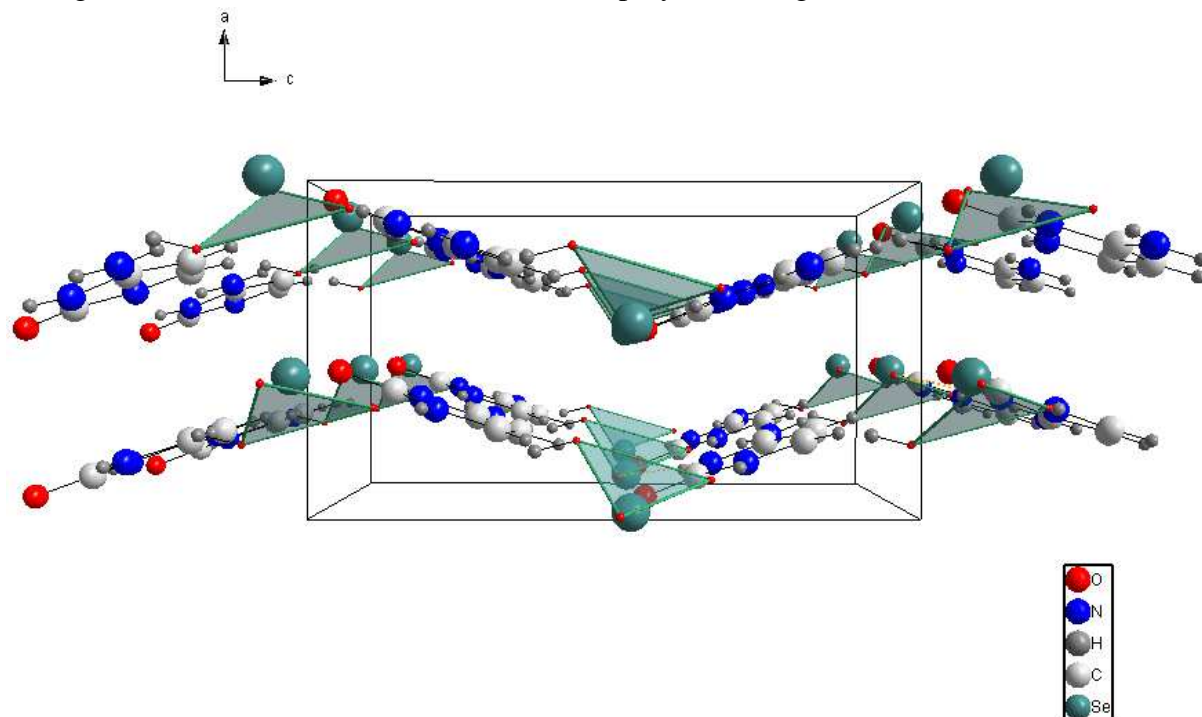


Figure 11. Vue de la structure du composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻] suivant l'axe **b**.

¹⁶ Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565–566.

Chaque chaîne anionique ou cationique résulte de la répétition périodique en forme de zig-zag de dimères cationiques (ou anioniques) suivant le plan (bc).

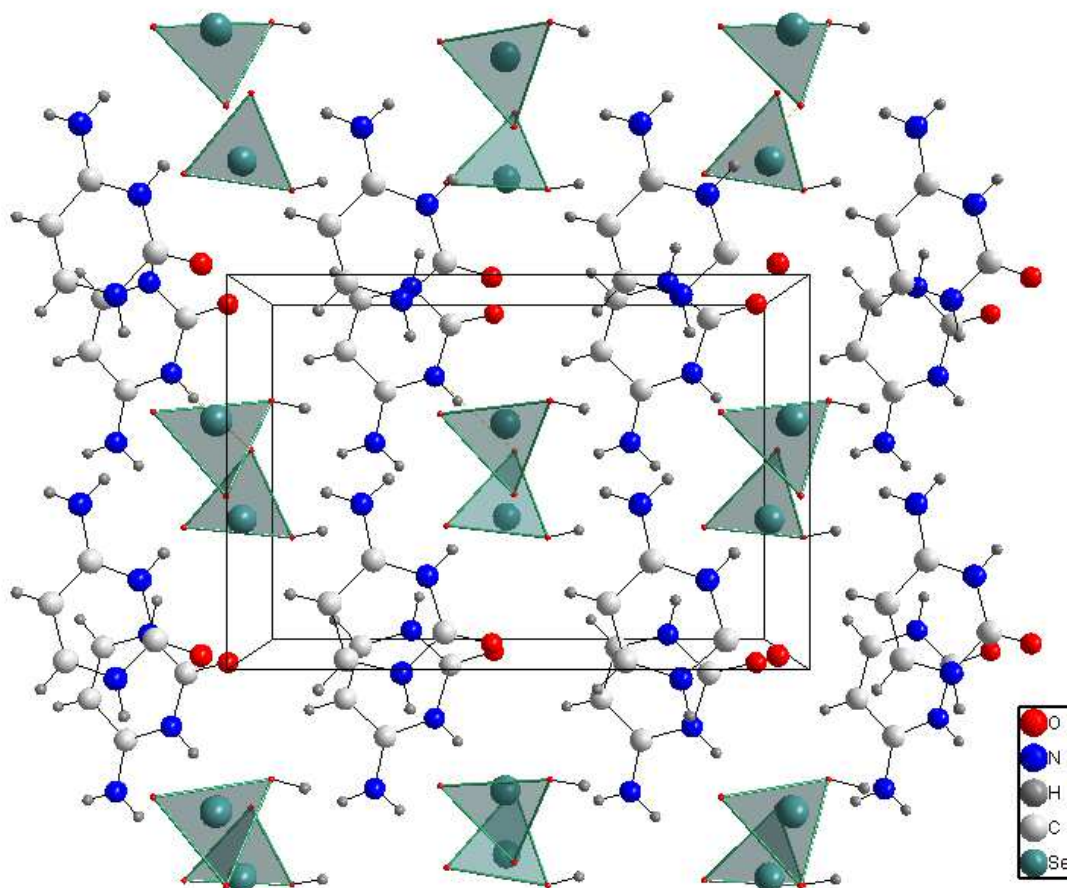


Figure 12. Empilement des anions et des cations dans la structure cristalline du composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻].

VII. a. Entités anioniques.

Dans l'anion du composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻] on révèle une longue distance Se1—O2 de 1,734(5) Å, indiquant la présence d'un O—H caractéristique d'un anion hydrogène sélénite. Cet anion a une géométrie pyramidale à base triangulaire avec trois liaisons Se—O différentes, deux liaisons Se—O courtes [Se1—O3 de 1,637(6) Å et Se1—O4 de 1,683(4) Å] et une liaison Se—OH longue.

Les caractéristiques géométriques des anions inorganiques (HSeO₃)⁻ (Tableau 3) sont typiques et en bon accord avec celles observées dans des composés similaires [17-18].

¹⁷ Takouachet. R., Benali-Cherif. R., Benali-Cherif. N. (2014). *Acta Crystallogr. E* **70** o186.

¹⁸ Takouachet. R., Benali-Cherif. R., Benali-Cherif. N., Bendeif. E.-E. Pillet. S., Schaniel. D. (2016). *Inorganica Chimica Acta*. **446**. 6–12.

Tableau 3. Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le groupement HSeO_3^- .

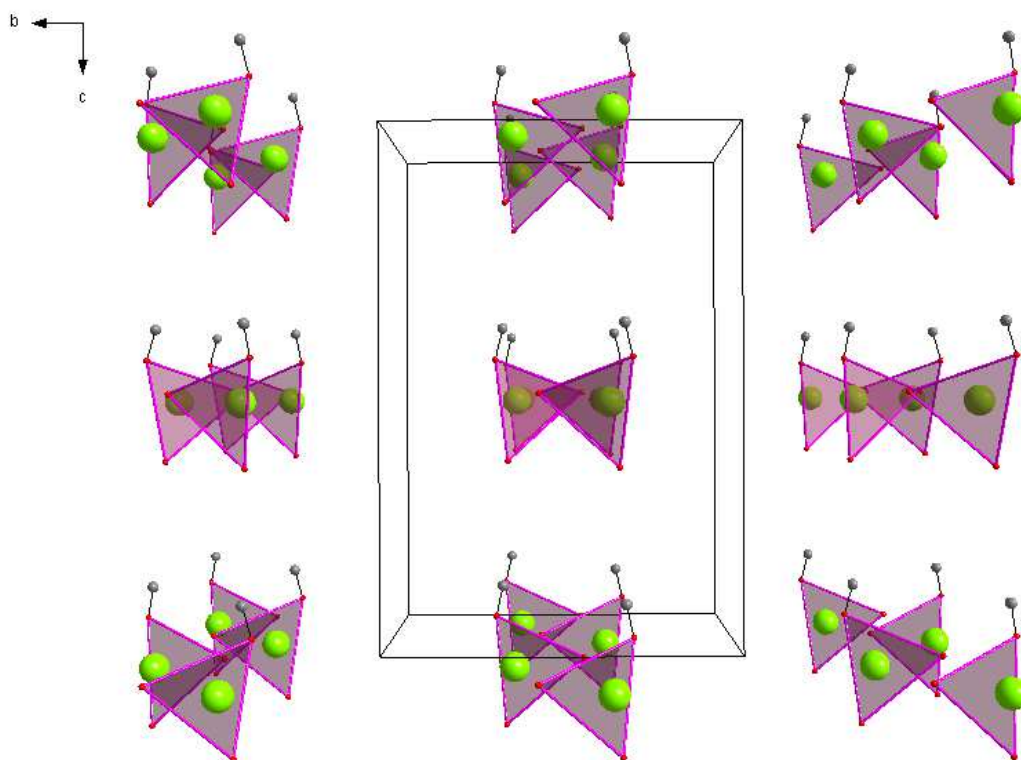
| Se1 | O2 | O3 | O4 |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| O2 | 1,734(5) | 2,653(7) | 2,605(7) |
| O3 | 103,8(4) | 1,637(6) | 2,591(8) |
| O4 | 99,3(3) | 102,6(3) | 1,683(4) |

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

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

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

La projection des anions hydrogènes sélénite le long de l'axe **a** montre qu'ils se rassemblent séparément en dimères inversés par un centre de symétrie en formant des couches qui se superposent parallèlement au plan (**bc**). Ces multicouches sont visualisées dans la (Figure 13) et disposées selon la symétrie du groupe d'espace.


Figure 13. Projection des entités anioniques sur le plan (**bc**).

Les groupements hydrogène sélénite sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène cristallographiquement symétriques de type Se—O...O—Se . Chaque groupement HSeO_3^- est connecté à ses deux voisins par une liaison hydrogène forte de type O...O [$\text{O4...O2} = 2,669(8)$ Å], ils forment ainsi des chaînes infinies de $(\text{HSeO}_3)_n^-$ en zigzag le long de l'axe **a** (Figure 14).

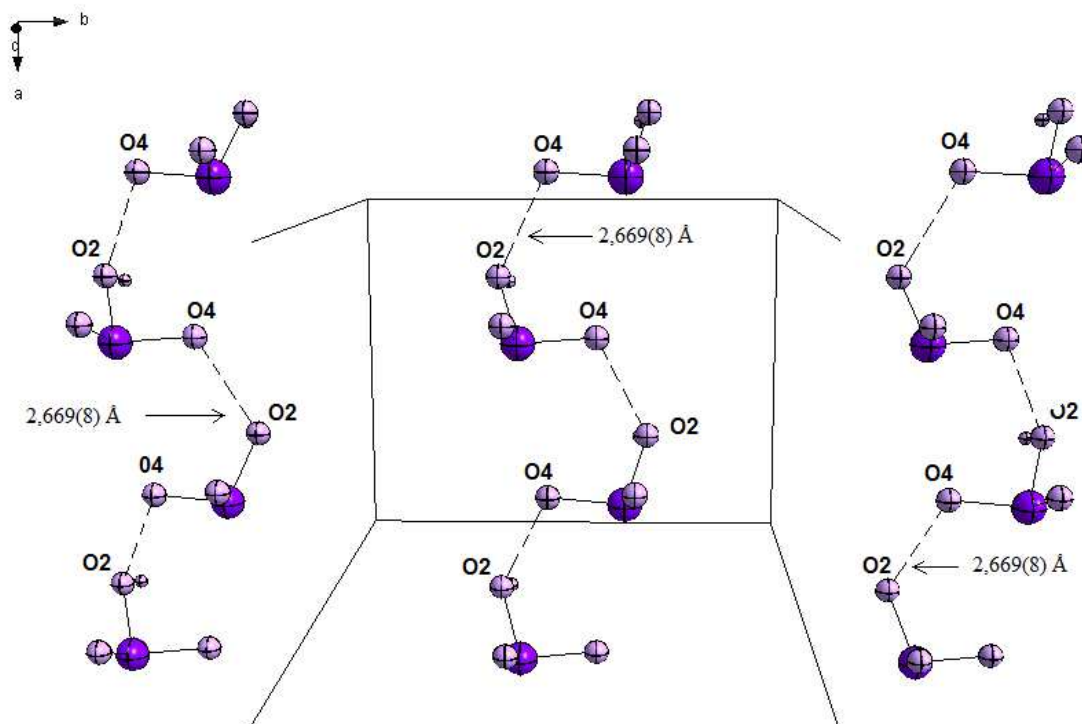


Figure 14. Chaînes infinies $(\text{HSeO}_3)_n^{n-}$ formées par les interactions entre les groupements anioniques.

VII. b. Entités cationiques.

L'utilisation de l'acide sélénieux laisse prévoir une libération des protons, ce qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique.

Comme il a déjà été observé dans les composés contenant un cation identique à celui présent dans notre structure [19-21], la protonation de la cytosine s'effectue sur l'azote N2 du cycle. L'effet de cette protonation est clairement visible sur la géométrie de l'atome N2, en effet on note une augmentation de l'angle C2-N2-C1 par rapport à celui de la cytosine.

Les atomes du cation occupent tous des positions générales et l'angle entre le plan du cycle et le plan formé par le groupement $-\text{NH}_2$ de $3,57(7)^\circ$ renseigne sur la planéité de la molécule.

Les distances interatomiques et les angles de liaison du cation sont comparables à ceux observés dans les structures cristallines des composés contenant un cation cytosinium (Tableau 4).

¹⁹ Cherouana. A., Bouchouit. K., Bendjeddou. L. Benali-Cherif. N. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o983-o985

²⁰ Benali-Cherif. N., Falek. W. and Direm. A. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o3058-o3059.

²¹ Messai. A., Benali-Cherif. N., Jeanneau. E. and Luneau. D. (2009). *Acta Cryst.* **69**, 2919.

Tableau 4. Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) dans le cation cytosinium.

| Longueurs de liaison (Å) | |
|---------------------------------|-----------|
| N3 — C2 | 1,316(8) |
| C2 — N2 | 1,347(9) |
| N2 — C1 | 1,393(9) |
| C1 — N1 | 1,376(9) |
| N1 — C4 | 1,35(1) |
| C4 — C3 | 1,350(9) |
| C3 — C2 | 1,41(1) |
| O1 — C1 | 1,207(9) |
| Angles de liaisons (°) | |
| C4 — N1 — C1 | 123,3(6) |
| C2 — N2 — C1 | 125,0(6) |
| O1 — C1 — N1 | 124,0(6) |
| O1 — C1 — N2 | 122,5(7) |
| N1 — C1 — N2 | 113,4(6) |
| N3 — C2 — N2 | 119,2(7) |
| N3 — C2 — C3 | 122,0(7) |
| N2 — C2 — C3 | 118,8(6) |
| C4 — C3 — C2 | 117,1(7) |
| C3 — C4 — N1 | 122,2(6) |
| C4 — C5 — C6 | 120,29(3) |
| C5 — C6 — C7 | 120,00(3) |
| C2 — C7 — C6 | 120,79(3) |

Les atomes du cation organique possèdent une bonne planéité; leurs déviations par rapport au plan moyen du cycle sont représentées dans le tableau 14. La plus grande valeur de l'écart par rapport au plan moyen est observée pour l'atome O1 (0,0424 (1) Å).

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

$$-0,94465\mathbf{X} - 0,01431\mathbf{Y} - 0,32776\mathbf{Z} = - 6,36853.$$

Tableau 5. Déviations des atomes du cation cytosinium par rapport au plan moyen.

| Atome | d (Å) |
|-------|------------|
| N3 | -0,0100(1) |
| C2 | 0,0130(1) |
| N2 | 0,0011(1) |
| C1 | -0,0173(1) |
| N1 | 0,0138(1) |
| C4 | -0,0043(1) |
| C3 | -0,0134(1) |
| O1 | -0,0424(1) |

L'étude détaillée de l'environnement du cation cytosinium (Figure 15) met en évidence plusieurs contacts exclusivement intermoléculaires de types cations-cations, anions-anions et anions-cations.

Chaque cation cytosinium partage au moyen de ses protons (H1, H2, H3, H33, H4 et H5) huit (08) liaisons par pont hydrogène, deux (02) de type C—H...O [C3—H4...O1 = 2,32(6) Å et C3—H4...O1 = 2,45(6) Å] et six (06) de type N—H...O [N1—H1...O3 = 2,780(7) Å, N2—H2...O4 = 2,799(8) Å et N3—H3...O3 = 2,776(8) Å, N3—H33...O2 = 3,123(8) Å, N3—H33...O4 = 3,187(11) Å, et C4—H5...O2 = 2,32(6) Å], ces interactions se font avec les atomes d'oxygène [O2, O3 et O4] des anions hydrogène sélénites et avec l'atome d'oxygène O1 du cation cytosinium. Ces liaisons hydrogène assurent la connexion entre les cations organiques et les anions minéraux.

Le cation cytosinium étant engagé de tous les côtés dans des liaisons hydrogènes, il est sept fois donneuses et une fois accepteuse et se retrouve de ce fait bien stabilisé. Cet ensemble de liaisons hydrogène confère à ce cation une planéité parfaite (angle de torsion H33 N3 C2 N2 = 180,0(7) Å).

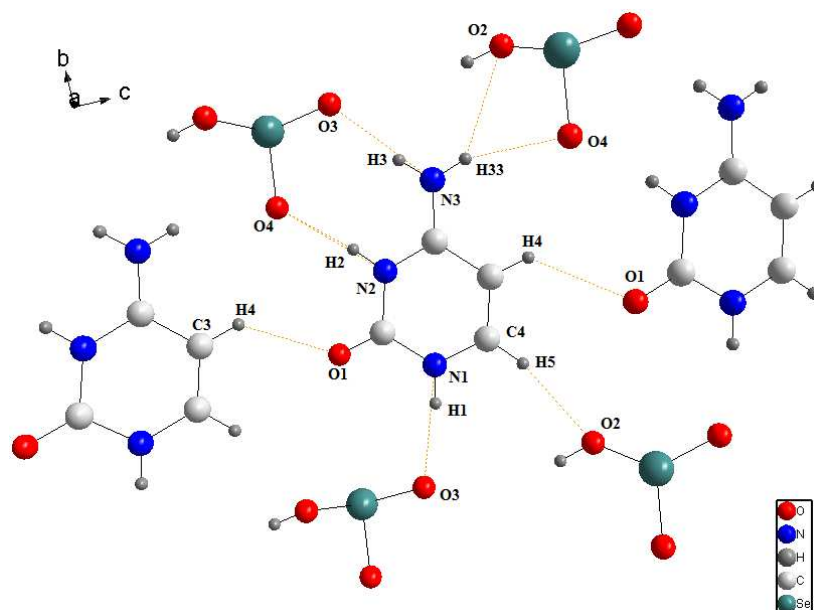


Figure 15. Le réseau de liaisons hydrogène dans le composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$.

Les bases cytosinium s'enfilent parfaitement en zigzag le long de la direction **b** et forment des couches cationiques qui se développent le long de l'axe **a** (Figure 16).

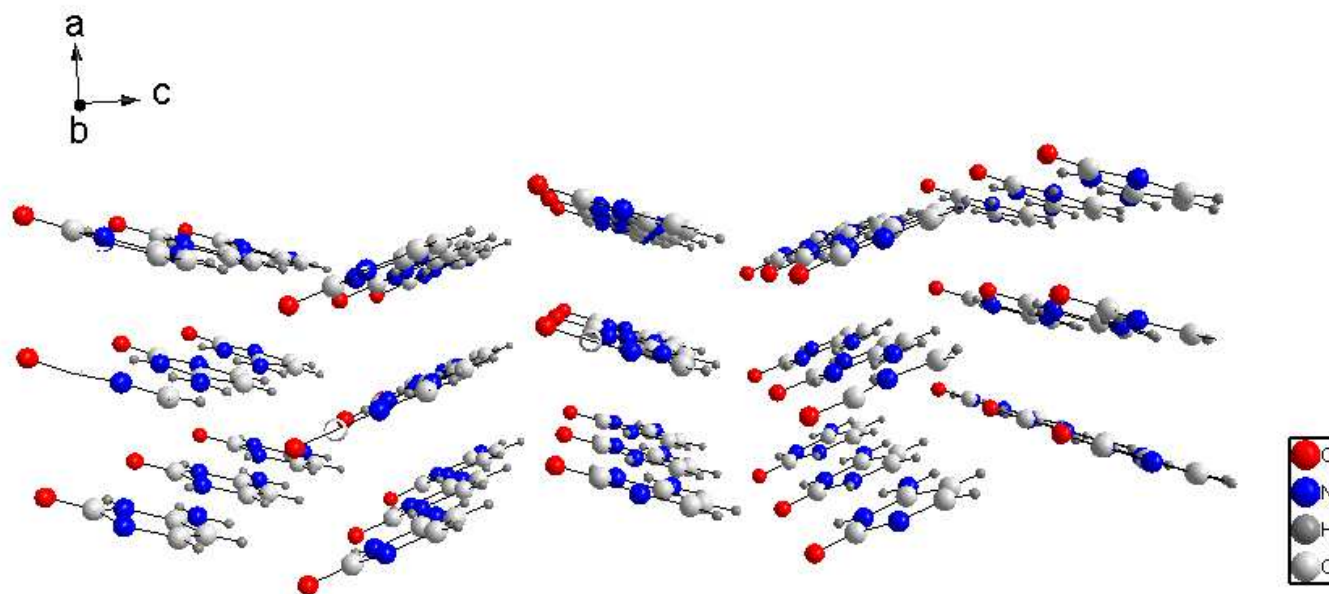


Figure 16. L'arrangement en zigzag des cations cytosinium.

Les cations se regroupent en dimères bâtissant ainsi des chaînes le long de l'axe **c** et des plans le long de la direction **a**. Les plans se succèdent en zigzag le long de l'axe **c** formant ainsi des chaînes s'étalant le long de l'axe **c** (Figure 17).

