



**HAL**  
open science

# Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés : Etude des interactions intermoléculaires

El-Eulmi Bendeif

► **To cite this version:**

El-Eulmi Bendeif. Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés : Etude des interactions intermoléculaires. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2006. Français. NNT : 2006NAN10140 . tel-01754305

**HAL Id: tel-01754305**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754305v1>**

Submitted on 30 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés  
Ecole Doctorale EMMA.  
Département de Formation Doctorale STMP.

SCD UHP NANCY 1  
Bibliothèque des Sciences  
Rue du Jardin Botanique - CS 20148  
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

## THESE

Présentée pour l'obtention du titre de  
**Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I**  
En Physique et Chimie de la matière et des Matériaux

Par

**El-Eulmi BENDEIF**

## TITRE

**Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés: Etude des interactions intermoléculaires.**

Soutenue publiquement le 15 novembre 2006.

### Membres du Jury :

**Président** Pr. D. LUNEAU

Professeur, LMI, Université de Lyon I.

### **Rapporteurs :**

Pr. P. BECKER

Professeur, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris.

Dr. N. LUGAN

Directeur de recherche, LCC (UPR 8241), Toulouse.

### **Examineurs :**

Pr. N. BENALI-CHERIF

Professeur, Centre Universitaire de Khenchela, Algérie.

Pr. C. LECOMTE

Professeur, LCM<sup>3</sup>B, UHP Nancy I.

Dr. S. DAHAOUI

Maître de conférences, LCM<sup>3</sup>B, UHP Nancy I.

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'une collaboration Franco-Algérienne entre le Laboratoire de Cristallographie et de Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM<sup>3</sup>B) (UMR-CNRS 7036) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'université Henri Poincaré, Nancy I et le Laboratoire de Chimie Moléculaire de contrôle de l'environnement et de Mesures Physico-chimique (LACMOM) de l'Université Mentouri de Constantine (Algérie).

Je remercie le Professeur Claude LECOMTE pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et dirigé ce travail. Je lui témoigne toute ma gratitude pour son soutien et les judicieux conseils qu'il m'a apportés. Je lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu me faire profiter de son expérience et de ces compétences scientifiques.

Vifs remerciements à Monsieur Slimane DAHAOUI, Maître de Conférence au LCM<sup>3</sup>B, pour son encadrement scientifique, sa grande disponibilité, pour ses conseils et son optimisme. Je n'oublie pas non plus son soutien et ses encouragements dans les moments difficiles.

Que Monsieur le Professeur Nourredine BENALI-CHERIF, trouve ici mes sentiments de profonde gratitude d'avoir accepté de faire partie de ce jury, pour m'avoir apporté des connaissances approfondies en cristallographie et pour ses conseils fructueux.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury :

A Messieurs les Professeurs Pierre BECKER et Noël LUGAN qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur Dominique LUNEAU, en participant au jury de cette thèse, je tiens à le remercier.

Je remercie chaleureusement Monsieur Alain COUSSON et Atoine GOUJON du LLB à Saclay et Monsieur Garry MCINTYRE de L'ILL à Grenoble pour les expériences de diffraction neutronique. Je tiens à remercier également Monsieur Wolfgang MORGENROTH du HASYLAB à Hambourg pour les mesures synchrotrons. Au cours des expériences réalisées avec leur collaboration, j'ai pu apprécier leur gentillesse, leur disponibilité et leur savoir faire.

Je remercie également Monsieur le Professeur Michel FRANCOIS du LCSM, pour son aide concernant les analyses calorimétriques.

Que Messieurs Christian JELSCH Chargé de Recherche au LCM<sup>3</sup>B et Benoît GUILLOT, Maître de Conférence au LCM<sup>3</sup>B sont également remerciés pour leur aide à l'utilisation de MoPro et pour les nombreuses discussions très constructives.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) pour son soutien financier.

Je tiens 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.

J'exprime toute ma reconnaissance à madame Anne CLAUSSE sans oublier mesdames Jacqueline PALIN et Valérie RICHALET, pour leur sympathie, leur disponibilité. Je remercie également Alexandre BOUCHE, Emmanuel WENGER, Fabien PASCAL, Cyril PALIN et Jacques REYMANN pour leur assistance technique.

Je n'oublierai