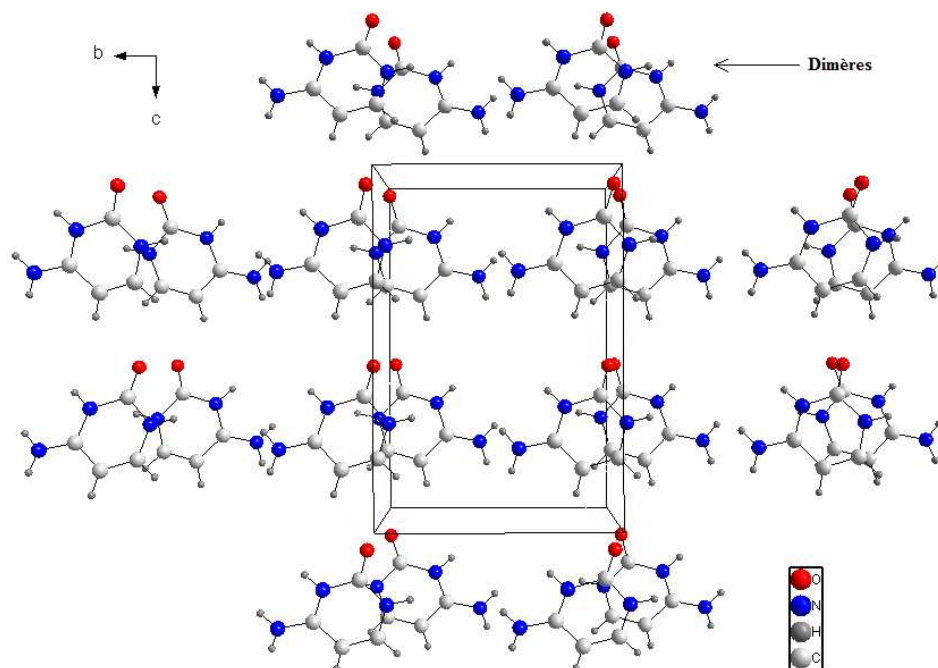


Figure 17. Projection des différents dimères cationiques sur le plan (bc).

Les cations se répètent alternativement le long de l'axe *a* en formant des dimères A (dessinés en rose) et des dimères B (dessinés en vert) générés par l'effet du centre de symétrie. Des multicouches infinies se sont ainsi formées parallèlement à l'axe *c* (Figure 18).

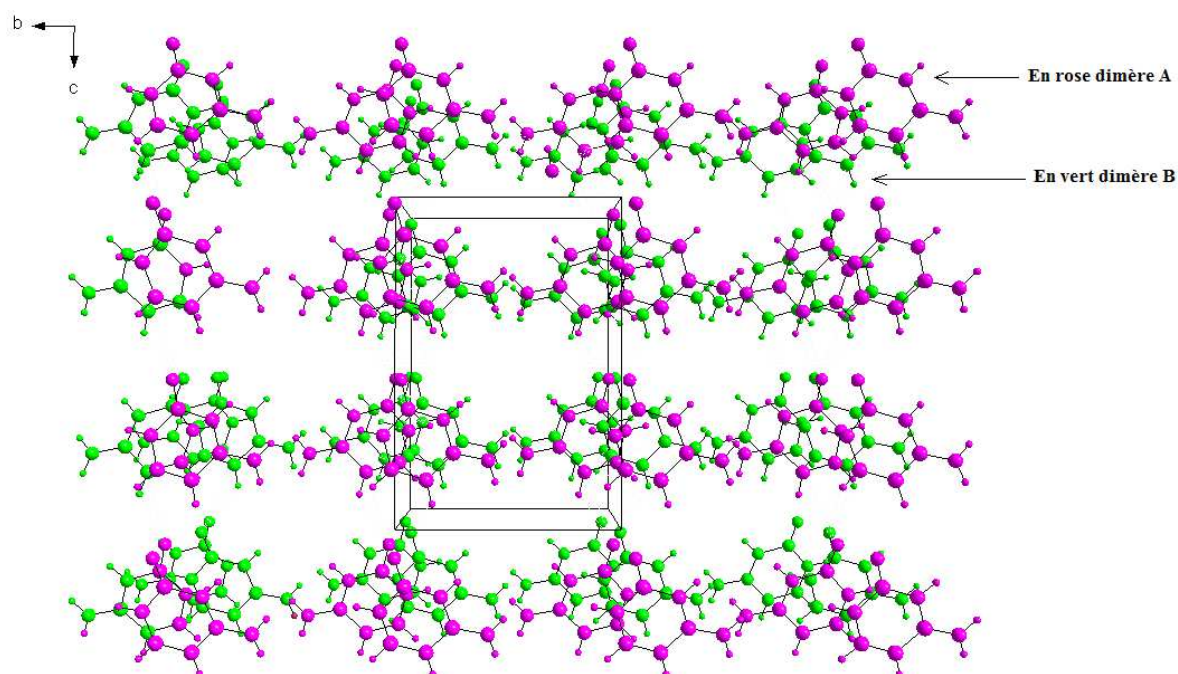


Figure 18. Superposition des couches A et B dans le plan (bc).

VIII. Liaisons hydrogène dans le composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻].

La structure cristalline du composé est bâtie sur un réseau de liaisons hydrogène créé par la combinaison de huit liaisons hydrogène différentes.

La structure cristalline du composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻] contient sept donneurs et seulement cinq accepteurs engagés dans les liaisons par pont hydrogène: quatre N(H), deux C(H) et une O(H) comme donneurs et quatre atomes d'oxygène et un atome d'azote comme accepteurs. Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène dans ce réseau sont données dans le tableau 6.

Tableau 6. La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

| D—H...A | D—H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D—H...A (°) |
|---------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| N1—H1...O3 ⁱ | 0,86(4) | 1,93(4) | 2,780(7) | 172(4) |
| N2—H2...O4 ⁱⁱ | 0,86(4) | 1,94(5) | 2,799(8) | 173(4) |
| N3—H3...O3 ⁱⁱ | 0,86(6) | 1,93(6) | 2,776(8) | 169(4) |
| O2—H6...N3 ⁱⁱⁱ | 0,82(6) | 2,55(6) | 3,123(8) | 128(4) |
| N3—H33...O2 ^{iv} | 0,86(6) | 2,45(6) | 3,123(8) | 135(5) |
| N3—H33...O4 ^{iv} | 0,86(4) | 2,37(6) | 3,187(11) | 159(4) |
| C3—H4...O1 ^v | 0,93(4) | 3,161(9) | 2,925(3) | 133(5) |
| C4—H5...O2 ^{vi} | 0,93(6) | 3,206(8) | 2,32(6) | 159(4) |

Codes de symétrie: (i) $x+1/2, -y, z$; (ii) $x+1/2, -y+1, z$; (iii) $-x+1, -y+1, z-1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, z+1/2$; (v) $-x+3/2, y, z+1/2$; (vi) $-x+1, -y, z+1/2$.

IX. Analyse de la surface de Hirshfeld.

Les *surfaces de Hirshfeld* sont utiles pour obtenir des informations sur les différentes interactions intermoléculaires, et d'identifier et de quantifier ces interactions.

La *surface de Hirshfeld* permet de décrire les caractéristiques de surface des molécules. Elle représente la zone où les molécules entrent en contact, par conséquent, son analyse donne la possibilité d'obtenir des informations supplémentaires sur les interactions intermoléculaires à l'état cristallin.

La *surface de Hirshfeld* renfermant une molécule est définie par des points où la contribution à la densité d'électrons de la molécule d'intérêt est égale à la contribution de toutes les autres molécules. Pour chaque point sur cette isosurface deux distances sont définies: d_e (qui est la distance de la *surface de Hirshfeld* vers le noyau le plus proche de l'extérieur de la surface) et

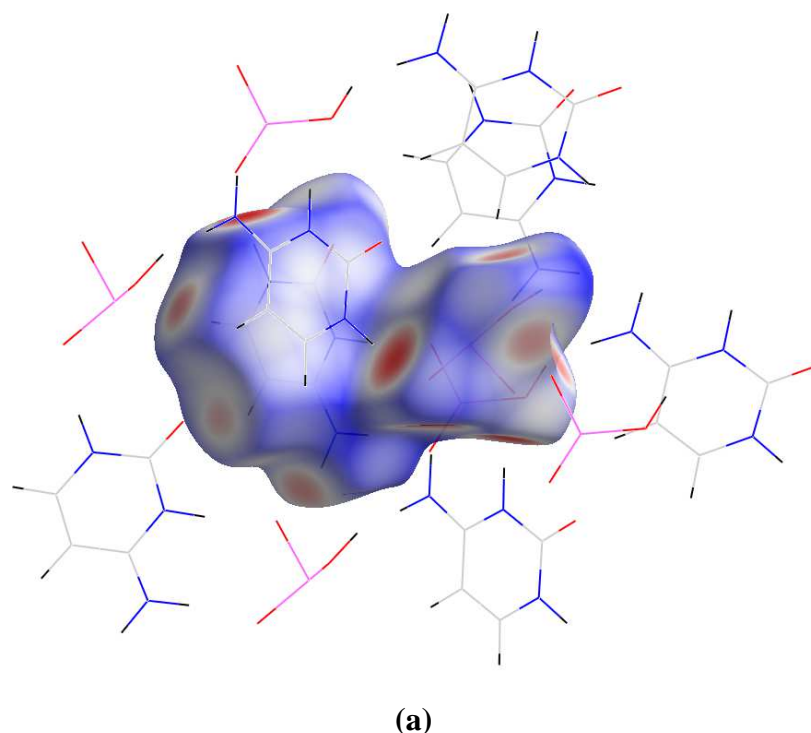
d_i (est la distance de la *surface de Hirshfeld* vers le noyau le plus proche à l'intérieur de la surface).

Les images tridimensionnelles (3D) de la *SH* sont une représentation graphique de la valeur d_{norm} basée à la fois sur d_i et d_e . Les surfaces d_{norm} révèlent les interactions entre donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène localisées à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de la surface.

Les contacts avec des distances égales à la somme des rayons de van der Waals sont indiqués en blanc et les contacts avec des distances plus courtes et plus longues que la somme des rayons de Van Der Waals sont représentés en rouge et en bleu, respectivement.

L'image représentée dans la (Figure) fait étalage de l'environnement moléculaire entourant la *Surface de Hirshfeld* établie autour du composé à transfert de protons [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻] dessinée à l'aide du programme *CrystalExplorer* [22].

À l'aide du diagramme de la *surface de Hirshfeld* représenté dans la (Figure 19) suivant différentes orientations, nous avons pu identifier plusieurs interactions intermoléculaires représentées avec des taches rouges d'autres plus lumineuses que d'autres résultant de l'environnement moléculaire contribuant à la stabilité de la structure cristalline du composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻].



²² Wolff. S.K., Grimwood, D.J., McKinnon. J.J., Turner. M.J., Jayatilaka. D., Spackman. M.A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.0), University of Western Australia.

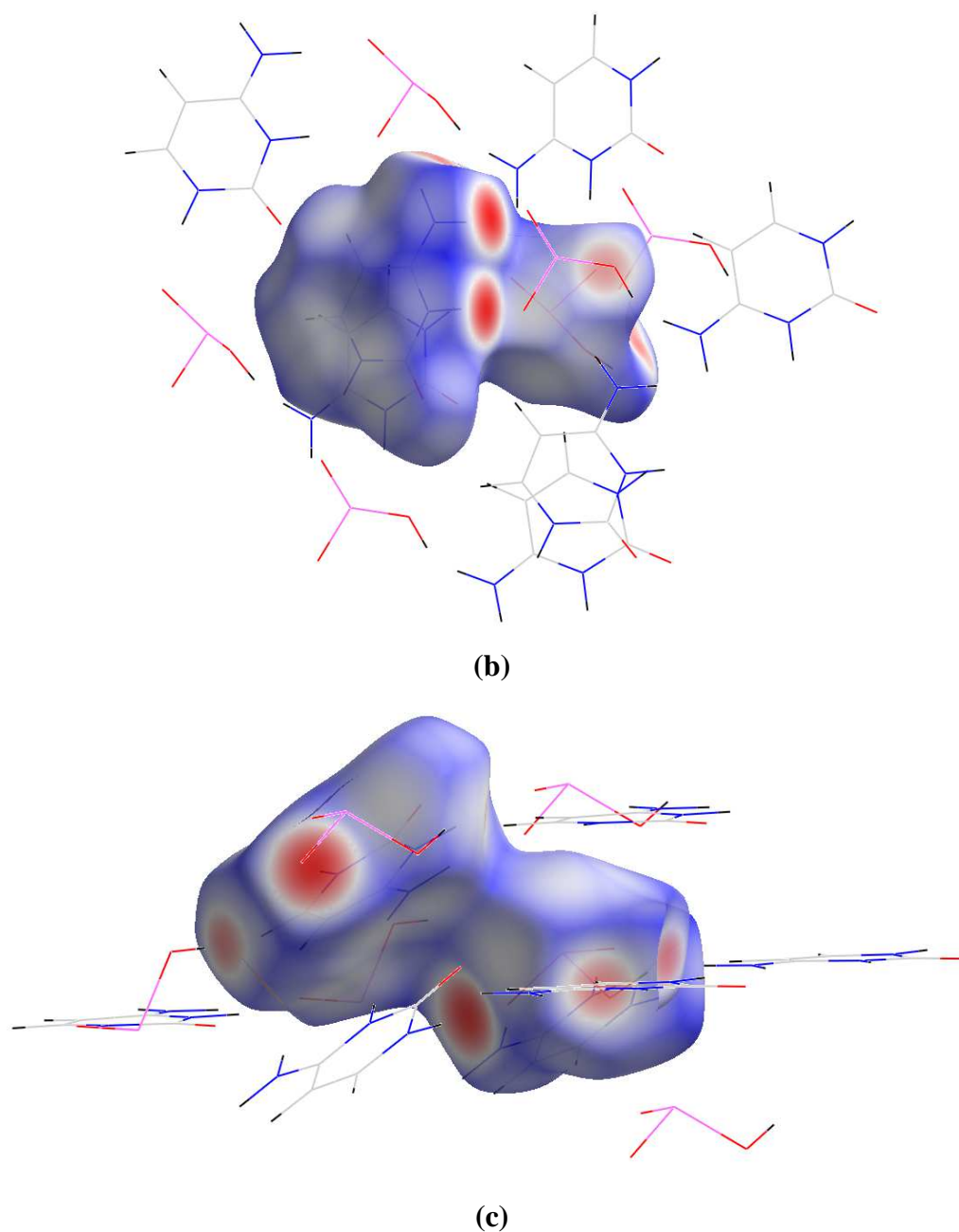


Figure 19. Emplacements des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$.

(b) rotation de 180° de (a)

(c) rotation de 90° de (a)

Les principaux contacts H...O/H...O, H...H, O...O attribuée aux taches rouges présentes sur la *SH* dont la position indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène sont illustrés dans la (Figure 20).

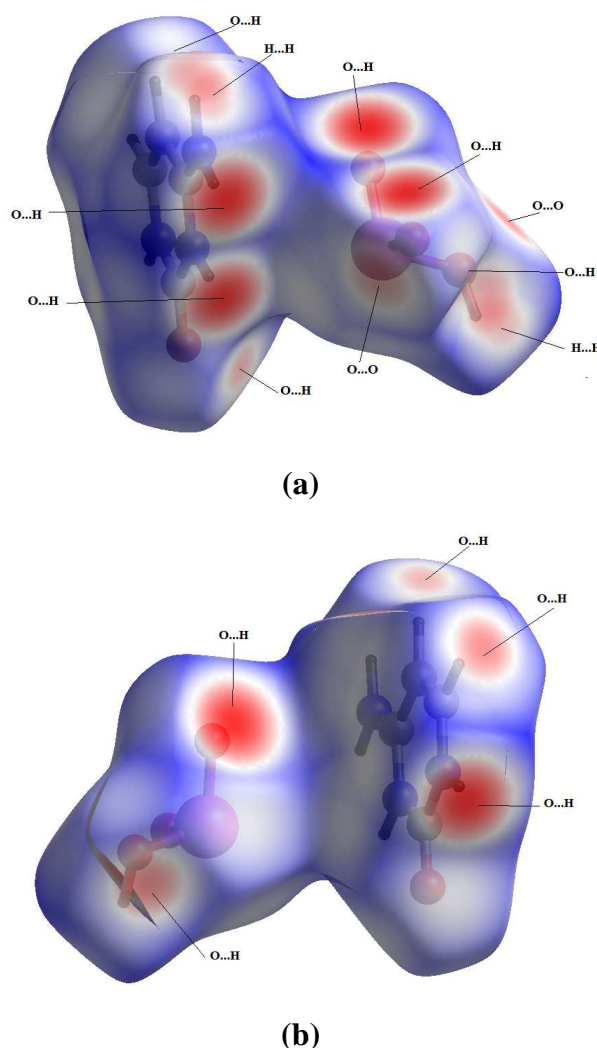
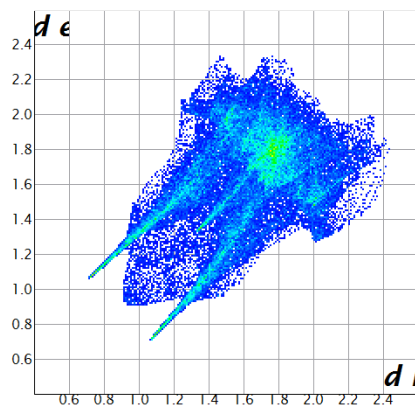


Figure 20. Attribution des interactions interatomiques de la représentation d_{norm} de la SH englobant le composé $[(Cyt)^+, (HSeO_3)^-]$.

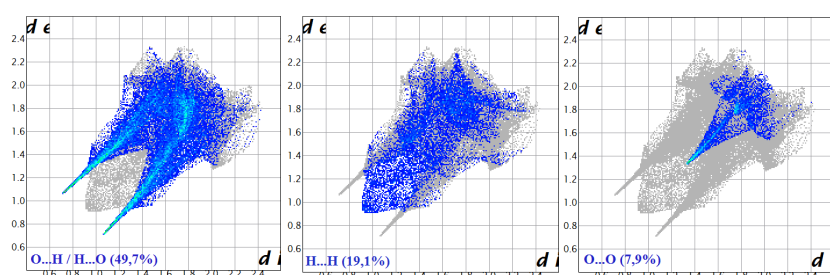
Afin d'analyser la proportion des diverses interactions, des figures de proportionnalité ($d_e = f(d_i)$) sont présentés ci-dessous.

La (Figure 21) illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la SH autour des entités anionique et cationique dans le composé $[(Cyt)^+, (HSeO_3)^-]$. Les deux pics pointus de la (Figure 21.b) désignent les contacts de type O...H/H...O qui représentent quasiment la moitié de la participation totale (49,7%) à la SH autour du composé.

Ces contacts sont succédés par ceux de type H...H (19,1%) représentés avec un entassement de points rassemblés au niveau de la diagonale du graphique (Figure 21.c), et des contacts de type O...O (7,9%) situés dans la partie supérieure de l'empreinte au niveau de la diagonale (Figure 18.d), d'autres contacts de type C...H/H...C contribuent avec un pourcentage de (7,2%) situés dans la partie supérieure du diagramme. Quant aux contacts plus faibles de type C...N/N...C, H...Se/Se...H, N...H/H...N, Se...O/O...Se et C...O/O...C (Figure 21.f-1), ils constituent chacun une contribution de moins de 5% à la totalité des interactions intermoléculaires observées.



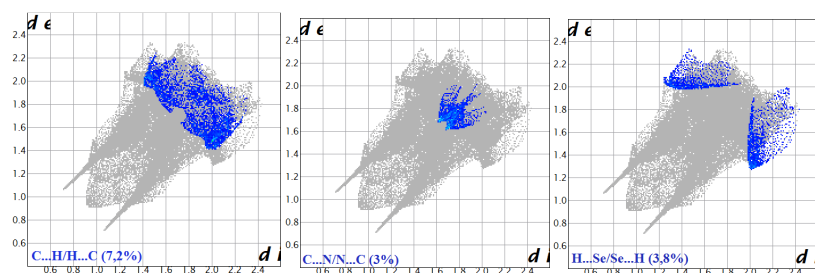
(a)



(b)

(c)

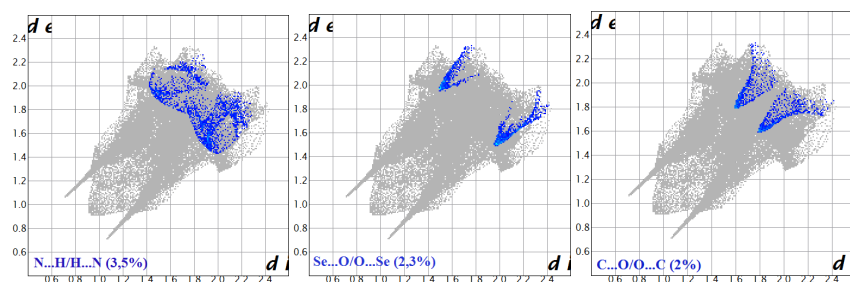
(d)



(e)

(f)

(g)



(h)

(i)

(j)

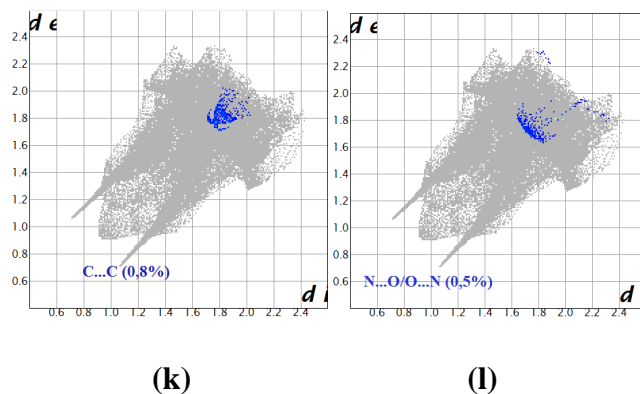


Figure 21. Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la SH entourant le composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)]$.

IX. 1. Analyse de la *surface de Hirshfeld* autour de l'anion hydrogène sélénite.

La représentation d_e de la SH construite autour de l'anion a mis en évidence cinq (05 ou 06) taches orange sur cette dernière, dont quatre (04) sont visualisées sur la (Figure 22.a) et deux (02) sur la (Figure 22.b). Cinq (05) de ces taches représentent des contacts de type O...H, issues des oxygènes O2, O3 et O4 de l'anion hydrogène sélénite se trouvant à l'intérieur de la surface et des hydrogènes H33, H2, H3, H1 et H5 appartenant à quatre (04) cations différents se trouvant à l'extérieur de la surface, et un (01) contact de type H...H issu de l'hydrogène H6 de l'anion occupant la surface avec l'hydrogène H33 se trouvant à l'extérieur de celle-ci.

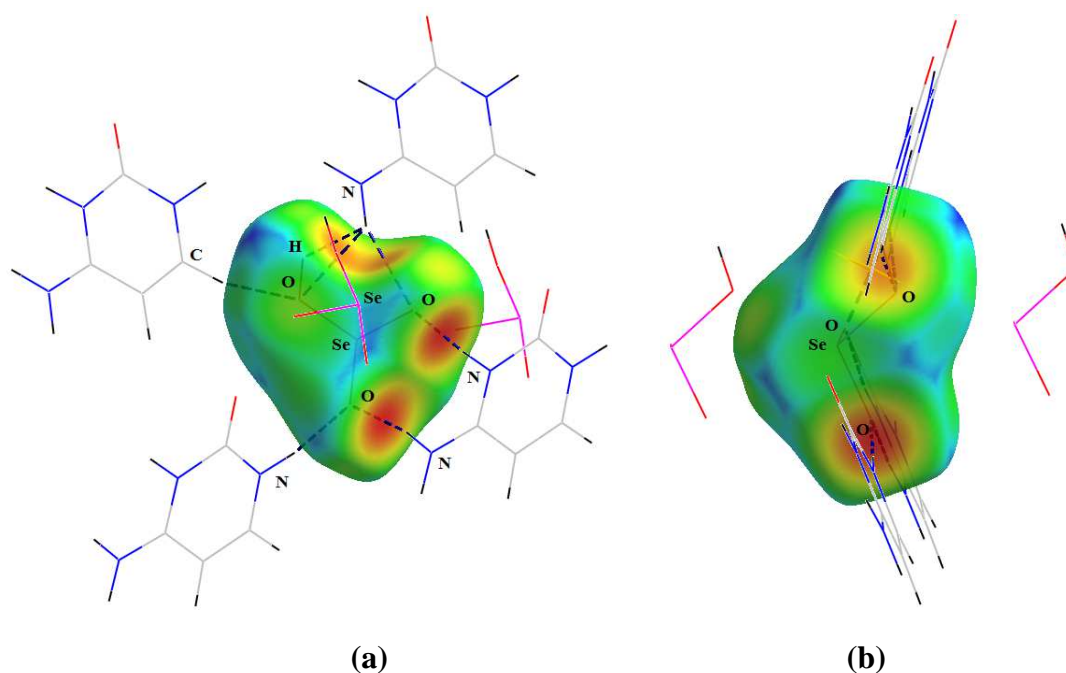


Figure 22. Représentation du mode d_e de la SH visualisant les contacts O...H et H...H autour de l'anion H_2SeO_3^-

L'analyse du graphique b (Figure 23) illustre la relation existante entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur et à l'extérieur de la *SH* établie autour de l'anion, contribuant d'environ 50% aux contacts intermoléculaires reliant l'anion aux cations avoisinants.

Ce graphique (Figure 23.b) présente une masse de points centriques de couleur verte avec une extrémité pointant vers la paire ($d_i = 1,07 \text{ \AA}$, $d_e = 0,7 \text{ \AA}$) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène ($2,72 \text{ \AA}$) et qui est attribuée à l'interaction de type N—H...O (N1—H1...O3) entre l'anion se trouvant à l'intérieur de SH et le cation se situant à son extérieur

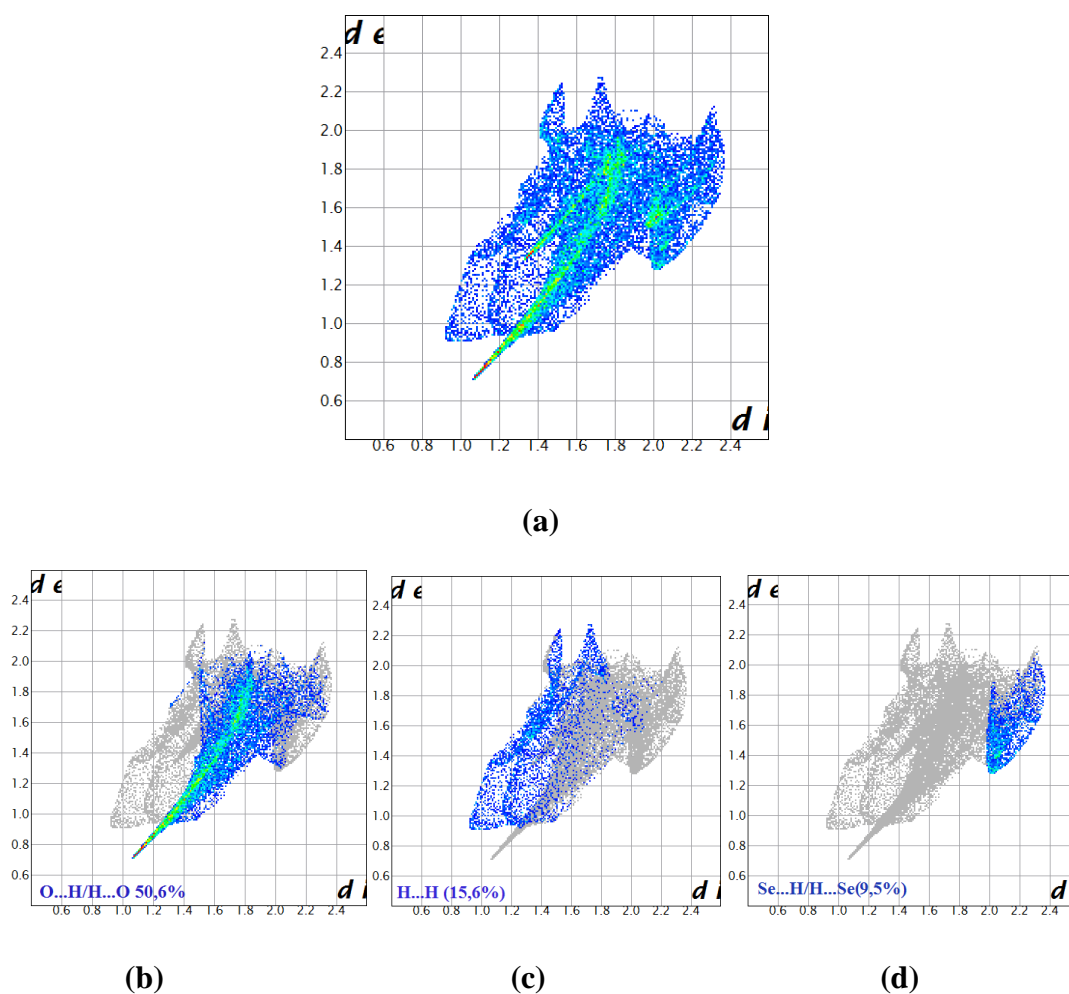


Figure 23. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la *SH* entourant l'anion hydrogène sélénite.

(a) La totalité des contacts

(b) O...H/H...O

(c) H...H

(d) Se...H/H...Se

IX. 2. Analyse de la surface de Hirshfeld autour du cation cytosinium.

En procédant à l'examen des modes de représentation d_e construits sur la base de la *SH* englobant le cation cytosinium (Figure 24) nous avons pu constater la présence de plusieurs contacts autour du cation mis en évidence par des taches orange et jaune d'autres plus lumineuses que d'autres. Ces contacts sont de type H...H et O...H résultant des interactions établies entre le cation cytosinium se trouvant à l'intérieur de la surface avec deux autres cations et trois autres anions se situant à l'extérieur de la surface.

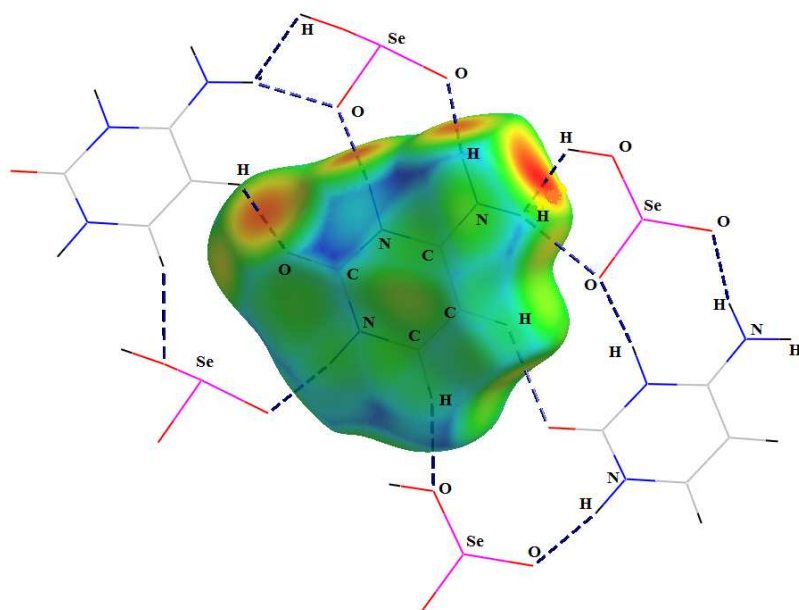


Figure 24. Représentation du mode d_e de la *SH* autour du cation cytosinium

L'examen des graphiques 2D des empreintes digitales permet de relier des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires dessinées sur des *surfaces de Hirshfeld*. La (Figure 25) illustre le *graphique 2D* de la totalité des contacts contribuant à la *surface de Hirshfeld* contenant le cation cytosinium

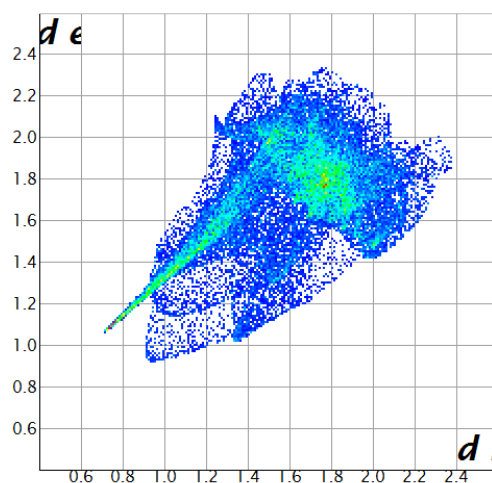


Figure 25. Empreinte 2D de la *surface de Hirshfeld* enveloppant le cation cytosinium, illustrant les couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques.

La (Figure 26) illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale de *Hirshfeld*. La majorité des interactions intermoléculaires sont de type O...H/H...O avec une contribution de 44.6%. Quant aux contacts de type H...H, ils participent avec 19,2% suivis des contacts C...H/H...C (11,1%). Tandis que le reste des contacts représente des valeurs inférieures à 10%.

La pointe fine supérieure de couleur verte dont l'extrémité est localisée sur le point ($d_i = 0,7 \text{ \AA}$, $d_e = 1,07 \text{ \AA}$) explique la densité de distribution des contacts les plus courts. Cette paire est attribuée à l'interaction de type N—H...O (N1—H1...O3) entre le cation se trouvant à l'intérieur de SH et l'anion se situant à son extérieur.

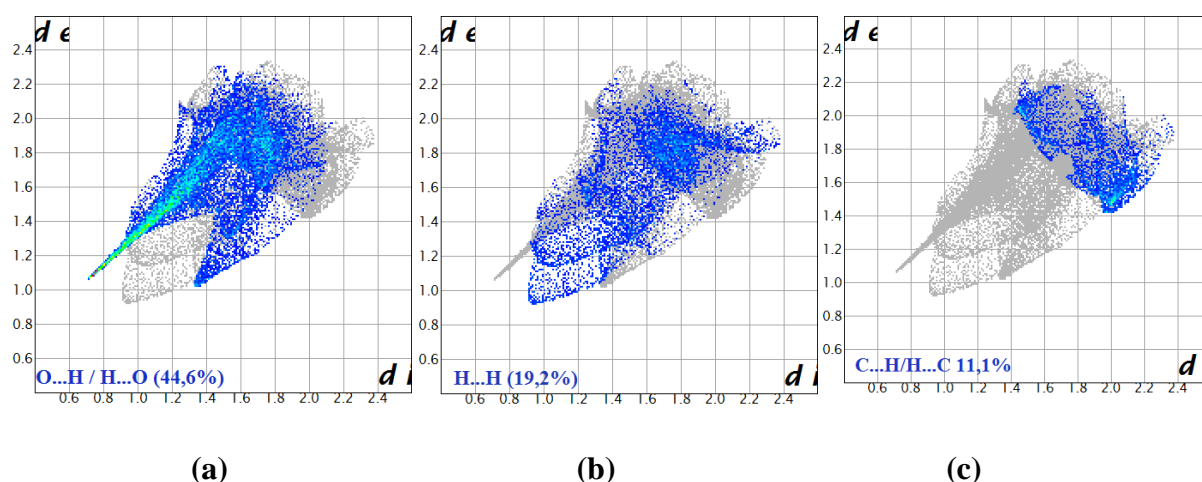


Figure 26. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant le cation cytosinium

- (a) O...H/H...O,
- (b) H...H,
- (c) C...H/H...C

X. Conclusion.

Nous avons étudié dans ce chapitre, la structure cristalline d'un nouveau composé hybride à base de cytosine et d'acide sélénieux le $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$. L'affinement structural a été effectué à partir de données de diffraction des RX sur monocristaux et à basse température (100 K). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $Pca2_1$ du système Orthorhombique.

L'empilement cristallin est construit d'un enchainement de cations et d'anions le long de l'axe **c** en formant des plans cationiques et des plans anioniques le long de la direction **a**. Les plans s'alternent en zigzag le long de l'axe **c** formant ainsi des chaises se déployant le long de cet axe. Un réseau de liaisons hydrogène assure la cohésion de l'édifice cristallin et la jonction des différentes entités cristallines.

L'unité asymétrique est constituée d'un cation cytosinium et d'un anion hydrogène sélénite (HSeO_3^-) avec l'absence d'interactions intra unité asymétrique entre les parties organique et inorganiques.

Les interactions intermoléculaires ont été mises en évidence en bâtissant des *surfaces de Hirshfeld* autour du composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$ ainsi qu'autour des entités qui le constituent.

Une analyse plus détaillée des différentes interactions intermoléculaires a été effectuée en dessinant des *surfaces de Hirshfeld* autour du composé ainsi qu'autour des différentes entités qui le constituent, a mis en évidence le caractère majoritaire des contacts $\text{O}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{O}$ qui représente 34,8% de la totalité des contacts intermoléculaires suivis des contacts $\text{H}\dots\text{H}$ et $\text{N}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{N}$ avec une contribution de 26,5% et 14,7%, respectivement.

XI. Références.

- [1] Watson, J. D. & Crick, F. H. C. (1953). *Nature (London)*. **171**, 737-738.
- [2] Armentano. D., De Munno. G., Rossi. R. (2006). *New J. Chem.* **30**. 13-17.
- [3] Bensegueni. M.A., Cherouana. A., Bendjeddou. L., Lecomte. C., Dahaoui. S. (2009). *Acta Cryst.* **C65**, o607-o611.
- [4] Bensegueni. M.A., Cherouana. A., Bendjeddou. L., Lecomte. C., Dahaoui. S. (2009). *Acta Cryst.* **C65**, o607-o611
- [5] Mandel. N.S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1079-1082.
- [6] Jeffrey. G.A. and Kinoshita. Y. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 20-28.
- [7] Ogawa. K., Kumihashi. M., Tomita. K.-I., Shirotake. . (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1793-1797.
- [8] Bagieu-Beucher M.(1990). *Acta Cryst.***C46**, 238-240.
- [9] Cherouana. A., Bouchouit. K., Bendjeddou. L. Benali-Cherif. N. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o983-o985
- [10] Benali-Cherif. N., Falek. W. and Direm. A. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o3058–o3059.
- [11] Balasubramanian. T., Muthiah. P.T.,Robinson. W.T. (1996). *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **E65**, o3058–o3059.
- [12] Messai. A., Benali-Cherif. N., Jeanneau. E. and Luneau. D. (2009). *Acta Cryst.* **69**, 2919.
- [13] Bouchouit. K., Benali-Cherif. N., Dahaoui. S., Bendeif. E.-E. and Lecomte. C. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o2755-o2757.
- [14] Sheldrick. G. M., *ActaCryst.* (2008), **A64**, 112–122.
- [15] Farrugia. L. J. , *J. Appl. Crystallogr.* (1999), **32**, 837-838.
- [16] Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565–566.
- [17] Takouachet. R., Benali-Cherif. R., Benali-Cherif. N. (2014). *Acta Crystallogr.* **E70** o186.
- [18] Takouachet. R., Benali-Cherif. R., Benali-Cherif. N., Bendeif. E.-E. Pillet. S., Schaniel. D. (2016). *Inorganica Chimica Acta.* **446**. 6–12.
- [19] Cherouana. A., Bouchouit. K., Bendjeddou. L. Benali-Cherif. N. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o983-o985

- [20] Benali-Cherif. N., Falek. W. and Direm. A. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o3058–o3059.
- [21] Messai. A., Benali-Cherif. N., Jeanneau. E. and Luneau. D. (2009). *Acta Cryst.* **69**, 2919.
- [22] Wolff. S.K., Grimwood, D.J., McKinnon. J.J., Turner. M.J., Jayatilaka. D., Spackman. M.A. (2012). CrystalExplorer (Version 3.0), University of Western Australia.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPI²A), Faculté des Sciences et Technologie de Université Abbes Laghrour-Khenchela, et rentre dans le cadre d'une étude sur les composés hybrides à base d'amines et de bases azotées comme matrice organiques, et de l'acide sélénieux comme source minérale de protons.

Le choix de cette matrice inorganique s'inscrit dans l'axe de recherche sur les nouvelles molécules biologiquement actives, associée à la chimie particulièrement attractive du sélénium, en raison des applications très nombreuses de ses dérivés dans les domaines thérapeutique et biologique.

Les matériaux hybrides organique/inorganique présentent la possibilité de réunir, au sein d'un même composé, les propriétés initiales des constituants organiques (solubilité, flexibilité) et inorganiques (propriétés électroniques, optiques, magnétiques) voire de posséder des propriétés nouvelles supérieures à la simple somme des propriétés initiales.

Nous avons tout d'abord présenté une revue bibliographique décrivant les matériaux hybrides à base d'aniline, de mélamine, de cytosine et d'acide sélénieux permettant de cadrer et de positionner notre recherche par rapport aux travaux publiés.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons présenté les méthodes expérimentales qui constituent l'ossature de ce travail, et en particulier les techniques de synthèse et de diffraction des RX sur monocristaux, la collecte des données à haute résolution; leur traitement, les déterminations structurales ont été menées avec rigueur selon les standards de l'Union Internationale de Cristallographie (IUCR), les publications parues font foi. Nous avons aussi présenté la spectroscopie de vibration IR et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Dans la deuxième partie de ce mémoire nous avons présenté deux (02) nouveaux composés hybrides à base d'amines:

- L'Anilinium Hydrogène sélénite monohydrate
- Et le mélaminium Hydrogène sélénite monohydrate.

L'étude détaillée du premier composé a permis de mieux comprendre son comportement en fonction de la température (100 K, 225 K et 293 K). La précision des mesures de la variation des paramètres de maille en fonction de la température a permis de mettre en évidence une subtile transition de phase du groupe centrosymétrique P-1 au groupe non centrosymétrique P1, sans changements significatifs des paramètres structuraux, ni du système cristallin. Ce changement est caractérisé par une légère variation des paramètres de maille. L'empilement cristallin de ce composé est presque invariant dans les trois températures et est constitué de couches parallèles au plan (**bc**) par alternance de cations

anilinium et d'anions hydrogenselenite interconnectés par des liaisons hydrogène de type N—H ... O.

Dans la troisième partie de ce manuscrit on a caractérisé par diffraction des RX sur monocristaux la structure d'un nouveau composé hybride constitué d'une base azotée «cytosine». L'empilement cristallin est un enchainement de cations et d'anions le long de l'axe **c** en formant des plans cationiques et des plans anioniques le long de la direction **a**. Les plans s'alternent en zigzag le long de l'axe **c** formant ainsi des chaises se déployant le long de cet axe.

Une analyse détaillée des différentes interactions intermoléculaires a été effectuée en dessinant des *surfaces de Hirshfeld* autour de ces trois (03) composés ainsi qu'autour des différentes entités qui les constituent, a mis en évidence le caractère majoritaire des contacts de type O...H/H...O, H...H et N...H/H...N dans le composé à base de cytosine. Le composé à base du cation anilinium est dominé par des contacts de type H...H, représentant presque la moitié des interactions intermoléculaires, suivis de ceux de type O...H/H...O et C...H/H...C. Tandis que le composé à base de mélamine est dominé par ceux de type O...H/H...O suivis des contacts H...H et N...H/H...N.

L'introduction, dans cette thèse du concept de la surface de Hirshfeld dans la description et la visualisation des interactions qui régissent et stabilisent les différentes structures, nous a été d'une grande aide et nous a permis de simplifier les explications des réseaux cristallins.

ANNEXES

ANNEXE 1

Données cristallographiques

ANNEXE 1.1

**Anilinium hydrogène
sélénite monohydrate
(293K)**

Anilinium hydrogène sélénite monohydrate (293 K)

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

| Atom | x | y | z | U(eq) [Å ²] |
|------|-----------|----------|------------|-------------------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| O2 | 0.39200 | 0.83100 | 0.56800 | 0.0374 |
| O3 | 0.27600 | 0.56800 | 0.38600 | 0.0414 |
| Se2 | 0.65260 | 0.25130 | 0.59130 | 0.0317 |
| O4 | 1.02200 | 0.24800 | 0.62400 | 0.0411 |
| O5 | 0.59300 | 0.17200 | 0.43800 | 0.0361 |
| O6 | 0.71800 | 0.43900 | 0.61500 | 0.0383 |
| O1W | 0.01800 | 0.02300 | 0.32900 | 0.039 |
| O2W | 0.96700 | 0.97900 | 0.66800 | 0.0494 |
| H2W | -0.123(4) | 0.573(2) | 0.3735(19) | 0.042(6) |

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

| Atom | U(1,1) or | U | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|------|-----------|--------|--------|---------|---------|---------|--------|
| ---- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| N1 | 0.0410 | 0.0560 | 0.0420 | 0.0020 | -0.0040 | 0.0280 | |
| C1 | 0.0330 | 0.0240 | 0.0230 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0040 | |
| C2B | 0.0370 | 0.0420 | 0.0310 | 0.0130 | 0.0030 | 0.0110 | |
| C3B | 0.0690 | 0.0430 | 0.0290 | 0.0090 | 0.0190 | 0.0240 | |
| C4 | 0.0820 | 0.0400 | 0.0310 | 0.0030 | -0.0070 | 0.0160 | |
| C5B | 0.0550 | 0.0370 | 0.0440 | -0.0070 | -0.0220 | -0.0050 | |
| C6B | 0.0360 | 0.0320 | 0.0390 | -0.0080 | 0.0060 | -0.0110 | |
| C5A | 0.0600 | 0.0340 | 0.0320 | -0.0040 | -0.0130 | 0.0020 | |
| C2A | 0.0600 | 0.0280 | 0.0290 | 0.0050 | -0.0020 | 0.0230 | |
| C3A | 0.0700 | 0.0460 | 0.0300 | 0.0090 | 0.0100 | 0.0100 | |
| C6A | 0.0700 | 0.0280 | 0.0260 | -0.0080 | 0.0060 | 0.0070 | |
| N2 | 0.0220 | 0.0130 | 0.0280 | 0.0060 | -0.0050 | -0.0020 | |
| C7 | 0.0220 | 0.0370 | 0.0390 | 0.0110 | -0.0040 | 0.0150 | |
| C8B | 0.0450 | 0.0440 | 0.0430 | 0.0160 | -0.0050 | 0.0140 | |
| C9B | 0.0390 | 0.0490 | 0.0450 | 0.0060 | 0.0050 | -0.0130 | |
| C10 | 0.0330 | 0.0850 | 0.0420 | 0.0250 | -0.0010 | 0.0040 | |
| C11B | 0.0320 | 0.0800 | 0.0560 | 0.0460 | 0.0040 | 0.0020 | |
| C12B | 0.0400 | 0.0580 | 0.0600 | 0.0280 | -0.0130 | 0.0010 | |
| C11A | 0.0360 | 0.0900 | 0.0490 | 0.0360 | 0.0020 | 0.0070 | |
| C8A | 0.0160 | 0.0580 | 0.0370 | 0.0260 | 0.0040 | 0.0160 | |
| C9A | 0.0430 | 0.0520 | 0.0360 | 0.0290 | -0.0160 | -0.0040 | |
| C12A | 0.0210 | 0.0800 | 0.0500 | 0.0210 | -0.0020 | 0 | |
| Se1 | 0.0259 | 0.0356 | 0.0338 | 0.0112 | 0.0014 | 0.0086 | |

| | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| O1 | 0.0310 | 0.0720 | 0.0580 | 0.0410 | 0.0240 | 0.0190 |
| O2 | 0.0350 | 0.0330 | 0.0450 | 0.0080 | 0.0090 | 0.0150 |
| O3 | 0.0380 | 0.0420 | 0.0450 | 0.0090 | 0.0100 | 0.0170 |
| Se2 | 0.0226 | 0.0329 | 0.0383 | 0.0104 | -0.0001 | 0.0063 |
| O4 | 0.0260 | 0.0240 | 0.0640 | 0.0060 | -0.0230 | 0.0050 |
| O5 | 0.0240 | 0.0450 | 0.0320 | 0.0100 | -0.0040 | -0.0010 |
| O6 | 0.0310 | 0.0310 | 0.0480 | 0.0020 | -0.0030 | 0.0140 |
| O1W | 0.0280 | 0.0480 | 0.0370 | 0.0090 | -0.0040 | 0.0040 |
| O2W | 0.0470 | 0.0330 | 0.0560 | -0.0040 | -0.0060 | 0.0130 |

Tableau 03. Distances interatomiques [Å]

| | | | | | |
|------|-------|--------|------|-------|--------|
| Se1 | -O3 | 1.6321 | C4 | -C5B | 1.3903 |
| Se1 | -O1 | 1.7619 | C4 | -C5A | 1.3885 |
| Se1 | -O2 | 1.7116 | C5A | -C6A | 1.3889 |
| Se2 | -O6 | 1.6680 | C5B | -C6B | 1.3773 |
| Se2 | -O4 | 1.7888 | C2A | -H22A | 0.9300 |
| Se2 | -O5 | 1.6355 | C2B | -H22B | 0.9300 |
| O1 | -H1 | 0.9600 | C3A | -H3A | 0.9300 |
| O4 | -H4 | 0.9900 | C3B | -H3B | 0.9300 |
| O1W | -H2W1 | 0.9800 | C4 | -H44 | 1.0200 |
| O1W | -H1W1 | 0.9800 | C5A | -H5A | 0.9300 |
| N1 | -C1 | 1.4780 | C5B | -H5B | 0.9300 |
| N1 | -H1C | 0.8900 | C6A | -H6A | 0.9200 |
| N1 | -H1A | 0.8900 | C6B | -H6B | 0.9300 |
| N1 | -H1B | 0.8900 | C7 | -C12A | 1.3883 |
| O2W | -H1W2 | 0.9300 | C7 | -C8B | 1.3880 |
| O2W | -H2W2 | 0.9600 | C7 | -C12B | 1.3799 |
| N2 | -C7 | 1.4490 | C7 | -C8A | 1.3826 |
| N2 | -H2C | 0.9000 | C8A | -C9A | 1.3944 |
| N2 | -H2B | 0.8900 | C8B | -C9B | 1.3866 |
| N2 | -H2A | 0.8900 | C9A | -C10 | 1.3848 |
| C1 | -C2A | 1.3828 | C9B | -C10 | 1.3879 |
| C1 | -C6B | 1.3868 | C10 | -C11A | 1.3853 |
| C1 | -C6A | 1.3887 | C10 | -C11B | 1.3871 |
| C1 | -C2B | 1.3833 | C11A | -C12A | 1.3788 |
| C2A | -C3A | 1.4082 | C11B | -C12B | 1.3861 |
| C2B | -C3B | 1.3855 | C8A | -H8A | 0.9300 |
| C3A | -C4 | 1.3856 | C8B | -H8B | 0.9300 |
| C3B | -C4 | 1.3854 | C9A | -H9A | 0.9300 |
| C9B | -H9B | 0.9300 | C11B | -H11B | 0.9300 |
| C10 | -H10 | 1.0300 | C12A | -H12A | 0.9300 |
| C11A | -H11A | 0.9300 | C12B | -H12B | 0.9300 |

Tableau 04. Angles De Liaisons [°]

| | | | | | | | |
|------|-------|-------|--------|------|-------|-------|--------|
| O1 | -Se1 | -O3 | 97.93 | C1 | -C2A | -C3A | 111.84 |
| O2 | -Se1 | -O3 | 103.52 | C1 | -C2B | -C3B | 120.94 |
| O1 | -Se1 | -O2 | 101.03 | C2A | -C3A | -C4 | 124.34 |
| O5 | -Se2 | -O6 | 105.20 | C2B | -C3B | -C4 | 116.14 |
| O4 | -Se2 | -O6 | 96.66 | C3A | -C4 | -C5A | 120.68 |
| O4 | -Se2 | -O5 | 101.49 | C3B | -C4 | -C5B | 123.95 |
| Se1 | -O1 | -H1 | 107.00 | C4 | -C5A | -C6A | 117.51 |
| Se2 | -O4 | -H4 | 105.00 | C4 | -C5B | -C6B | 118.58 |
| H1W1 | -O1W | -H2W1 | 117.00 | C1 | -C6A | -C5A | 119.20 |
| C1 | -N1 | -H1A | 110.00 | C1 | -C6B | -C5B | 118.67 |
| C1 | -N1 | -H1B | 110.00 | C1 | -C2A | -H22A | 124.00 |
| H1A | -N1 | -H1B | 109.00 | C3A | -C2A | -H22A | 124.00 |
| H1A | -N1 | -H1C | 109.00 | C1 | -C2B | -H22B | 120.00 |
| C1 | -N1 | -H1C | 110.00 | C3B | -C2B | -H22B | 119.00 |
| H1B | -N1 | -H1C | 110.00 | C2A | -C3A | -H3A | 118.00 |
| H2W2 | -O2W | -H1W2 | 115.00 | C4 | -C3A | -H3A | 118.00 |
| H2B | -N2 | -H2C | 109.00 | C2B | -C3B | -H3B | 122.00 |
| H2A | -N2 | -H2B | 110.00 | C4 | -C3B | -H3B | 122.00 |
| C7 | -N2 | -H2A | 110.00 | C5A | -C4 | -H44 | 134.00 |
| C7 | -N2 | -H2B | 110.00 | C3A | -C4 | -H44 | 106.00 |
| H2A | -N2 | -H2C | 109.00 | C3B | -C4 | -H44 | 109.00 |
| C7 | -N2 | -H2C | 109.00 | C5B | -C4 | -H44 | 126.00 |
| C2B | -C1 | -C6B | 121.68 | C6A | -C5A | -H5A | 121.00 |
| C2A | -C1 | -C6A | 126.41 | C4 | -C5A | -H5A | 121.00 |
| N1 | -C1 | -C6A | 118.03 | C4 | -C5B | -H5B | 120.00 |
| N1 | -C1 | -C2B | 119.43 | C6B | -C5B | -H5B | 121.00 |
| N1 | -C1 | -C6B | 118.88 | C5A | -C6A | -H6A | 120.00 |
| N1 | -C1 | -C2A | 115.56 | C1 | -C6A | -H6A | 120.00 |
| C1 | -C6B | -H6B | 121.00 | C7 | -C8A | -H8A | 122.00 |
| C5B | -C6B | -H6B | 121.00 | C7 | -C8B | -H8B | 121.00 |
| N2 | -C7 | -C12B | 120.97 | C9B | -C8B | -H8B | 121.00 |
| N2 | -C7 | -C8B | 119.84 | C10 | -C9A | -H9A | 119.00 |
| C8A | -C7 | -C12A | 121.33 | C8A | -C9A | -H9A | 118.00 |
| N2 | -C7 | -C8A | 117.30 | C10 | -C9B | -H9B | 119.00 |
| N2 | -C7 | -C12A | 121.34 | C8B | -C9B | -H9B | 119.00 |
| C8B | -C7 | -C12B | 119.14 | C9B | -C10 | -H10 | 115.00 |
| C7 | -C8A | -C9A | 117.01 | C9A | -C10 | -H10 | 129.00 |
| C7 | -C8B | -C9B | 117.87 | C11A | -C10 | -H10 | 111.00 |
| C8A | -C9A | -C10 | 123.43 | C11B | -C10 | -H10 | 123.00 |
| C8B | -C9B | -C10 | 122.72 | C10 | -C11A | -H11A | 119.00 |
| C9B | -C10 | -C11B | 119.41 | C12A | -C11A | -H11A | 120.00 |
| C9A | -C10 | -C11A | 117.21 | C12B | -C11B | -H11B | 121.00 |
| C10 | -C11A | -C12A | 121.44 | C10 | -C11B | -H11B | 121.00 |
| C10 | -C11B | -C12B | 117.47 | C11A | -C12A | -H12A | 120.00 |
| C7 | -C12A | -C11A | 119.56 | C7 | -C12A | -H12A | 120.00 |
| C7 | -C12B | -C11B | 123.38 | C7 | -C12B | -H12B | 118.00 |
| C9A | -C8A | -H8A | 121.00 | C11B | -C12B | -H12B | 118.00 |

ANNEXE 1.2

**Anilinium hydrogène
sélénite monohydrate
(100 K)**

Anilinium hydrogène sélénite monohydrate.

(100 K)

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

| Atom | x | y | z | U(eq) [Å ²] |
|------|----------|---------|----------|-------------------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| N1 | 0.69140 | 0.89764 | 0.31791 | 0.0110 |
| C1 | 0.61750 | 0.83303 | 0.18049 | 0.0105 |
| *C2A | 0.48000 | 0.67900 | 0.12570 | 0.0153 |
| *C3A | 0.40400 | 0.62140 | -0.00510 | 0.0180 |
| C4 | 0.46690 | 0.71432 | -0.07898 | 0.0181 |
| *C5A | 0.60490 | 0.87570 | -0.02130 | 0.0181 |
| *C6A | 0.68180 | 0.93450 | 0.10920 | 0.0144 |
| *C5B | 0.75460 | 0.78970 | -0.03060 | 0.0162 |
| *C2B | 0.32870 | 0.74970 | 0.13190 | 0.0135 |
| *C3B | 0.25410 | 0.68930 | 0.00100 | 0.0162 |
| *C6B | 0.83220 | 0.85180 | 0.10030 | 0.0133 |
| Se1 | 0.34981 | 0.25108 | 0.40672 | 0.0095 |
| O1 | -0.01736 | 0.25686 | 0.37404 | 0.0147 |
| O2 | 0.40649 | 0.33440 | 0.56466 | 0.0128 |
| O3 | 0.27928 | 0.06237 | 0.38723 | 0.0135 |
| O1W | 0.01921 | 0.52074 | 0.33014 | 0.0150 |

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

| Atom | U(1,1) or | U | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|------|-----------|-----|--------|--------|--------|---------|--------|
| ---- | ----- | --- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| N1 | 0.0116 | | 0.0106 | 0.0102 | 0.0021 | 0.0008 | 0.0035 |
| C1 | 0.0104 | | 0.0107 | 0.0107 | 0.0032 | 0.0008 | 0.0034 |
| C2A | 0.0183 | | 0.0116 | 0.0146 | 0.0035 | 0.0029 | 0.0021 |
| C3A | 0.0193 | | 0.0137 | 0.0152 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0006 |
| C4 | 0.0198 | | 0.0207 | 0.0118 | 0.0040 | -0.0011 | 0.0035 |
| C5A | 0.0178 | | 0.0209 | 0.0174 | 0.0104 | 0.0019 | 0.0027 |
| C6A | 0.0145 | | 0.0117 | 0.0164 | 0.0052 | 0.0007 | 0.0016 |
| C5B | 0.0168 | | 0.0184 | 0.0129 | 0.0045 | 0.0037 | 0.0039 |
| C2B | 0.0109 | | 0.0134 | 0.0155 | 0.0045 | 0.0007 | 0.0018 |
| C3B | 0.0139 | | 0.0138 | 0.0184 | 0.0052 | -0.0041 | 0.0005 |

| | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| C6B | 0.0109 | 0.0149 | 0.0138 | 0.0043 | 0.0012 | 0.0030 |
| Se1 | 0.0076 | 0.0101 | 0.0112 | 0.0039 | 0.0011 | 0.0022 |
| O1 | 0.0089 | 0.0156 | 0.0210 | 0.0074 | -0.0004 | 0.0043 |
| O2 | 0.0133 | 0.0115 | 0.0118 | 0.0013 | -0.0006 | 0.0030 |
| O3 | 0.0120 | 0.0098 | 0.0177 | 0.0023 | 0.0012 | 0.0035 |
| O1W | 0.0127 | 0.0130 | 0.0167 | 0.0018 | -0.0005 | 0.0027 |

Tableau 3. Distances interatomiques [\AA]

| | | | | | |
|-----|------|--------|-----|------|--------|
| Se1 | -O1 | 1.7735 | C3A | -C4 | 1.3587 |
| Se1 | -O2 | 1.6790 | C3B | -C4 | 1.3935 |
| Se1 | -O3 | 1.6654 | C4 | -C5B | 1.3782 |
| O1 | -H1 | 0.9800 | C4 | -C5A | 1.4318 |
| O1W | -H1W | 0.9800 | C5A | -C6A | 1.3903 |
| O1W | -H2W | 0.9800 | C5B | -C6B | 1.3958 |
| N1 | -C1 | 1.4611 | C2A | -H2A | 0.9600 |
| N1 | -H1C | 0.9100 | C2B | -H2B | 0.9900 |
| N1 | -H1B | 0.9200 | C3A | -H3A | 0.9000 |
| N1 | -H1A | 0.8700 | C3B | -H3B | 0.9400 |
| C1 | -C6A | 1.3992 | C4 | -H4 | 0.9000 |
| C1 | -C2B | 1.3972 | C5A | -H5A | 0.9400 |
| C1 | -C2A | 1.3717 | C5B | -H5B | 0.9300 |
| C1 | -C6B | 1.3918 | C6A | -H6A | 0.9500 |
| C2A | -C3A | 1.3926 | C6B | -H6B | 0.9600 |
| C2B | -C3B | 1.3935 | | | |

Tableau 4. Angles De Liaisons [$^{\circ}$]

| | | | | | | | |
|-----|------|------|--------|-----|------|------|--------|
| O2 | -Se1 | -O3 | 104.04 | C4 | -C5B | -C6B | 119.97 |
| O1 | -Se1 | -O2 | 100.94 | C1 | -C6A | -C5A | 118.40 |
| O1 | -Se1 | -O3 | 97.02 | C1 | -C6B | -C5B | 119.19 |
| Se1 | -O1 | -H1 | 114.00 | C1 | -C2A | -H2A | 120.00 |
| H1W | -O1W | -H2W | 106.00 | C3A | -C2A | -H2A | 121.00 |
| C1 | -N1 | -H1B | 113.00 | C1 | -C2B | -H2B | 121.00 |
| C1 | -N1 | -H1C | 111.00 | C3B | -C2B | -H2B | 120.00 |
| C1 | -N1 | -H1A | 109.00 | C4 | -C3A | -H3A | 119.00 |
| H1A | -N1 | -H1B | 109.00 | C2A | -C3A | -H3A | 120.00 |
| H1A | -N1 | -H1C | 108.00 | C4 | -C3B | -H3B | 121.00 |
| H1B | -N1 | -H1C | 107.00 | C2B | -C3B | -H3B | 119.00 |
| N1 | -C1 | -C2A | 120.20 | C3A | -C4 | -H4 | 120.00 |
| N1 | -C1 | -C6A | 117.68 | C5B | -C4 | -H4 | 120.00 |
| N1 | -C1 | -C2B | 118.52 | C5A | -C4 | -H4 | 121.00 |
| C2B | -C1 | -C6B | 120.98 | C3B | -C4 | -H4 | 119.00 |
| N1 | -C1 | -C6B | 120.49 | C6A | -C5A | -H5A | 117.00 |
| C2A | -C1 | -C6A | 122.07 | C4 | -C5A | -H5A | 123.00 |
| C1 | -C2A | -C3A | 119.03 | C6B | -C5B | -H5B | 122.00 |
| C1 | -C2B | -C3B | 119.15 | C4 | -C5B | -H5B | 118.00 |
| C2A | -C3A | -C4 | 121.25 | C1 | -C6A | -H6A | 120.00 |
| C2B | -C3B | -C4 | 119.65 | C5A | -C6A | -H6A | 121.00 |
| C3B | -C4 | -C5B | 120.90 | C5B | -C6B | -H6B | 121.00 |
| C3A | -C4 | -C5A | 119.60 | C1 | -C6B | -H6B | 120.00 |
| C4 | -C5A | -C6A | 119.62 | | | | |

ANNEXE 1.3

**Anilinium hydrogène
sélénite monohydrate
(225 K)**

Anilinium hydrogène sélénite monohydrate.
(295 K)

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

| Atom | x | y | z | U(eq) [Å ²] |
|-------|----------|---------|----------|-------------------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| N1 | 0.31500 | 0.60010 | 0.68150 | 0.0207 |
| C1 | 0.38400 | 0.66600 | 0.81900 | 0.0209 |
| *C2B | 0.17600 | 0.65100 | 0.90100 | 0.0289 |
| *C3B | 0.25300 | 0.71700 | 1.03200 | 0.0328 |
| C4 | 0.54200 | 0.79220 | 1.07920 | 0.0347 |
| *C5B | 0.75400 | 0.81300 | 1.00020 | 0.0323 |
| *C6B | 0.66600 | 0.74800 | 0.87100 | 0.0337 |
| *C5A | 0.59200 | 0.87400 | 0.99500 | 0.0380 |
| *C2A | 0.32200 | 0.57100 | 0.89300 | 0.0239 |
| *C3A | 0.40600 | 0.63690 | 1.02700 | 0.0407 |
| *C6A | 0.52200 | 0.82120 | 0.86500 | 0.0272 |
| N2 | 0.69500 | 0.39810 | 0.31610 | 0.0257 |
| C7 | 0.61600 | 0.33320 | 0.17980 | 0.0221 |
| *C8B | 0.48200 | 0.17930 | 0.12000 | 0.0298 |
| *C9B | 0.40700 | 0.12000 | -0.00980 | 0.0338 |
| C10 | 0.48000 | 0.22270 | -0.07640 | 0.0369 |
| *C11B | 0.61200 | 0.37760 | -0.01900 | 0.0306 |
| *C12B | 0.68100 | 0.43500 | 0.11160 | 0.0329 |
| *C11A | 0.76500 | 0.30200 | -0.02700 | 0.0349 |
| *C8A | 0.33000 | 0.25100 | 0.13400 | 0.0239 |
| *C9A | 0.27400 | 0.19600 | 0.00400 | 0.0349 |
| *C12A | 0.83300 | 0.35900 | 0.10400 | 0.0325 |
| Se1 | 0.65450 | 0.24850 | 0.59220 | 0.0219 |
| O1 | 1.01500 | 0.24160 | 0.62610 | 0.0317 |
| O2 | 0.59900 | 0.16790 | 0.43400 | 0.0262 |
| O3 | 0.72700 | 0.43740 | 0.61300 | 0.0296 |
| Se2 | 0.35170 | 0.74930 | 0.40690 | 0.0219 |
| O4 | -0.01700 | 0.75560 | 0.37320 | 0.0302 |
| O5 | 0.40600 | 0.83100 | 0.56260 | 0.0273 |
| O6 | 0.28200 | 0.56350 | 0.38560 | 0.0278 |
| O1W | 0.98300 | 0.98080 | 0.66770 | 0.0318 |
| O2W | 0.02500 | 0.02270 | 0.32940 | 0.0298 |

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

| Atom | U(1,1) or U | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|------|-------------|--------|--------|---------|---------|--------|
| N1 | 0.0190 | 0.0210 | 0.0160 | 0.0020 | -0.0060 | 0 |
| C1 | 0.0200 | 0.0210 | 0.0240 | 0.0070 | 0.0030 | 0.0100 |
| C2B | 0.0210 | 0.0360 | 0.0340 | 0.0170 | 0.0030 | 0.0080 |
| C3B | 0.0390 | 0.0370 | 0.0240 | 0.0140 | 0.0150 | 0.0050 |
| C4 | 0.0400 | 0.0310 | 0.0250 | 0.0040 | -0.0010 | 0.0010 |
| C5B | 0.0330 | 0.0210 | 0.0350 | 0.0080 | -0.0060 | 0.0050 |
| C6B | 0.0320 | 0.0350 | 0.0280 | 0.0080 | 0.0070 | 0.0010 |
| C5A | 0.0410 | 0.0280 | 0.0300 | -0.0020 | 0.0010 | 0.0050 |
| C2A | 0.0190 | 0.0200 | 0.0310 | 0.0040 | -0.0010 | 0.0080 |
| C3A | 0.0450 | 0.0520 | 0.0290 | 0.0280 | -0.0050 | 0.0020 |
| C6A | 0.0360 | 0.0220 | 0.0200 | 0.0010 | -0.0060 | 0.0100 |
| N2 | 0.0270 | 0.0220 | 0.0350 | 0.0130 | 0.0100 | 0.0130 |
| C7 | 0.0220 | 0.0220 | 0.0200 | 0.0040 | 0 | 0.0050 |
| C8B | 0.0340 | 0.0320 | 0.0240 | 0.0160 | 0.0110 | 0.0010 |
| C9B | 0.0390 | 0.0310 | 0.0210 | -0.0010 | -0.0020 | 0.0020 |
| C10 | 0.0470 | 0.0380 | 0.0210 | 0.0070 | -0.0060 | 0.0070 |
| C11B | 0.0290 | 0.0310 | 0.0300 | 0.0100 | 0.0010 | 0.0040 |
| C12B | 0.0350 | 0.0300 | 0.0290 | 0.0070 | 0.0050 | 0.0020 |
| C11A | 0.0380 | 0.0430 | 0.0210 | 0.0070 | 0.0040 | 0.0090 |
| C8A | 0.0210 | 0.0240 | 0.0290 | 0.0090 | -0.0010 | 0.0100 |
| C9A | 0.0300 | 0.0330 | 0.0330 | 0.0090 | -0.0150 | 0.0030 |
| C12A | 0.0220 | 0.0360 | 0.0250 | -0.0050 | 0.0010 | 0.0010 |
| Se1 | 0.0176 | 0.0228 | 0.0261 | 0.0098 | 0.0011 | 0.0046 |
| O1 | 0.0350 | 0.0240 | 0.0370 | 0.0100 | 0.0030 | 0.0090 |
| O2 | 0.0280 | 0.0280 | 0.0180 | 0.0020 | -0.0020 | 0.0060 |
| O3 | 0.0400 | 0.0230 | 0.0250 | 0.0050 | -0.0010 | 0.0110 |
| Se2 | 0.0175 | 0.0244 | 0.0243 | 0.0089 | 0.0021 | 0.0047 |
| O4 | 0.0070 | 0.0370 | 0.0510 | 0.0210 | -0.0060 | 0.0070 |
| O5 | 0.0230 | 0.0230 | 0.0350 | 0.0090 | -0.0010 | 0.0050 |
| O6 | 0.0120 | 0.0220 | 0.0450 | 0.0040 | 0.0020 | 0.0050 |
| O1W | 0.0280 | 0.0300 | 0.0360 | 0.0070 | 0.0040 | 0.0090 |
| O2W | 0.0240 | 0.0270 | 0.0300 | 0.0020 | -0.0050 | 0.0010 |

Tableau 11. Distances interatomiques [\AA]

| | | | | | |
|-----|-------|--------|-----|-------|--------|
| Se1 | -O3 | 1.6753 | C4 | -C5B | 1.3856 |
| Se1 | -O1 | 1.7539 | C4 | -C5A | 1.3784 |
| Se1 | -O2 | 1.6827 | C5A | -C6A | 1.3831 |
| Se2 | -O6 | 1.6465 | C5B | -C6B | 1.3893 |
| Se2 | -O4 | 1.7896 | C2A | -H22A | 0.9400 |
| Se2 | -O5 | 1.6586 | C2B | -H22B | 0.9400 |
| O1 | -H1 | 0.9600 | C3A | -H3A | 0.9400 |
| O4 | -H4 | 0.9500 | C3B | -H3B | 0.9400 |
| O1W | -H2W1 | 0.9400 | C4 | -H44 | 1.0200 |
| O1W | -H1W1 | 0.9300 | C5A | -H5A | 0.9400 |
| N1 | -C1 | 1.4633 | C5B | -H5B | 0.9400 |
| N1 | -H1C | 0.9000 | C6A | -H6A | 0.9400 |
| N1 | -H1A | 0.9000 | C6B | -H6B | 0.9400 |
| N1 | -H1B | 0.9000 | C7 | -C12A | 1.3859 |

| | | | | | |
|------|-------|--------|------|-------|--------|
| O2W | -H1W2 | 0.9500 | C7 | -C8B | 1.3832 |
| O2W | -H2W2 | 0.9400 | C7 | -C12B | 1.3834 |
| N2 | -C7 | 1.4550 | C7 | -C8A | 1.3841 |
| N2 | -H2C | 0.9000 | C8A | -C9A | 1.3777 |
| N2 | -H2B | 0.9000 | C8B | -C9B | 1.3845 |
| N2 | -H2A | 0.9000 | C9A | -C10 | 1.3872 |
| C1 | -C2A | 1.3821 | C9B | -C10 | 1.3804 |
| C1 | -C6B | 1.3807 | C10 | -C11A | 1.3815 |
| C1 | -C6A | 1.3828 | C10 | -C11B | 1.3853 |
| C1 | -C2B | 1.3879 | C11A | -C12A | 1.3928 |
| C2A | -C3A | 1.4352 | C11B | -C12B | 1.3892 |
| C2B | -C3B | 1.4011 | C8A | -H8A | 0.9400 |
| C3A | -C4 | 1.3858 | C8B | -H8B | 0.9400 |
| C3B | -C4 | 1.3858 | C9A | -H9A | 0.9400 |
| C9B | -H9B | 0.9400 | C11B | -H11B | 0.9400 |
| C10 | -H10 | 1.0200 | C12A | -H12A | 0.9400 |
| C11A | -H11A | 0.9400 | C12B | -H12B | 0.9400 |

Tableau 12. Angles De Liaisons [°]

| | | | | | | | |
|------|------|-------|--------|-----|------|-------|--------|
| O1 | -Se1 | -O3 | 97.01 | C1 | -C2A | -C3A | 118.18 |
| O2 | -Se1 | -O3 | 103.70 | C1 | -C2B | -C3B | 120.51 |
| O1 | -Se1 | -O2 | 101.27 | C2A | -C3A | -C4 | 120.09 |
| O5 | -Se2 | -O6 | 104.78 | C2B | -C3B | -C4 | 119.22 |
| O4 | -Se2 | -O6 | 96.95 | C3A | -C4 | -C5A | 115.94 |
| O4 | -Se2 | -O5 | 100.67 | C3B | -C4 | -C5B | 121.80 |
| Se1 | -O1 | -H1 | 113.00 | C4 | -C5A | -C6A | 128.32 |
| Se2 | -O4 | -H4 | 98.00 | C4 | -C5B | -C6B | 116.75 |
| H1W1 | -O1W | -H2W1 | 106.00 | C1 | -C6A | -C5A | 112.92 |
| C1 | -N1 | -H1A | 109.00 | C1 | -C6B | -C5B | 123.81 |
| C1 | -N1 | -H1B | 110.00 | C1 | -C2A | -H22A | 121.00 |
| H1A | -N1 | -H1B | 110.00 | C3A | -C2A | -H22A | 121.00 |
| H1A | -N1 | -H1C | 109.00 | C1 | -C2B | -H22B | 120.00 |
| C1 | -N1 | -H1C | 109.00 | C3B | -C2B | -H22B | 120.00 |
| H1B | -N1 | -H1C | 109.00 | C2A | -C3A | -H3A | 120.00 |
| H2W2 | -O2W | -H1W2 | 93.00 | C4 | -C3A | -H3A | 120.00 |
| H2B | -N2 | -H2C | 109.00 | C2B | -C3B | -H3B | 121.00 |
| H2A | -N2 | -H2B | 109.00 | C4 | -C3B | -H3B | 120.00 |
| C7 | -N2 | -H2A | 110.00 | C5A | -C4 | -H44 | 140.00 |
| C7 | -N2 | -H2B | 109.00 | C3A | -C4 | -H44 | 104.00 |
| H2A | -N2 | -H2C | 109.00 | C3B | -C4 | -H44 | 109.00 |
| C7 | -N2 | -H2C | 109.00 | C5B | -C4 | -H44 | 128.00 |
| C2B | -C1 | -C6B | 117.78 | C6A | -C5A | -H5A | 116.00 |
| C2A | -C1 | -C6A | 124.55 | C4 | -C5A | -H5A | 116.00 |
| N1 | -C1 | -C6A | 116.11 | C4 | -C5B | -H5B | 122.00 |
| N1 | -C1 | -C2B | 122.72 | C6B | -C5B | -H5B | 122.00 |
| N1 | -C1 | -C6B | 119.50 | C5A | -C6A | -H6A | 124.00 |
| N1 | -C1 | -C2A | 119.27 | C1 | -C6A | -H6A | 123.00 |
| C1 | -C6B | -H6B | 118.00 | C7 | -C8A | -H8A | 123.00 |
| C5B | -C6B | -H6B | 118.00 | C7 | -C8B | -H8B | 119.00 |
| N2 | -C7 | -C12B | 116.10 | C9B | -C8B | -H8B | 119.00 |
| N2 | -C7 | -C8B | 122.88 | C10 | -C9A | -H9A | 118.00 |
| C8A | -C7 | -C12A | 124.18 | C8A | -C9A | -H9A | 118.00 |
| N2 | -C7 | -C8A | 118.26 | C10 | -C9B | -H9B | 122.00 |
| N2 | -C7 | -C12A | 117.56 | C8B | -C9B | -H9B | 122.00 |

| | | | | | | | |
|-----|-------|-------|--------|------|-------|-------|--------|
| C8B | -C7 | -C12B | 121.02 | C9B | -C10 | -H10 | 93.00 |
| C7 | -C8A | -C9A | 114.26 | C9A | -C10 | -H10 | 107.00 |
| C7 | -C8B | -C9B | 121.97 | C11A | -C10 | -H10 | 127.00 |
| C8A | -C9A | -C10 | 124.02 | C11B | -C10 | -H10 | 144.00 |
| C8B | -C9B | -C10 | 116.10 | C10 | -C11A | -H11A | 121.00 |
| C9B | -C10 | -C11B | 123.18 | C12A | -C11A | -H11A | 121.00 |
| C9A | -C10 | -C11A | 119.91 | C12B | -C11B | -H11B | 120.00 |
| C10 | -C11A | -C12A | 118.15 | C10 | -C11B | -H11B | 120.00 |
| C10 | -C11B | -C12B | 119.69 | C11A | -C12A | -H12A | 120.00 |
| C7 | -C12A | -C11A | 119.41 | C7 | -C12A | -H12A | 121.00 |
| C7 | -C12B | -C11B | 118.01 | C7 | -C12B | -H12B | 121.00 |
| C9A | -C8A | -H8A | 123.00 | C11B | -C12B | -H12B | 121.00 |

ANNEXE 1.4

**Mélaminium hydrogène
sélénite monohydrate.**

Mélaminium hydrogène sélénite monohydrate.

Tableau 1. Positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants (Å² x 10³ U (eq) est définie comme le 1/3 du tenseur.

| Atom | x | y | z | U(eq) [Å ²] |
|-------|-------------|------------|-------------|-------------------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| N1 | 0.6403(9) | 0.1162(6) | 0.3487(5) | 0.0249(18) |
| N2 | 0.7593(9) | 0.0204(7) | 0.5308(5) | 0.0257(18) |
| N3 | 0.7406(9) | 0.2171(7) | 0.5295(5) | 0.0261(18) |
| N4 | 0.6673(11) | -0.0713(7) | 0.3475(6) | 0.029(2) |
| N5 | 0.8484(11) | 0.1217(8) | 0.7063(6) | 0.030(2) |
| N6 | 0.6261(11) | 0.3025(7) | 0.3457(6) | 0.0276(19) |
| C1 | 0.6898(10) | 0.0209(8) | 0.4097(6) | 0.025(2) |
| C2 | 0.7811(10) | 0.1188(8) | 0.5860(6) | 0.025(2) |
| C3 | 0.6708(10) | 0.2123(8) | 0.4094(6) | 0.025(2) |
| Se1 | 0.41983(14) | 0.85693(7) | 0.00756(7) | 0.0290(2) |
| O1 | 0.5201(12) | 0.8507(17) | -0.1157(7) | 0.149(10) |
| *O2 | 0.4563(14) | 0.7356(10) | 0.0928(9) | 0.037(3) |
| *O3 | 0.618(3) | 0.9223(19) | 0.0948(10) | 0.154(10) |
| *O22 | 0.375(2) | 0.7195(12) | -0.0676(14) | 0.018(3) |
| *O33 | 0.590(2) | 0.8258(11) | 0.1145(12) | 0.012(2) |
| *O1W | 0.0837(13) | 0.0598(9) | 0.1158(9) | 0.032(3) |
| *O2W | -0.044(3) | 0.0202(15) | 0.1361(17) | 0.028(4) |
| H1 | 0.58994 | 0.11523 | 0.27194 | 0.0296 |
| H2 | 0.653(19) | -0.084(11) | 0.273(13) | 0.0500 |
| H3 | 0.72(2) | -0.131(10) | 0.395(13) | 0.0500 |
| H4 | 0.90(2) | 0.072(11) | 0.737(12) | 0.0500 |
| H5 | 0.86(2) | 0.182(11) | 0.732(12) | 0.0500 |
| H6 | 0.63(2) | 0.360(11) | 0.376(13) | 0.0500 |
| H7 | 0.598(19) | 0.305(11) | 0.271(13) | 0.0500 |
| *H22 | 0.49742 | 0.68831 | 0.04960 | 0.0551 |
| *H222 | 0.37278 | 0.67298 | -0.01387 | 0.0274 |
| *H1W | -0.01321 | 0.05490 | 0.02700 | 0.0500 |
| *H2W | 0.22761 | 0.06710 | 0.11390 | 0.0500 |
| *H3W | 0.00120 | -0.05531 | 0.12150 | 0.7500 |
| *H4W | -0.04880 | 0.08750 | 0.08960 | 0.7500 |

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

| Atom | U(1,1) or U | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|------|-------------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|
| ---- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| N1 | 0.016(3) | 0.050(4) | 0.008(2) | 0.002(2) | -0.0008(19) | -0.003(3) |
| N2 | 0.016(3) | 0.052(4) | 0.009(2) | 0.000(2) | 0.001(2) | 0.004(3) |
| N3 | 0.017(3) | 0.054(4) | 0.007(2) | 0.001(2) | 0.0003(19) | -0.003(3) |
| N4 | 0.026(3) | 0.050(5) | 0.010(2) | -0.001(3) | 0.000(2) | 0.005(3) |
| N5 | 0.021(3) | 0.056(5) | 0.011(3) | 0.002(3) | -0.002(2) | 0.008(3) |
| N6 | 0.027(3) | 0.045(4) | 0.011(3) | 0.001(3) | 0.003(2) | -0.006(3) |
| C1 | 0.014(3) | 0.048(5) | 0.012(3) | 0.002(3) | 0.001(2) | 0.001(3) |
| C2 | 0.010(3) | 0.054(5) | 0.011(3) | -0.001(3) | 0.001(2) | -0.002(3) |
| C3 | 0.011(3) | 0.051(5) | 0.011(3) | 0.003(3) | 0.000(2) | -0.003(3) |
| Se1 | 0.0438(5) | 0.0302(4) | 0.0119(3) | 0.0077(3) | -0.0008(3) | -0.0175(4) |
| O1 | 0.025(4) | 0.41(3) | 0.010(3) | 0.035(7) | -0.001(3) | -0.039(8) |
| O2 | 0.027(4) | 0.059(7) | 0.025(4) | 0.031(4) | 0.008(4) | 0.012(4) |
| O3 | 0.22(2) | 0.21(2) | 0.016(5) | 0.036(8) | -0.043(8) | -0.21(2) |
| O1W | 0.023(4) | 0.044(5) | 0.029(4) | 0.021(4) | 0.006(3) | -0.002(4) |

Tableau 3. Distances interatomiques [\AA]

| | | | | | |
|-----|-------|-----------|----|-----|-----------|
| Se1 | -O3 | 1.735(19) | N1 | -C3 | 1.357(12) |
| Se1 | -O1 | 1.585(8) | N1 | -C1 | 1.368(11) |
| Se1 | -O2 | 1.758(12) | N2 | -C2 | 1.351(12) |
| Se1 | -O22 | 1.886(15) | N2 | -C1 | 1.341(8) |
| Se1 | -O33 | 1.573(13) | N3 | -C2 | 1.368(12) |
| O2 | -O33 | 1.432(18) | N3 | -C3 | 1.332(8) |
| O3 | -O33 | 1.23(3) | N4 | -C1 | 1.320(12) |
| O2 | -H22 | 0.8200 | N5 | -C2 | 1.330(9) |
| O22 | -H222 | 0.8200 | N6 | -C3 | 1.323(12) |
| O1W | -O2W | 1.04(2) | N1 | -H1 | 0.8600 |
| O1W | -H4W | 0.9700 | N4 | -H3 | 0.94(13) |
| O1W | -H1W | 1.1000 | N4 | -H2 | 0.82(14) |
| O1W | -H2W | 0.9800 | N5 | -H4 | 0.76(14) |
| O2W | -H4W | 0.9700 | N5 | -H5 | 0.79(14) |
| O2W | -H1W | 1.3100 | N6 | -H6 | 0.78(14) |
| O2W | -H3W | 1.0000 | N6 | -H7 | 0.81(14) |

Tableau 4. Angles De Liaisons [°]

| | | | | | | | |
|-----|------|-------|----------|----|-----|-----|----------|
| O1 | -Se1 | -O22 | 69.6(8) | C1 | -N4 | -H2 | 132(10) |
| O1 | -Se1 | -O2 | 111.1(8) | C1 | -N4 | -H3 | 112(8) |
| O1 | -Se1 | -O3 | 95.7(7) | H2 | -N4 | -H3 | 113(13) |
| O22 | -Se1 | -O33 | 99.4(7) | H4 | -N5 | -H5 | 125(14) |
| O1 | -Se1 | -O33 | 105.2(6) | C2 | -N5 | -H5 | 112(9) |
| O2 | -Se1 | -O3 | 93.5(7) | C2 | -N5 | -H4 | 119(10) |
| Se1 | -O2 | -O33 | 58.0(7) | H6 | -N6 | -H7 | 112(13) |
| Se1 | -O3 | -O33 | 61.4(11) | C3 | -N6 | -H7 | 124(10) |
| Se1 | -O33 | -O3 | 75.5(10) | C3 | -N6 | -H6 | 123(10) |
| Se1 | -O33 | -O2 | 71.5(7) | N2 | -C1 | -N4 | 120.2(8) |
| Se1 | -O2 | -H22 | 110.00 | N1 | -C1 | -N4 | 118.9(6) |
| Se1 | -O22 | -H222 | 109.00 | N1 | -C1 | -N2 | 120.9(8) |
| H1W | -O1W | -H2W | 118.00 | N3 | -C2 | -N5 | 116.2(8) |
| H3W | -O2W | -H4W | 135.00 | N2 | -C2 | -N5 | 117.8(8) |
| C1 | -N1 | -C3 | 119.9(6) | N2 | -C2 | -N3 | 126.0(6) |
| C1 | -N2 | -C2 | 115.9(8) | N1 | -C3 | -N3 | 121.9(8) |
| C2 | -N3 | -C3 | 115.2(8) | N1 | -C3 | -N6 | 117.8(6) |
| C1 | -N1 | -H1 | 120.00 | N3 | -C3 | -N6 | 120.3(8) |

ANNEXE 1.5

**Cytosinium hydrogène
sélénite**

Cytosinium hydrogène sélénite.

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

| Atom | x | y | z | U(eq) [Å ²] |
|------|------------|------------|------------|-------------------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| O1 | 0.9367(8) | 0.0314(6) | 0.0501(4) | 0.0493(18) |
| N1 | 0.8273(9) | -0.0386(6) | 0.2124(5) | 0.0397(18) |
| N2 | 0.8530(9) | 0.2201(6) | 0.1670(4) | 0.0357(16) |
| N3 | 0.7782(13) | 0.4151(6) | 0.2827(6) | 0.044(2) |
| C1 | 0.8780(10) | 0.0667(8) | 0.1362(6) | 0.038(2) |
| C2 | 0.7904(10) | 0.2660(7) | 0.2622(6) | 0.036(2) |
| C3 | 0.7483(11) | 0.1523(7) | 0.3387(6) | 0.040(2) |
| C4 | 0.7680(13) | 0.0027(8) | 0.3097(6) | 0.040(3) |
| Se1 | 0.43125(8) | 0.36801(5) | 0.02443(9) | 0.0376(2) |
| O2 | 0.2445(8) | 0.3120(5) | -0.0566(4) | 0.0443(16) |
| O3 | 0.3465(11) | 0.3437(5) | 0.1433(4) | 0.054(2) |
| O4 | 0.4177(7) | 0.5612(5) | 0.0084(6) | 0.0439(18) |
| H1 | 0.83362 | -0.13561 | 0.19739 | 0.0474 |
| H2 | 0.87952 | 0.29095 | 0.12175 | 0.0430 |
| H3 | 0.80993 | 0.48179 | 0.23559 | 0.0527 |
| H4 | 0.70881 | 0.17937 | 0.40605 | 0.0480 |
| H5 | 0.73979 | -0.07455 | 0.35830 | 0.0483 |
| H33 | 0.73838 | 0.44585 | 0.34319 | 0.0527 |
| H6 | 0.27130 | 0.33193 | -0.11790 | 0.0667 |

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

| Atom | U(1,1) or U | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|------|-------------|------------|-----------|------------|------------|-------------|
| ---- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| O1 | 0.064(3) | 0.038(2) | 0.046(4) | -0.006(2) | 0.007(2) | 0.005(2) |
| N1 | 0.051(4) | 0.023(2) | 0.045(3) | 0.002(2) | -0.005(3) | 0.000(2) |
| N2 | 0.049(3) | 0.024(2) | 0.034(3) | 0.003(2) | -0.001(3) | 0.000(2) |
| N3 | 0.057(6) | 0.030(2) | 0.045(4) | -0.003(3) | 0.000(3) | 0.003(3) |
| C1 | 0.040(4) | 0.027(3) | 0.047(4) | -0.002(3) | -0.005(3) | 0.000(3) |
| C2 | 0.042(5) | 0.028(3) | 0.039(4) | 0.001(3) | -0.002(3) | 0.001(3) |
| C3 | 0.047(4) | 0.038(4) | 0.034(3) | -0.001(3) | 0.001(3) | -0.004(3) |
| C4 | 0.048(5) | 0.035(4) | 0.038(4) | 0.010(3) | -0.002(3) | -0.001(3) |
| Se1 | 0.0426(3) | 0.0235(3) | 0.0466(3) | -0.0010(5) | -0.0015(5) | 0.0031(2) |
| O2 | 0.052(3) | 0.035(2) | 0.046(3) | -0.007(2) | -0.002(2) | 0.001(2) |
| O3 | 0.101(5) | 0.023(2) | 0.037(3) | 0.003(2) | 0.002(3) | 0.007(3) |
| O4 | 0.051(3) | 0.0246(18) | 0.056(4) | -0.002(2) | 0.003(3) | -0.0027(18) |

Tableau 3. Distances interatomiques [Å]

| | | | | | |
|-----|-----|-----------|----|------|-----------|
| Se1 | -O3 | 1.637(6) | N3 | -C2 | 1.316(8) |
| Se1 | -O4 | 1.683(4) | N1 | -H1 | 0.8600 |
| Se1 | -O2 | 1.734(5) | N2 | -H2 | 0.8600 |
| O1 | -C1 | 1.208(9) | N3 | -H33 | 0.8600 |
| O2 | -H6 | 0.8200 | N3 | -H3 | 0.8600 |
| N1 | -C4 | 1.353(10) | C2 | -C3 | 1.413(10) |
| N1 | -C1 | 1.375(9) | C3 | -C4 | 1.350(9) |
| N2 | -C2 | 1.347(9) | C3 | -H4 | 0.9300 |
| N2 | -C1 | 1.392(9) | C4 | -H5 | 0.9300 |

Tableau 4. Angles De Liaisons [°]

| | | | | | | | |
|-----|------|------|----------|----|-----|-----|----------|
| O2 | -Se1 | -O4 | 99.3(3) | O1 | -C1 | -N2 | 122.5(6) |
| O3 | -Se1 | -O4 | 102.6(3) | N1 | -C1 | -N2 | 113.5(6) |
| O2 | -Se1 | -O3 | 103.8(3) | O1 | -C1 | -N1 | 124.0(6) |
| Se1 | -O2 | -H6 | 109.00 | N2 | -C2 | -N3 | 119.1(7) |
| C1 | -N1 | -C4 | 123.3(6) | N2 | -C2 | -C3 | 118.8(6) |
| C1 | -N2 | -C2 | 125.0(6) | N3 | -C2 | -C3 | 122.0(7) |
| C1 | -N1 | -H1 | 118.00 | C2 | -C3 | -C4 | 117.1(7) |
| C4 | -N1 | -H1 | 118.00 | N1 | -C4 | -C3 | 122.2(7) |
| C1 | -N2 | -H2 | 117.00 | C4 | -C3 | -H4 | 121.00 |
| C2 | -N2 | -H2 | 118.00 | C2 | -C3 | -H4 | 121.00 |
| H3 | -N3 | -H33 | 120.00 | N1 | -C4 | -H5 | 119.00 |
| C2 | -N3 | -H3 | 120.00 | C3 | -C4 | -H5 | 119.00 |

ANNEXE 1

Publications

Liste des travaux scientifiques

Publications

1. «Structural analysis and IR-spectroscopy of a new anilinium hydrogenselenite hybrid compound: A subtle structural phase transition»

Takouachet, R., Benali-Cherif, R., El-Eulmi Bendeif., Benali-Cherif, N., Pillet, S., Schaniel, D. *Inorganica Chimica Acta*. (2016). 446. 6–12.

2. «Cytosinium hydrogen selenite»

Takouachet, R., Benali-Cherif, R. and Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst.* E70, o186–o187.

3. «The structural properties of a noncentrosymmetric polymorph of 4-aminobenzoic acid»

Benali-Cherif, R., **Takouachet, R.**, Bendeif, E-E. and Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst.* C70, 323–325.

4. «A comparative study of two polymorphs of L-aspartic acid hydrochloride»

Benali-Cherif, R., **Takouachet, R.**, Bendeif, E-E. and Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst.* C70,

Communications

1) Cinquième Ecole Marocaine de Cristallographie (EMC5) (Saidia/ Oujda/ Maroc/ 24 - 26 octobre 2013).

2) Troisième Ecole Tunisienne de Cristallographie (TCM3) (Monastir / Tunisie / 07-09 Avril 2013).

3) Workshop, 14-18 Janvier, 2013. Université Abbes Laghrour –Khenchela-
“Characterizations Methods of Nanomaterials and X-ray diffraction”.

4) Université d’été, 6-13 Juillet 2012, Université Abbes Laghrour –Khenchela-
“Summer University for Scientific Research and Advanced technologies: Innovation and Valorization”

5) Congrès international de cristallographie CRAC 4 (Algérie) (Mai 2011)
“Composés hybrides et complexes organométalliques à base d’acides aminés”

Acta Crystallographica Section E

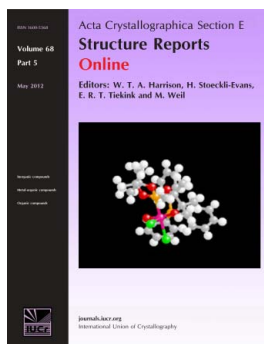
Structure Reports**Online**

ISSN 1600-5368

Cytosinium hydrogen selenite

Radhwane Takouachet, Rim Benali-Cherif and Nourredine Benali-Cherif*Acta Cryst.* (2014). **E70**, o186–o187

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The average publication time is less than one month. Articles are published in a short-format style with enhanced supplementary materials. Each publication consists of a complete package – the published article, HTML and PDF supplements, CIF, structure factors, graphics, and any other submitted supplementary files.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

Cytosinium hydrogen selenite

Radhwane Takouachet, Rim Benali-Cherif and Nouredine Benali-Cherif*

Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions InterAtomiques, Université Abbes Laghrour-Khenchela, 40000 Khenchela, Algeria
Correspondence e-mail: benalicherif@hotmail.com

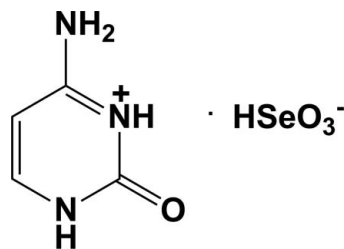
Received 14 January 2014; accepted 17 January 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.013$ Å; R factor = 0.042; wR factor = 0.098; data-to-parameter ratio = 12.0.

In the crystal structure of the title salt, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}^+\cdot\text{HSeO}_3^-$, systematic name 6-amino-2-methylidene-2,3-dihydropyrimidin-1-ium hydrogen selenite, the hydrogenselenite anions and the cytosinium cations are linked *via* $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Se}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Se}$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds, forming a three-dimensional framework.

Related literature

For the crystal structure of cytosine, see: Barker & Marsh (1964), and of cytosine monohydrate, see: Jeffrey & Kinoshita (1963). For examples of some inorganic cytosinium salts, see: Mandel (1977); Bagieu-Beucher (1990). For examples of the structures of cytosinium salts of organic acids, see: Gdaniec *et al.* (1989); Smith *et al.* (2005). For examples of the structure of the hydrogenselenite anion, see: Richie & Harrison (2003); Wang *et al.* (2006); Chomnilpan *et al.* (1981).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}^+\cdot\text{HSeO}_3^-$
 $M_r = 240.09$
Orthorhombic, $Pca2_1$
 $a = 7.0051$ (3) Å
 $b = 8.6342$ (2) Å
 $c = 12.7131$ (3) Å

$V = 768.93$ (4) Å³
 $Z = 4$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 4.86$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.20 \times 0.15 \times 0.10$ mm

Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer
Absorption correction: multi-scan (Blessing, 1995)
 $T_{\min} = 0.295$, $T_{\max} = 0.369$

4568 measured reflections
1494 independent reflections
1283 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.067$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.042$
 $wR(F^2) = 0.098$
 $S = 1.04$
1494 reflections
125 parameters
7 restraints
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$\Delta\rho_{\max} = 0.46$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.49$ e Å⁻³
Absolute structure: Flack parameter determined using 518 quotients $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$ (Parsons *et al.*, 2013)
Absolute structure parameter: -0.02 (3)

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|---|----------|-------------|-------------|---------------|
| $\text{N1}-\text{H1A}\cdots\text{Se1}^{\text{i}}$ | 0.85 (3) | 3.04 (6) | 3.789 (9) | 148 (9) |
| $\text{N1}-\text{H1A}\cdots\text{O3}^{\text{i}}$ | 0.85 (3) | 1.93 (3) | 2.785 (10) | 176 (10) |
| $\text{N2}-\text{H2A}\cdots\text{O4}^{\text{ii}}$ | 0.86 (3) | 1.97 (5) | 2.798 (12) | 160 (10) |
| $\text{N3}-\text{H3A}\cdots\text{Se1}^{\text{iii}}$ | 0.84 (3) | 3.06 (3) | 3.896 (12) | 174 (7) |
| $\text{N3}-\text{H3A}\cdots\text{O2}^{\text{iii}}$ | 0.84 (3) | 2.42 (7) | 3.126 (12) | 141 (8) |
| $\text{N3}-\text{H3A}\cdots\text{O4}^{\text{iii}}$ | 0.84 (3) | 2.42 (4) | 3.196 (17) | 152 (8) |
| $\text{N3}-\text{H3B}\cdots\text{O3}^{\text{ii}}$ | 0.84 (3) | 1.95 (4) | 2.772 (12) | 166 (12) |
| $\text{O2}-\text{H2}\cdots\text{Se1}^{\text{iv}}$ | 0.81 (3) | 2.97 (6) | 3.691 (7) | 149 (10) |
| $\text{O2}-\text{H2}\cdots\text{O4}^{\text{iv}}$ | 0.81 (3) | 1.87 (3) | 2.682 (10) | 180 (14) |
| $\text{C3}-\text{H3}\cdots\text{O1}^{\text{v}}$ | 0.93 | 2.46 | 3.168 (12) | 133 |
| $\text{C4}-\text{H4}\cdots\text{O2}^{\text{vi}}$ | 0.93 | 2.31 | 3.196 (11) | 159 |

Symmetry codes: (i) $x + \frac{1}{2}, -y, z$; (ii) $x + \frac{1}{2}, -y + 1, z$; (iii) $-x + 1, -y + 1, z + \frac{1}{2}$; (iv) $x - \frac{1}{2}, -y + 1, z$; (v) $-x + \frac{3}{2}, y, z + \frac{1}{2}$; (vi) $-x + 1, -y, z + \frac{1}{2}$.

Data collection: *COLLECT* (Hooft, 1998); cell refinement: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK*; program(s) used to solve structure: *SIR2004* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL2013* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *SHELXL2013* and *PLATON*.

We are grateful to Dr M. Giorgi, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Marseille, France, for providing access to the X-ray diffraction facilities. We also thank Abbes Laghrour Khenchela University, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique–Algeria and the Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique–Algeria for financial support.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: SU2689).

References

- Bagieu-Beucher, M. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 238–240.
Barker, D. L. & Marsh, R. E. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1581–1587.
Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
Chomnilpan, S., Liminga, R., Sonneveld, E. J. & Visser, J. W. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 2217–2220.
Gdaniec, M., Brycki, B. & Szafran, M. (1989). *J. Mol. Struct.* pp. 57–64.

- Hooft, R. W. W. (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Jeffrey, G. A. & Kinoshita, Y. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 20–28.
- Mandel, N. S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1079–1082.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C.W. Carter Jr & R.M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Parsons, S., Flack, H. D. & Wagner, T. (2013). *Acta Cryst.* **B69**, 249–259.
- Ritchie, L. K. & Harrison, W. T. A. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1296–o1298.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Smith, G., Wermuth, U. D. & Healy, P. C. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o746–o748.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- Wang, J.-J., Tessier, C. & Holm, R. H. (2006). *Inorg. Chem.* **45**, 2979–2988.

supplementary materials

Acta Cryst. (2014). E70, o186–o187 [doi:10.1107/S1600536814001275]

Cytosinium hydrogen selenite

Radhwane Takouachet, Rim Benali-Cherif and Nourredine Benali-Cherif

1. Comment

The crystal structure of cytosine (Barker & Marsh, 1964) and cytosine monohydrate (Jeffrey & Kinoshita, 1963) were determined many years ago. Many inorganic cytosinium salts have been synthesized, including the hydrochloride (Mandel, 1977) and the dihydrogenmonophosphate (Bagieu-Beucher, 1990) salts. Cytosinium salts of organic acids are also common, these include for example, cytosinium trichloroacetate (Gdaniec *et al.*, 1989) and cytosinium 3,5-dinitrosalicylate (Smith *et al.*, 2005). We report herein on the molecular structure of a new cytosinium salt formed by the reaction of cytosine with selenious acid.

The structure of the title salt is illustrated in Fig. 1. The HSeO_3^- ion is pyramidal with two short Se—O bonds, Se1—O3 = 1.634 (8) Å and Se1—O4 = 1.686 (6) Å, and a longer Se—OH bond, Se1—O2 = 1.738 (7) Å. These values are very similar to those described in the literature (Richie & Harrison, 2003; Wang *et al.*, 2006; Chomnilpan *et al.*, 1981). The geometry of this inorganic moiety clearly implies that one proton was transferred from selenious acid to cytosine.

In the crystal, the anions and cations are linked *via* N—H \cdots O/Se, O—H \cdots O/Se and C—H \cdots O hydrogen bonds forming a three-dimensional framework (Table 1 and Fig. 2).

2. Experimental

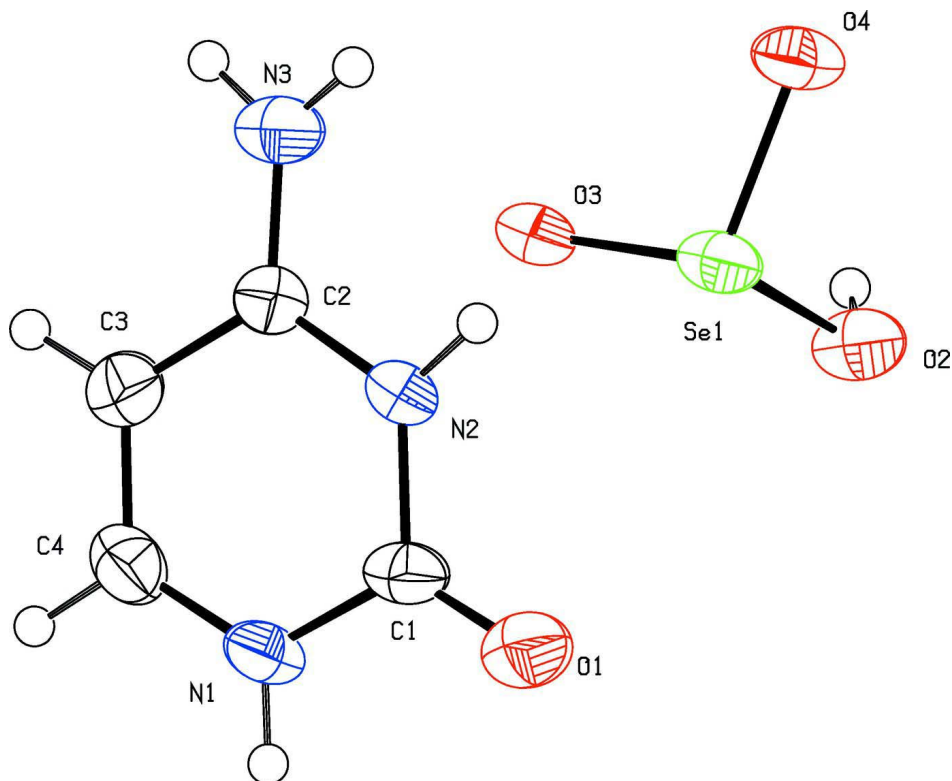
Selenious acid (H_2SeO_3) was added to an aqueous solution of cytosine in the stoichiometric ratio 1:1, at room temperature. After four weeks colourless prismatic crystals of the title salt were obtained.

3. Refinement

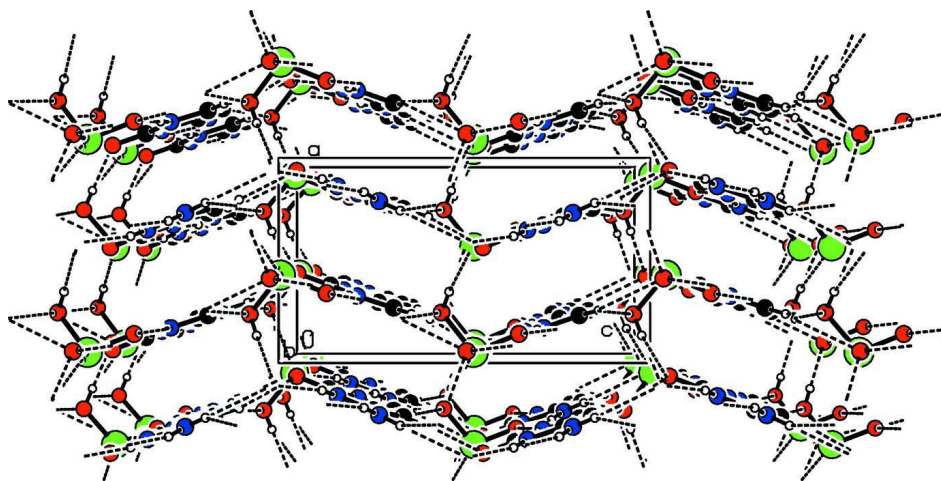
All the H atoms could be located in difference Fourier maps and this was confirmed by plotting difference Fourier maps using the ContourDif routine in PLATON (Spek, 2009). In the final cycles of refinement the NH_2 distances were restrained to N—H = 0.86 (2) and H \cdots H = 1.33 (2) Å with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$. The OH distance was restrained to O—H = 0.82 (2) Å with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$. The C bound H atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms: C—H = 0.93 Å with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Computing details

Data collection: *COLLECT* (Hooft, 1998); cell refinement: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SIR2004* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL2013* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *SHELXL2013* (Sheldrick, 2008) and *PLATON* (Spek, 2009).

**Figure 1**

A view of the molecular structure of the title salt, with atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

**Figure 2**

A view along the b axis of the crystal packing of the title compound. The hydrogen-bonds are shown as dashed lines (See Table 1 for details).

6-Amino-2-methylidene-2,3-dihydropyrimidin-1-ium hydrogen selenite

Crystal data

$C_4H_6N_3O^+ \cdot HSeO_3^-$

$M_r = 240.09$

Orthorhombic, $Pca2_1$

$a = 7.0051 (3) \text{ \AA}$

$b = 8.6342 (2) \text{ \AA}$

$c = 12.7131 (3) \text{ \AA}$

$V = 768.93 (4) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$F(000) = 472$

$D_x = 2.074 \text{ Mg m}^{-3}$

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

Cell parameters from 5415 reflections

$\theta = 3.8\text{--}29.5^\circ$

$\mu = 4.86 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$

Prism, colourless

$0.20 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}$

Data collection

Nonius KappaCCD

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

$\omega - \theta$ scans

Absorption correction: multi-scan

(Blessing, 1995)

$T_{\min} = 0.295$, $T_{\max} = 0.369$

4568 measured reflections

1494 independent reflections

1283 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.067$

$\theta_{\max} = 26.0^\circ$, $\theta_{\min} = 3.8^\circ$

$h = -8 \rightarrow 8$

$k = -10 \rightarrow 10$

$l = -14 \rightarrow 15$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.042$

$wR(F^2) = 0.098$

$S = 1.04$

1494 reflections

125 parameters

7 restraints

Primary atom site location: structure-invariant

direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier

map

Hydrogen site location: difference Fourier map

H atoms treated by a mixture of independent

and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0404P)^2 + 0.8215P]$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$\Delta\rho_{\max} = 0.46 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.49 \text{ e \AA}^{-3}$

Extinction correction: *SHELXL*,

$F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinction coefficient: 0.018 (4)

Absolute structure: Flack parameter determined

using 518 quotients $[(I^+) - (I^-)] / [(I^+) + (I^-)]$ (Parsons

et al., 2013)

Absolute structure parameter: $-0.02 (3)$

Special details

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

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

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-----|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| O1 | 0.9370 (10) | 0.0316 (8) | 0.0502 (5) | 0.050 (2) |
| N1 | 0.8269 (12) | -0.0384 (8) | 0.2127 (7) | 0.0392 (19) |
| H1A | 0.832 (17) | -0.134 (5) | 0.194 (8) | 0.047* |
| N2 | 0.8534 (12) | 0.2200 (8) | 0.1669 (6) | 0.0363 (17) |
| H2A | 0.885 (14) | 0.300 (8) | 0.130 (7) | 0.044* |
| N3 | 0.7775 (19) | 0.4148 (8) | 0.2818 (10) | 0.047 (3) |

| | | | | |
|-----|--------------|-------------|--------------|-------------|
| H3A | 0.732 (17) | 0.455 (9) | 0.337 (5) | 0.056* |
| H3B | 0.817 (16) | 0.489 (8) | 0.245 (6) | 0.056* |
| C1 | 0.8779 (14) | 0.0666 (10) | 0.1365 (8) | 0.037 (2) |
| C2 | 0.7901 (14) | 0.2661 (10) | 0.2619 (8) | 0.036 (2) |
| C3 | 0.7485 (14) | 0.1527 (10) | 0.3383 (8) | 0.041 (2) |
| H3 | 0.7088 | 0.1799 | 0.4056 | 0.049* |
| C4 | 0.7686 (17) | 0.0029 (10) | 0.3095 (8) | 0.041 (2) |
| H4 | 0.7413 | -0.0742 | 0.3583 | 0.049* |
| Se1 | 0.43127 (11) | 0.36795 (7) | 0.02452 (11) | 0.0378 (4) |
| O2 | 0.2460 (11) | 0.3114 (7) | -0.0579 (6) | 0.0444 (16) |
| H2 | 0.147 (10) | 0.350 (12) | -0.038 (10) | 0.067* |
| O3 | 0.3461 (15) | 0.3439 (7) | 0.1431 (6) | 0.054 (2) |
| O4 | 0.4180 (9) | 0.5615 (6) | 0.0084 (8) | 0.0432 (19) |

Atomic displacement parameters (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| O1 | 0.063 (4) | 0.039 (3) | 0.048 (6) | 0.004 (3) | 0.007 (3) | -0.006 (3) |
| N1 | 0.051 (5) | 0.022 (3) | 0.045 (5) | 0.001 (3) | -0.005 (4) | 0.003 (3) |
| N2 | 0.051 (4) | 0.023 (4) | 0.035 (4) | 0.000 (3) | -0.001 (3) | 0.004 (3) |
| N3 | 0.062 (8) | 0.029 (3) | 0.049 (5) | 0.002 (5) | 0.004 (5) | -0.004 (4) |
| C1 | 0.038 (5) | 0.024 (4) | 0.047 (6) | -0.001 (4) | -0.004 (4) | -0.004 (4) |
| C2 | 0.043 (7) | 0.030 (4) | 0.035 (6) | 0.004 (4) | -0.002 (5) | -0.001 (4) |
| C3 | 0.050 (6) | 0.036 (5) | 0.036 (5) | -0.004 (4) | 0.000 (4) | -0.002 (4) |
| C4 | 0.045 (6) | 0.035 (5) | 0.042 (6) | -0.003 (4) | -0.003 (5) | 0.009 (4) |
| Se1 | 0.0425 (5) | 0.0233 (4) | 0.0475 (5) | 0.0031 (3) | -0.0018 (7) | -0.0008 (7) |
| O2 | 0.046 (4) | 0.035 (3) | 0.053 (4) | 0.002 (3) | -0.002 (3) | -0.009 (3) |
| O3 | 0.098 (6) | 0.022 (3) | 0.041 (4) | 0.005 (3) | -0.001 (4) | 0.002 (3) |
| O4 | 0.052 (3) | 0.023 (3) | 0.055 (5) | -0.001 (2) | 0.003 (4) | -0.001 (3) |

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

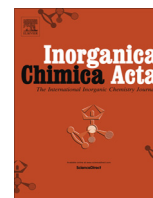
| | | | |
|-----------|------------|----------|------------|
| O1—C1 | 1.211 (11) | N3—H3B | 0.84 (3) |
| N1—C4 | 1.345 (14) | C2—C3 | 1.409 (13) |
| N1—C1 | 1.374 (13) | C3—C4 | 1.352 (12) |
| N1—H1A | 0.85 (3) | C3—H3 | 0.9300 |
| N2—C2 | 1.346 (11) | C4—H4 | 0.9300 |
| N2—C1 | 1.391 (11) | Se1—O3 | 1.634 (8) |
| N2—H2A | 0.86 (3) | Se1—O4 | 1.686 (6) |
| N3—C2 | 1.312 (12) | Se1—O2 | 1.738 (7) |
| N3—H3A | 0.84 (3) | O2—H2 | 0.81 (3) |
| C4—N1—C1 | 123.3 (7) | N3—C2—C3 | 122.2 (10) |
| C4—N1—H1A | 121 (7) | N2—C2—C3 | 118.7 (8) |
| C1—N1—H1A | 115 (7) | C4—C3—C2 | 117.2 (9) |
| C2—N2—C1 | 124.9 (8) | C4—C3—H3 | 121.4 |
| C2—N2—H2A | 110 (7) | C2—C3—H3 | 121.4 |
| C1—N2—H2A | 125 (7) | N1—C4—C3 | 122.2 (8) |
| C2—N3—H3A | 126 (6) | N1—C4—H4 | 118.9 |
| C2—N3—H3B | 128 (6) | C3—C4—H4 | 118.9 |

| | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| H3A—N3—H3B | 106 (5) | O3—Se1—O4 | 102.6 (4) |
| O1—C1—N1 | 124.3 (9) | O3—Se1—O2 | 104.3 (5) |
| O1—C1—N2 | 122.1 (9) | O4—Se1—O2 | 99.4 (4) |
| N1—C1—N2 | 113.6 (8) | Se1—O2—H2 | 110 (9) |
| N3—C2—N2 | 119.0 (9) | | |
| C4—N1—C1—O1 | 177.3 (10) | C1—N2—C2—C3 | 1.5 (15) |
| C4—N1—C1—N2 | -3.4 (14) | N3—C2—C3—C4 | -179.2 (12) |
| C2—N2—C1—O1 | -179.4 (10) | N2—C2—C3—C4 | -2.4 (15) |
| C2—N2—C1—N1 | 1.3 (13) | C1—N1—C4—C3 | 2.7 (17) |
| C1—N2—C2—N3 | 178.4 (10) | C2—C3—C4—N1 | 0.4 (16) |

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

| <i>D</i> —H \cdots <i>A</i> | <i>D</i> —H | H \cdots <i>A</i> | <i>D</i> \cdots <i>A</i> | <i>D</i> —H \cdots <i>A</i> |
|------------------------------------|-------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| N1—H1A \cdots Se1 ⁱ | 0.85 (3) | 3.04 (6) | 3.789 (9) | 148 (9) |
| N1—H1A \cdots O3 ⁱ | 0.85 (3) | 1.93 (3) | 2.785 (10) | 176 (10) |
| N2—H2A \cdots O4 ⁱⁱ | 0.86 (3) | 1.97 (5) | 2.798 (12) | 160 (10) |
| N3—H3A \cdots Se1 ⁱⁱⁱ | 0.84 (3) | 3.06 (3) | 3.896 (12) | 174 (7) |
| N3—H3A \cdots O2 ⁱⁱⁱ | 0.84 (3) | 2.42 (7) | 3.126 (12) | 141 (8) |
| N3—H3A \cdots O4 ⁱⁱⁱ | 0.84 (3) | 2.42 (4) | 3.196 (17) | 152 (8) |
| N3—H3B \cdots O3 ⁱⁱ | 0.84 (3) | 1.95 (4) | 2.772 (12) | 166 (12) |
| O2—H2 \cdots Se1 ^{iv} | 0.81 (3) | 2.97 (6) | 3.691 (7) | 149 (10) |
| O2—H2 \cdots O4 ^{iv} | 0.81 (3) | 1.87 (3) | 2.682 (10) | 180 (14) |
| C3—H3 \cdots O1 ^v | 0.93 | 2.46 | 3.168 (12) | 133 |
| C4—H4 \cdots O2 ^{vi} | 0.93 | 2.31 | 3.196 (11) | 159 |

Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y, z$; (ii) $x+1/2, -y+1, z$; (iii) $-x+1, -y+1, z+1/2$; (iv) $x-1/2, -y+1, z$; (v) $-x+3/2, y, z+1/2$; (vi) $-x+1, -y, z+1/2$.



Structural analysis and IR-spectroscopy of a new anilinium hydrogenselenite hybrid compound: A subtle structural phase transition



Radhwane Takouachet^a, Rim Benali-Cherif^a, El-Eulmi Bendeif^{b,c,*}, Nourredine Benali-Cherif^{a,d}, Sébastien Pillet^{b,c}, Dominik Schaniel^{b,c}

^a Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions InterAtomiques, Université Abbes Laghrour-Khenchela, 40000 Khenchela, Algeria

^b Université de Lorraine, CRM2, UMR 7036, Vandoeuvre-les-Nancy F-54506, France

^c CNRS, CRM2, UMR 7036, Vandoeuvre-les-Nancy F-54506, France

^d Ecole Nationale Polytechnique-Constantine (ENPC), 25000 Constantine, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 October 2015

Received in revised form 19 February 2016

Accepted 22 February 2016

Available online 2 March 2016

Keywords:

Phase transition
X-ray diffraction
IR spectroscopy
Molecular disorder
Hybrid compound

ABSTRACT

An interesting structural behavior has been detected and characterized in a new anilinium based compound by single crystal X-ray diffraction measurements and infrared spectroscopy. The temperature dependent structural investigation reveals that the studied compound undergoes a subtle non-centrosymmetric to centrosymmetric structural phase transition. At room temperature the crystal structure is non-centrosymmetric and is characterized by an important disorder in the organic part where the independent aromatic rings are rotated around the C1–C4 and C7–C10 molecular axis by 52.06(6)° and 56.25(4)° respectively. By decreasing the temperature to 100 K the organic cation is less disordered and the rotation angle of the aromatic rings changes to 54.73(2)°. As a consequence, the low temperature structure becomes centrosymmetric. The infrared spectra recorded on cooling and heating the sample in the temperature range of 300–9 K support this analysis. The ammonium group (NH₃) is significantly affected by the temperature change. This effect results, when cooling the sample below 140 K, in the appearance of a new vibrational band corresponding to the (NH₃)-wagging modes at 705 cm⁻¹. The phenomenon is completely reversible and the new vibrational band disappears upon heating the sample above 140 K. Moreover, the ν(C–N)-stretching and the (NH₃)-scissoring modes are also affected by the temperature variation as can be seen in the spectral ranges of 1250–1400 cm⁻¹ and 1610–1635 cm⁻¹ respectively. The spectroscopic results are complementary to the structural analysis and indicate that the structural phase transition is correlated with the molecular rotation of the aromatic moieties around the C1–C4 axis that affect the different vibrational modes of the ammonium group.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The organic–inorganic hybrid compounds have been extensively studied over the last few decades for their specific properties and potential applications. These compounds display a wide range of molecular interactions network, from strong ionic and hydrogen bonding to weak van der Waals contacts. It is well established that hydrogen bonding play a key role in molecular association processes and therefore it provides a source of novel materials with very promising physical, chemical and biological properties [1–13]. The organic–inorganic salts based on amino acids, amines and their derivatives are among the most investigated systems

owing to their use in drug design processing and in non-linear optical devices. For instance, aniline derivatives are used as starting materials in several industrial and pharmaceutical processes because they can serve as precursors in the synthesis of dyes, pesticides and antioxidants [14,15]. They are also used in the elaboration of electro-optical materials with non-linear optical responses [16]. In this respect, a number of ortho- and para-substituted anilinium derivatives exhibit very interesting optical properties associated with structural phase transitions [17,18]. It has been shown that 2-methoxyanilinium nitrate [19], p-nitroanilinium nitrate [20], p-nitroanilinium perchlorate [21] have very promising third order nonlinear optical properties. Very recently, the crystal structure and the optical properties of p-nitroanilinium sulfate have been described by Bouchouit and co-workers [22]. It was found that second order optical properties are correlated to the reversible structural phase transition that occurs at 338 K. Some of inorganic

* Corresponding author at: Université de Lorraine, CRM2, UMR 7036, Vandoeuvre-les-Nancy F-54506, France. Tel.: +33 (0)3 83 68 48 70; fax: +33 (0)3 83 68 43 00.
E-mail address: el-eulmi.bendeif@univ-lorraine.fr (E.-E. Bendeif).

anilinium and substituted anilinium salts exhibit structural phase transitions induced by order/disorder of the ammonium (NH_4^+) groups [23]. The spectroscopic studies of anilinium halides [24] showed a subtle phase transition associated with unexpected structural features. The present work, continues a series of our research since several years on hybrid compounds of anilinium derivative salts [25–30]. It is noteworthy that the structural analysis of hybrid compounds based on selenious acid and amine is still scarce and quite disparate. So far, only nine crystal structures of amine–selenious compounds are deposited in the *Cambridge Structural Database* (CSD, Version 1.17, 2015) [31].

Herein, we report the X-ray single crystal structural analysis of a new anilinium–selenious hybrid compound. The temperature dependent structural investigation reveals that the studied compound undergoes a subtle non-centrosymmetric to centrosymmetric structural phase transition. In order to get more insight on this interesting and subtle behavior, we discuss in this paper the relevant structural parameters we obtained from variable temperature single crystal measurements, infrared spectroscopy and DSC analysis.

2. Experimental

2.1. Synthesis and crystallization

Crystals of anilinium hydrogenselenite monohydrate: $[(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ were obtained from an aqueous solution of selenious acid added to aniline in the stoichiometric ratio 1:1 at room temperature. After four weeks of slow evaporation, small colorless single crystals appeared.

2.2. Single crystal X-ray diffraction and structure refinement details

The temperature dependent single crystal X-ray diffraction experiments were performed on a SuperNova Dual Wavelength Microfocus diffractometer equipped with a 135 mm Atlas CCD detector, using Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). All the measurements were carried out on the same single crystal. The temperature of the sample was controlled with a liquid-nitrogen Oxford Cryostream cooling device. Three different data sets have been collected at 293 K, 225 K and 100 K respectively. In order to ensure high redundancies, the intensity data were accurately collected using ω oscillation scans of 1° per frame repeated at different φ positions. The exposure time was 30 s per frame for the 100 K data and 60 s for the 225 K and 293 K data. Coverage of reciprocal space was more than 99.9% complete to $(\sin \theta_{\text{max}}/\lambda)$ of 0.765 \AA^{-1} . The unit cell determination and data integration were carried out using the *CrysAlis* program suite [32]. Absorption effects were corrected by numerical methods based on crystal face indexing. The structure was solved by direct methods and successive Fourier difference syntheses and refined against F^2 by weighted full-matrix least-squares methods using the *SHELXL97* program [33]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, hydrogen atoms were located in difference Fourier maps and treated using a riding model, constraining the isotropic displacement parameters to the appropriate values of the attached atoms (1.2 times for C atoms and 1.5 times for N and O atoms). One notes that the H atoms of water molecules and hydroxyl groups were refined with restrained O–H distances (O–H = $0.96(2) \text{ \AA}$). These values are much more appropriate compared to the standard DFIX restraints ($0.84(2) \text{ \AA}$) used with *SHELXL* and lead to more realistic structural parameters as also shown by the calculated Fourier difference maps obtained after the refinement of the H atoms. The FLAT (for the flat geometry) and DELU (for rigid group) restraints were also used for the refinement of the disordered aromatic rings.

All calculations were carried out using the WinGX software package [34]. The crystallographic data, measurements and refinement details are summarized in Table 1.

2.3. Calorimetric measurements

The differential scanning calorimetry (DSC) experiments were performed on DSC1 Mettler-Toledo instrument equipped with a high sensitivity DSC HSS8 sensor. 2.18 mg of microcrystalline powder of anilinium hydrogenselenite monohydrate were first sealed in an aluminum pan and then submitted to two subsequent cooling–heating cycles in the 123–300 K temperature range. The measurements were made under nitrogen at atmospheric pressure and the cooling and heating scan rates were kept at 5 K min^{-1} .

2.4. Infrared spectroscopy

The infrared spectra were recorded in the spectral range of 400–4000 cm^{-1} , using a Nicolet 5700 FT-IR spectrometer with a resolution of 2 cm^{-1} . The sample was ground, mixed with KBr and pressed into pellets. The KBr pellets were glued with silver paste on a copper cold-finger of an Oxford closed-cycle cryostat, equipped with KBr windows. The measurements were performed by cooling and heating the KBr pellets in the temperature range of 300–9 K. The temperature was regulated by a MercuryITC temperature controller in the range of 9–300 K and the vacuum inside the cryostat was 10^{-4} mbar .

3. Results and discussion

3.1. The crystal structure

The crystal structure of $[(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})^+, (\text{HSeO}_3)^-, \text{H}_2\text{O}]$ was first studied at room temperature. It belongs to the triclinic *P1* space group. The asymmetric unit consists of two structurally independent and disordered anilinium organic cations $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})^+$, two hydrogenselenite anions $(\text{HSeO}_3)^-$ and one water molecule as shown in Fig. 1. The selected structural parameters are given in Table 2.

The crystal packing is built of layers parallel to the *bc* plane of alternating anilinium cations and hydrogenselenite anions interconnected by N–H...O hydrogen bonds. The water molecules are located within the anionic layers and allow therefore the connection between the anionic groups by a pseudo-centrosymmetric O–H...O hydrogen bond. One notes that there are no hydrogen bonds between the organic cations (see Fig. 2).

The geometrical features of the inorganic anions $(\text{HSeO}_3)^-$ (Table 2) are typical and are in good agreement with those observed in similar compounds [35]. However the molecular structure shows an important disorder of the organic part where the two symmetry independent aromatic rings are rotated around the C1–C4 and C7–C10 molecular axes by $52.06(6)^\circ$ and $56.25(4)^\circ$ respectively. In order to determine the nature of such atypical disorder (static or dynamic) we investigated the temperature dependent changes in the 100–293 K temperature range of: (i) the unit-cell parameters and (ii) the structural parameters.

3.2. Thermal behavior

3.2.1. Temperature dependence of the unit cell parameters

The temperature dependent changes of selected unit cell parameters (*a*, *b* and *V*) in the 293–100 K temperature range are depicted in Fig. 3 (for more details see Table 1S in Supporting information). By cooling the sample from room temperature (293 K) to 100 K one can clearly distinguish two different behaviors: from

Table 1
Main crystallographic data and structure refinement details for $C_6H_{11}NO_4Se$ at 100, 225 and 293 K.

| Crystal data | $C_6H_{11}NO_4Se$ | $C_6H_{11}NO_4Se$ | $C_6H_{11}NO_4Se$ |
|--|---|--------------------|--------------------|
| Empirical formula | $C_6H_{11}NO_4Se$ | $C_6H_{11}NO_4Se$ | $C_6H_{11}NO_4Se$ |
| Molecular weight (g/mol) | 240.12 | 240.12 | 240.12 |
| <i>T</i> (K) | 100 | 225 | 293 |
| Calculated density (g/cm ³) | 1.758 | 1.734 | 1.726 |
| Crystal system | triclinic | triclinic | triclinic |
| Space group | $P\bar{1}$ | $P1$ | $P1$ |
| <i>a</i> (Å) | 4.7212(2) | 4.7423(3) | 4.7635(4) |
| <i>b</i> (Å) | 9.3681(3) | 9.4263(8) | 9.4658(9) |
| <i>c</i> (Å) | 11.1290(3) | 11.1599(7) | 11.184(1) |
| α (°) | 107.297(3) | 107.271(6) | 107.238(8) |
| β (°) | 92.294(3) | 92.652(6) | 92.815(8) |
| γ (°) | 103.549(3) | 103.370(7) | 103.301(8) |
| <i>V</i> (Å ³) | 453.68(3) | 459.91(6) | 464.97(8) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 |
| μ (mm ⁻¹) | 4.12 | 4.06 | 4.01 |
| Crystal size (mm) | 0.40 × 0.30 × 0.20 | 0.40 × 0.30 × 0.20 | 0.40 × 0.30 × 0.20 |
| Data collection | SuperNova Dual Wavelength Microfocus diffractometer, Mo $K\alpha$ $\lambda = 0.71073$ Å | | |
| Diffractometer, radiation | 0.334, 0.825 | | |
| <i>T</i> _{minimum} , <i>T</i> _{maximum} | 0.303, 0.798 | | |
| No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections | 14837, 3183, 3035 | | |
| <i>R</i> _{int} | 0.035 | | |
| (sin θ/λ) _{maximum} (Å ⁻¹) | 0.764 | | |
| Refinement | 0.048, 0.099, 1.06 | | |
| <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i> | 0.018, 0.043, 1.05 | | |
| No. of unique reflections | 3183 | | |
| No. of parameters | 194 | | |

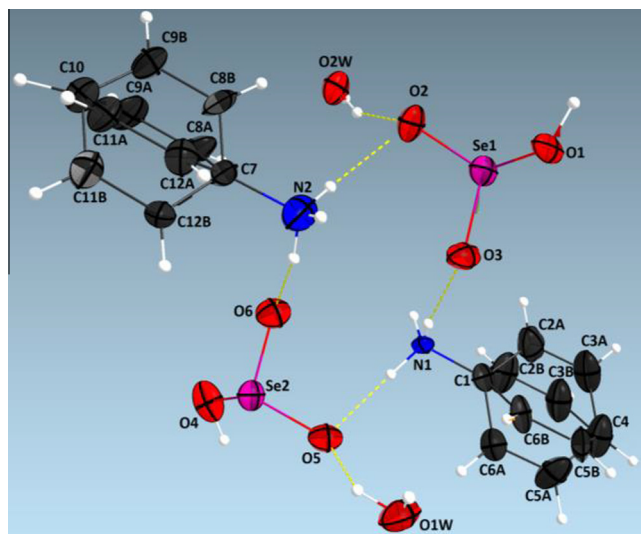


Fig. 1. The asymmetric unit of $[(C_6H_8N)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$, showing the atom-labeling scheme. The two symmetry independent aromatic rings are disordered over two orientations. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small gray spheres of arbitrary radii.

293 to 150 K, the cell parameters exhibit a similar behavior and show continuous structure contraction ($\Delta a/a \sim -1\%$, $\Delta b/b \sim -1.2\%$ and $\Delta V/V \sim -1.9\%$ referring to 293 K). However, at temperatures between 140 and 110 K we observe an anomalous behavior with discontinuity in cell parameters then decrease again at 100 K. To get more insight on this subtle and unexpected thermal behavior, we performed a calorimetric analysis in the temperature range of 123–300 K.

3.2.2. The DSC analysis

The thermal behavior of the title compound has also been studied using differential scanning calorimetry (DSC), in order to inves-

Table 2

Selected structural parameters, bond lengths (Å) and bond angles (°) for $C_6H_{11}NO_4Se$ at 100, 225 and 293 K.

| | (100 K) | (225 K) | (293 K) |
|-------------------------|------------|-----------|-----------|
| Bond lengths (Å) | | | |
| Se1–O3 | 1.6654(8) | 1.676(14) | 1.64(2) |
| Se1–O2 | 1.6789(9) | 1.682(14) | 1.71(2) |
| Se1–O1 | 1.7735(8) | 1.752(14) | 1.76(2) |
| Se2–O6 | – | 1.646(14) | 1.64(2) |
| Se2–O5 | – | 1.659(15) | 1.67(2) |
| Se2–O4 | – | 1.790(11) | 1.789(16) |
| N1–C1 | 1.4611(15) | 1.463(2) | 1.48(3) |
| N2–C7 | – | 1.455(2) | 1.45(3) |
| Bond angles (°) | | | |
| O3–Se1–O2 | 104.05(4) | 103.7(7) | 103.7(11) |
| O3–Se1–O1 | 97.02(4) | 97.1(7) | 97.8(11) |
| O2–Se1–O1 | 100.94(4) | 101.2(7) | 101.1(10) |
| O6–Se2–O5 | – | 104.8(7) | 105.2(11) |
| O6–Se2–O4 | – | 97.0(6) | 101.6(10) |
| O5–Se2–O4 | – | 96.6(9) | 100.6(7) |

tigate an occurrence of phase transition that may explain the disorder of the organic cation. The DSC results are shown in Fig. 4. As can be seen, the DSC curves did not show any evident signature for a possible phase transition at temperatures between 300 K and 123 K. It is also noteworthy that the different DSC curves measured with different cooling–heating rates (5 K min⁻¹ and 10 K min⁻¹) did not show any significant effects that can be related to a possible structural phase transition.

3.2.3. Structures at low temperatures (225 K and 100 K)

The asymmetric units of the title compound at 225 K and 100 K are shown in Fig. 5. The crystal structure at 225 K remains triclinic, as at room temperature, with a non-centrosymmetric space group $P1$. When the temperature decreases to 100 K, the space group changed from $P1$ to $P\bar{1}$. To verify the structural phase transition, the low temperature (100 K) crystal structure has been resolved and refined in both $P1$ and $P\bar{1}$ space groups. The structural model was essentially the same, however the centrosymmetric ($P\bar{1}$) struc-

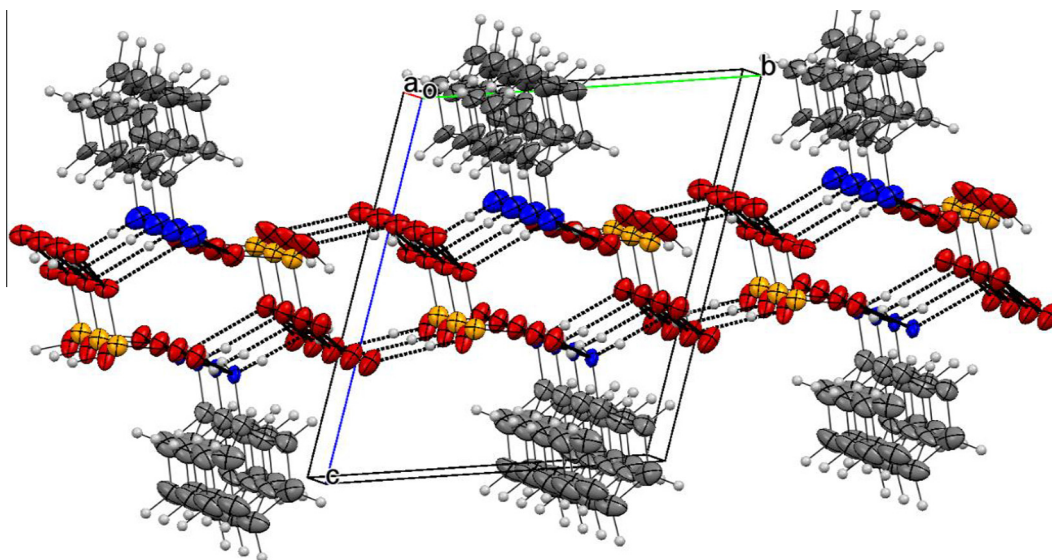


Fig. 2. The crystal packing of the title compound, showing the different bonding schemes of anilinium cations and the anionic part.

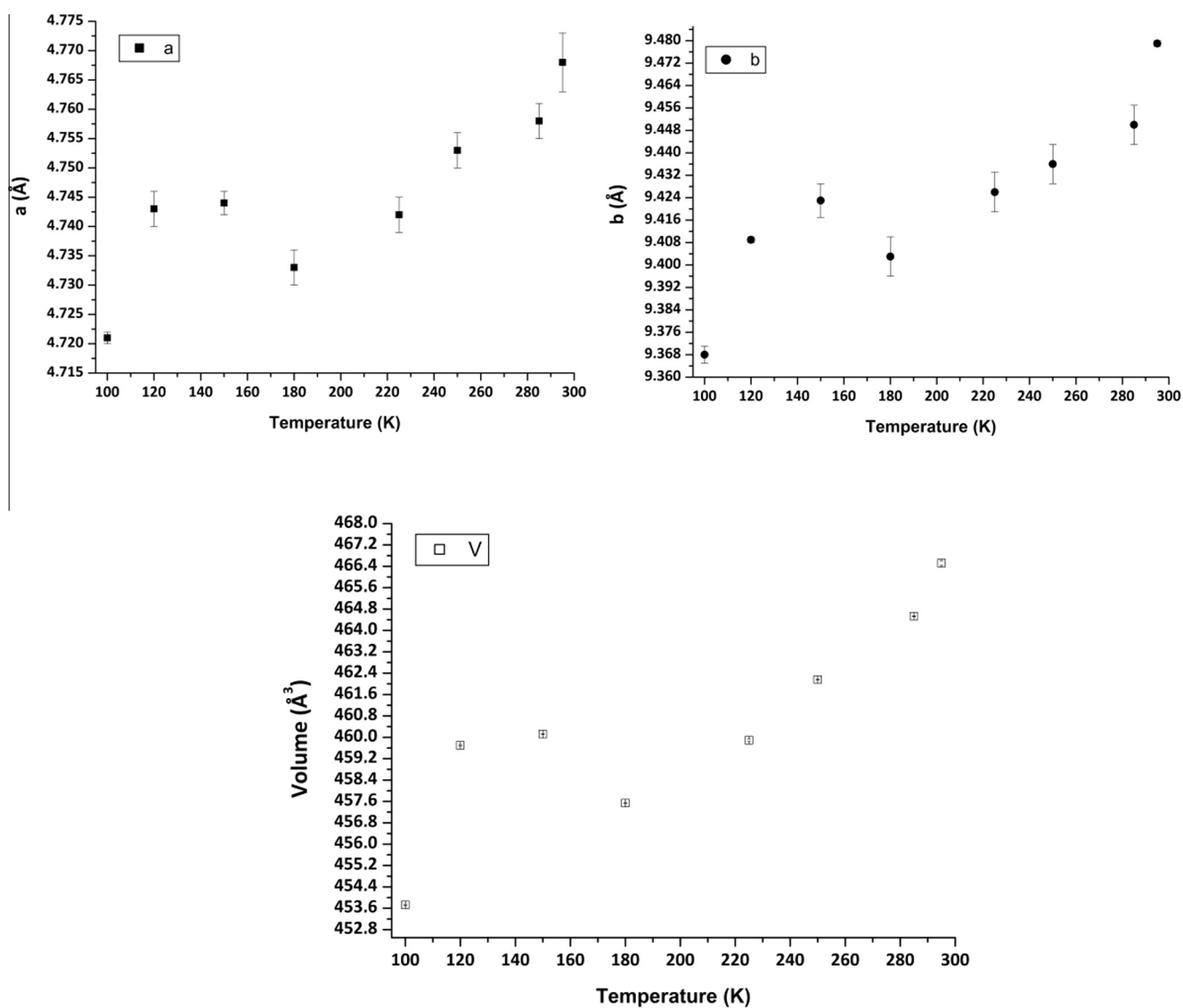


Fig. 3. Temperature dependence of the unit-cell parameters a (Å), b (Å) and V (Å³).

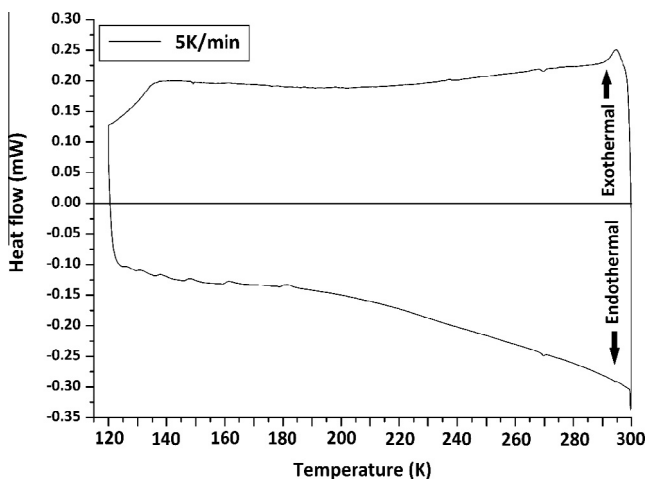


Fig. 4. Differential scanning calorimetry (DSC) curves of $[(C_6H_8N)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$ upon cooling and heating the crystalline sample in the 300–123 K temperature range.

tural model leads to more precise results as reflected from the geometrical parameters and the agreement factors ($R(F^2) = 0.018$ and $wR(F^2) = 0.043$ for the $P\bar{1}$ model compared to the values of 0.025 and 0.061 respectively for the $P1$ model). As discussed above, such subtle structural changes might explain the unusual thermal behavior of unit cell parameters between 140 K and 100 K (see Fig. 3). On the other hand, the FT-IR measurements, discussed hereafter, show significant changes on cooling and heating the sample below 130 K. Thereafter, we compare the two structural models: $P1$ at 225 K and $P\bar{1}$ at 100 K. The crystal structures show no obvious changes at the two different temperatures. The two symmetry-independent molecules have very similar geometrical parameters (Table 2). At 100 K, the anionic moieties are characterized by distorted tetrahedral geometry around the selenium atom, where each central selenium atom is connected to two terminal oxygen atoms (Se1–O3: 1.6654(8) Å and Se1–O2: 1.6789(9) Å) with significantly shorter bond lengths than the protonated Se1–OH bond (Se1–O1: 1.7735(8) Å). At 225 K, the two inorganic anions still adopt the distorted configuration. Inside the $(HSeO_3)^-$ tetrahedra the Se–O bond lengths range from 1.646(14) Å to 1.682(14) Å and are shorter by $\sim 0.105(14)$ Å than the Se–OH bonds (Se1–O1: 1.752(14) Å and Se1–O1: 1.790(11) Å). One can notice that the Se–O bond lengths are different at both temperatures. These differences are well correlated with the number and the strength of the hydrogen bonds formed by the oxygen atoms. The terminal oxygen atoms O2 (at 100 K) and O2 and O5 (at 225 K) are involved in three hydrogen bonds: one O–H...O and

Table 3
Selected hydrogen bonds parameters (Å, °).

| D–H...A | D–H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D–H...A (°) |
|-----------------------------|-----------|-----------|------------|-------------|
| <i>(100 K)</i> | | | | |
| N1–H1B...O3 ⁱ | 0.923(18) | 1.869(18) | 2.7916(13) | 177.7(16) |
| N1–H1C...O2 ⁱⁱ | 0.905(19) | 1.908(19) | 2.8131(13) | 178.1(17) |
| N1–H1A...O3 | 0.877(18) | 1.886(18) | 2.7536(13) | 169.7(17) |
| O1–H1...O1W | 0.9786(9) | 1.6688(9) | 2.6276(13) | 165.47(6) |
| O1W–H1W...O2 ⁱⁱⁱ | 0.977(2) | 1.799(5) | 2.7643(12) | 168.9(19) |
| O1W–H2W...O2 ^{iv} | 0.976(2) | 1.818(4) | 2.7880(12) | 172(2) |
| <i>(225 K)</i> | | | | |
| N1–H1A...O5 | 0.90 | 1.94 | 2.83(2) | 172.6 |
| N1–H1B...O3 ⁱ | 0.90 | 1.91 | 2.80(2) | 175.0 |
| N1–H1C...O3 | 0.90 | 1.88 | 2.75(2) | 163.4 |
| N2–H2A...O6 ^v | 0.90 | 1.91 | 2.80(2) | 169.7 |
| N2–H2B...O2 | 0.90 | 1.93 | 2.82(2) | 169.6 |
| N2–H2C...O6 | 0.90 | 1.89 | 2.77(2) | 168.6 |
| O1W–H1W1...O5 ^v | 0.93(3) | 1.98(6) | 2.81(2) | 148(8) |
| O2W–H2W2...O2 ⁱ | 0.94(3) | 2.01(7) | 2.80(2) | 141(8) |
| O2W–H1W2...O2 | 0.95(3) | 1.90(5) | 2.77(2) | 152(8) |
| O1W–H2W1...O5 | 0.94(3) | 1.91(5) | 2.79(2) | 156(9) |
| O1–H1...O1W ^{vi} | 0.95(3) | 1.71(5) | 2.61(2) | 157(8) |
| O4–H4...O2W ^{vii} | 0.95(3) | 1.83(6) | 2.67(2) | 146(8) |

Symmetry code(s): (i) $x - 1, y, z$; (ii) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; (iii) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (iv) $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; (v) $x + 1, y, z$; (vi) $x, y - 1, z$; (vii) $x, y + 1, z$.

two N–H...O (see Table 3) whereas, O3 (at 100 K) and O3 and O6 (at 225 K) are involved in only two N–H...O hydrogen bonds.

Similar to other anilinium compounds [25,28,36], the organic cations exhibit the characteristic distortion features of the aromatic ring from the ideal hexagonal form. At both temperatures, the organic cations still disordered over two orientations as also observed at room temperature (Fig. 5). At 225 K the two independent aromatic rings are rotated around the C1–C4 and C7–C10 molecular axes by $53.50(4)^\circ$ and $54.97(3)^\circ$ respectively. By decreasing the temperature to 100 K the organic cation is less disordered and the rotation angle of the aromatic ring changes to $54.73(2)^\circ$. Interestingly, the deviation of the nitrogen atoms from the mean plane of the aromatic rings is different at both temperatures. At 100 K, the N1 atom is displaced by 0.030(2) Å and 0.041(2) Å from the mean planes formed by the two parts of the disordered cation. At 225 K, the displacement of the N1 and N2 atoms range from 0.010(3) Å to 0.063 Å. These deviations are associated with the out-of-plane bending of the ammonium group and indicate that the deformation of the ammonium group is affected by the temperature changes.

The hydrogen-bond network was basically preserved (Table 3). Indeed, no significant changes in the crystal packing occurred on cooling the sample from 225 to 100 K. The main differences are related to changes in the number of N–H...O and O–H...O hydrogen bonds as a result of breaking symmetry induced by the phase transition. Thus, two non-equivalent hydrogen bonds at 225 K are

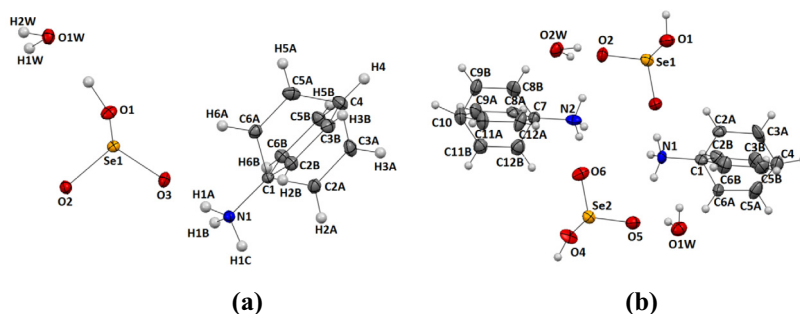


Fig. 5. The asymmetric unit of $[(C_6H_8N)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$ (a) at 100 K and (b) at 225 K, showing the atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small gray spheres of arbitrary radii.

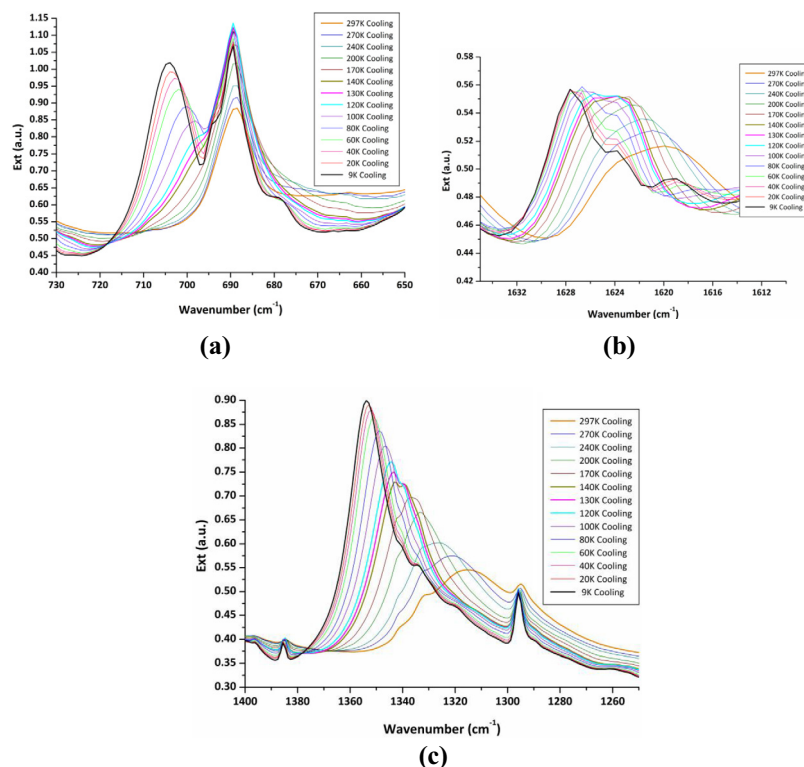


Fig. 6. The temperature-dependent (300–9 K) FT-IR spectra of $[(C_6H_8N)^+, (HSeO_3)^-, H_2O]$. (a) The spectral region corresponding to the NH_3^+ wagging mode. (b) The spectral region associated with the NH_3^+ scissoring mode. (c) The region of stretching C–N vibrations.

substituted by two symmetrically equivalent hydrogen bonds at 100 K.

3.3. Complementary FT-IR investigation

The IR spectroscopy was used as a complementary tool for the variable-temperature structural analysis. The FT-IR measurements were performed in the spectral range of 400–4000 cm^{-1} by cooling and heating the sample (KBr pellets) in the temperature range of 300–9 K (see Fig. 1s; Supporting information). The assignment of the observed bands was essentially based on the reported studies concerning the vibrational spectra of the anilinium compounds [23,37,38]. Only the most important changes (induced by the variation of the temperature) are discussed in this part. The temperature evolution of the chosen regions of FT-IR spectra are presented in Fig. 6. As the temperature decreases from room temperature down to 9 K, significant changes arise below 140 K. The first dominant spectral changes are observed in the region of the NH_3^+ wagging mode. As can be seen in Fig. 6a, the intensity of the band located at 690 cm^{-1} increases by decreasing the temperature and starts to split into two bands below 140 K. The intensity of the new band located at 705 cm^{-1} increases by decreasing the temperature and has almost the same intensity as the original band located at 690 cm^{-1} at 9 K. The second noticed changes are observed in the 1610–1632 cm^{-1} spectral region associated with the NH_3^+ scissoring mode (Fig. 6b). The same trend as for the NH_3^+ wagging mode is observed. The broad structured band with the center at 1620 cm^{-1} (at room temperature), splits into two bands at 1624 and 1628 cm^{-1} with decreasing temperature. Finally, significant spectral changes are detected in the region 1260–1400 cm^{-1} assigned to the stretching modes of the C–N groups. The intensity of the broad structured band with the center at 1315 cm^{-1} increases with decreasing the temperature and splits to two bands with maxima at 1338 and 1342 cm^{-1} below 140 K.

It is notable that the observed spectral changes are reversible upon heating the sample from 9 K up to 300 K (see Fig. 2s, Supporting information). These results suggest the existence of a subtle structural reorganisation around 140 K and is consistent with the results of the structural analysis which showed that the deformation of the ammonium group is affected by the temperature changes. The observed spectral changes essentially associated with the vibrations of the ammonium group (NH_3^+) could be explained by the subtle rearrangement of hydrogen atoms. We also investigated the spectral region (above 3000 cm^{-1}) corresponding to the intermolecular interactions network (see Fig. 3s, Supporting information). Unfortunately, all the modes for O–H...O and N–H...O hydrogen bonds in the spectra overlap and form broad bands even at low temperatures. This could be explained by the similar donor–acceptor distances in the hydrogen bonding network. Additionally, it is well known that this spectral region contains also the contributions of the stretching vibrations of water molecules and ammonium groups as well as the aromatic C–H stretching vibrations. Therefore, it was not possible to extract the appropriate bands of the different hydrogen bonds and to correlate them to the temperature induced changes.

4. Conclusion

The present study reports the structural characterization, the differential scanning calorimetry analysis and the FT-IR spectroscopic investigations of a new anilinium–selenious hybrid compound. The crystal packing consists of alternating layers of anilinium cations and hydrogenselenite anions interconnected by N–H...O hydrogen bonds. The water molecules are located within the anionic layers and are involved in the strongest O–H...O intermolecular interactions connecting the hydrogenselenite anions. The organic cations are disordered over two orientations even at

low temperature. The temperature dependent changes of the unit cell parameters exhibit an anomalous behavior at temperatures between 140 and 110 K. We have shown that such unexpected behavior could be explained by the subtle non-centrosymmetric to centrosymmetric structural phase transition that occurs on cooling the crystal from 225 K to 100 K. The accurate structural analysis at 225 K and at 100 K reveals that the deformation of the ammonium group is affected by the temperature changes. The infrared measurements show significant changes on cooling and heating the sample around 140 K. The observed spectral changes essentially associated with the vibrations of the ammonium group (NH_3^+) are consistent with the results of the structural analysis. Both the structural and the infrared results indicate that the molecular rotation of the aromatic rings around the C1–C4 (and C7–C10 at 225 K) affect the vibrational modes of the ammonium group and could be the origin of the subtle structural phase transition.

Acknowledgements

This work was supported by the Université de Lorraine, the CNRS and the Institut Jean Barriol, which are gratefully acknowledged. R.T. is indebted to the Algerian Ministry of Research and Université Abbes Laghrour-Khenchela for a doctoral fellowship.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 1425772–1425774 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.047>.

References

- [1] M. Mas-Torrent, S.S. Turner, K. Wurst, J. Vidal-Gancedo, X. Ribas, J. Veciana, P. Day, C. Rovira, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 7544.
- [2] F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, A. Miyazaki, K. Okabe, T. Enoki, T. Toita, J.I. Yamada, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3786.
- [3] M.R. Bryce, M.C. Petty, *Nature (London)* 374 (1995) 771.
- [4] J. Peng, E.B. Wang, Y.S. Zhou, Y. Xing, Y.H. Lin, H.Q. Jia, Y.J. Shen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 3865.
- [5] G. Rombaut, S.S. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 3244.
- [6] J.L. Bredas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.* 94 (1994) 243.
- [7] A.-Y. Li, S.-W. Wang, *J. Mol. Struct.* 807 (2007) 191.
- [8] B.-H. Peng, G.-F. Liu, L. Liu, D.-Z. Jia, *Tetrahedron* 61 (2005) 5926.
- [9] E. Yang, X.-Q. Wang, Y.-Y. Qin, *Chin. J. Struct. Chem.* 11 (2006) 1365.
- [10] W.-B. Yang, C.-Z. Lu, H.-H. Zhuang, *Chin. J. Struct. Chem.* 2 (2002) 168.
- [11] R.-B. Fu, X.-T. Wu, S.-M. Hu, W.-X. Du, *Chin. J. Struct. Chem.* 8 (2004) 855.
- [12] Z.-H. Hu, Z.-L. Huang, D.-C. Zhang, *Chin. J. Struct. Chem.* 4 (2004) 376.
- [13] H.-P. Zhou, Y.-M. Zhu, J.-J. Chen, Z.-J. Hu, J.-Y. Wu, Y. Xie, M.-H. Jiang, X.-T. Tao, Y.-P. Tian, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 90.
- [14] J. Whysner, L. Verga, G.M. Williams, *Pharmacol. Ther.* 71 (1996) 107.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [16] A. Altun, K. Golcuk, M. Kumru, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM.)* 17 (2003) 625.
- [17] J. Hartmann, A. Weiss, *Z. Naturforsch. Teil. A* 46 (1991) 367.
- [18] V.G. Krishnan, A. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chim.* 87 (1993) 254.
- [19] K. Bouchouit, Z. Sofiani, B. Derkowska, S. Abed, N. Benali-cherif, M. Bakasse, B. Sahraoui, *Opt. Commun.* 278 (2007) 180.
- [20] G.J. Perpétue, J. Janczak, *Acta Crystallogr. C* 60 (2004) 768.
- [21] S. Shigetou, H. Hiramatsu, H.-O.J. Hamaguchi, *Phys. Chem. A* 110 (2006) 3738.
- [22] K. Bouchouit, H. Bougharraf, B. Derkowska-Zielinska, N. Benali-cherif, B. Sahraoui, *Opt. Mater.* 48 (2015) 215.
- [23] I. Matulková, J. Cihelka, K. Fejfarová, M. Dušek, M. Pojarová, P. Vaněk, J. Kroupa, M. Šála, R. Krupková, I. Němec, *CrystEngComm* 13 (2011) 4131.
- [24] A. Cabana, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* 40 (1963) 622.
- [25] E.-E. Bendeif, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif, C. Lecomte, *Acta Crystallogr. B* 61 (2005) 700.
- [26] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche, L. Boukli-H-Benmenni, S. Soudani, *Acta Crystallogr. E* 63 (2007) 2054.
- [27] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche, S. Soudani, *Acta Crystallogr. E* 63 (2007) 2272.
- [28] Z. Boutobba, A. Direm, N. Benali-Cherif, *Acta Crystallogr. E* 66 (2010) o595.
- [29] N. Benali-Cherif, F. Allouche, A. Direm, L. Boukli-H-Benmenni, K. Soudani, *Acta Crystallogr. E* 63 (2007) 2643.
- [30] N. Dadda, A. Nassour, B. Guillot, N. Benali-Cherif, C. Jelsch, *Acta Crystallogr. A* 68 (2012) 452.
- [31] F.H. Allen, *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 380.
- [32] Oxford Diffraction, CrysAlis CCD and CrysAlis RED (Versions 1.171.33.48), Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England, 2009.
- [33] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112.
- [34] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837.
- [35] R. Takouachet, R. Benali-Cherif, N. Benali-Cherif, *Acta Crystallogr. E* 70 (2014) o186.
- [36] J.A. Paixaõ, A. Matos Beja, M. Ramos Silva, J. Martin-Gil, *Acta Crystallogr. C* 56 (2000) 1132.
- [37] M.K. Marchewka, J. Janczak, S. Debrus, J. Baran, H. Ratajczak, *Solid State Sci.* 5 (2003) 643.
- [38] J. Cihelka, D. Havlicek, R. Gyepes, I. Němec, Z. Koleva, *J. Mol. Struct.* 980 (2010) 31.

Abstract

The present work has been realized in the Laboratory of Structures, Properties and Interactions Inter Atomic (*LASPI²A*) belong to the chemistry Department, Abbes Laghrour - Khenchela University, within the framework of the study of the hybrid compounds based on amines and nitrogenous bases as organic moieties and as mineral acids the Selenious acid. We have synthesis and study three new hybrid compounds: Anilinium hydrogen selenite monohydrate, Mélaminium hydrogen selenite monohydrate and Cytosinium hydrogen selenite. We discuss crystalline structure of these semi-organic compounds by X-ray diffraction. Intermolecular interactions have been studied by building surfaces of Hirshfeld around these new materials. The anilinium Hydrogen Selenite Monohydrate compound was studied at three different temperatures (100 K, 225 K and 293 K) and reveals that the studied compound undergoes a subtle structural phase transition demonstrated by single crystal-X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, whereas calorimetric DSC analysis did not show any obvious signature for this complex phase transition.

Keywords: Hybrid compounds, Amines, Nitrogenous bases, X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, Hirshfeld surface, DSC

Résumé

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (**LASPI²A**), Faculté des Sciences et Technologie de l' Université Abbes Laghrour de Khenchela., dans le cadre d'une étude sur les composés hybrides à base d'amines et de bases azotées comme matrice organiques, et de l'acide sélénieux comme anion minérale. Nous avons étudié et synthétisé trois nouveaux composés hybrides: Anilinium Hydrogène Sélénite Monohydrate, Mélaminium Hydrogène Sélénite Monohydrate, et Cytosinium Hydrogène Sélénite. Nous avons caractérisé les structures cristallines de ces composés semi-organiques par diffraction des rayons x. Les interactions intermoléculaires ont été étudiées en bâtissant des *surfaces de Hirshfeld* autour de ces nouveaux matériaux. Le composé Anilinium Hydrogène Sélénite Monohydrate à été étudié à trois températures différentes (100 K, 225 K et 293 K) et présente une subtile transition de phase mise en évidence par la diffraction des RX et par spectroscopie FTIR, alors que l'analyse calorimétrique DSC n'a pu montré aucune signature évidente pour cette transition de phase complexe.

Mots-Clés : Composés hybrides, Amines, Bases azotées, Diffraction des Rayons x, spectroscopie FTIR, surface de Hirshfeld. DSC

ملخص

تم إنجاز هذا العمل في مخبر الهياكل، الخصائص و التجاذبات البين ذرية بكلية العلوم والتكنولوجيا ، جامعة عباس لغرور خنشلة، وكجزء من الدراسة على مركبات هجينة على أساس الأمينات والقواعد النيتروجينية كمصفوفة عضوية وحمض السيلينيوم كأيون معدني. تم تحضير ثلاثة (03) مركبات هجينة أصلية، أنيلينيوم هيدروجين سيلينيت أحادي الهيدروجين. ميلامينيوم هيدروجين سيلينيت أحادي الهيدروجين و أخيرا سيتوزينيوم هيدروجين سيلينيت. البنيات ثلاثية الأبعاد للمركبات التي تم الحصول عليها نادرة وقد تم تحديدها بواسطة حيود الأشعة السينية، وفتحت آفاق جديدة لهذا البحث. تمت دراسة التفاعلات بين الجزيئات من خلال بناء مساحات هيرشفيلد حول هذه مركبات الجديدة. المركب أنيلينيوم هيدروجين سيلينيت أحادي الهيدروجين تمت دراسته في ثلاث درجات حرارة مختلفة (100 كلفين و 225 كلفين و 293 كلفين) ويحتوي على مرحلة انتقالية طفيفة تم تحديدها بواسطة حيود الأشعة السينية و من اطياف الأشعة تحت الحمراء في حين التحليل الكالوريمتري لم يظهر أي توقيع واضحا لاحتمال وجود مرحلة انتقالية ممكنة.

الكلمات الرئيسية: مركبات هجينة، الأمينات، القواعد النيتروجينية، حيود الأشعة السينية، اطياف الأشعة تحت الحمراء، مساحات هيرشفيلد.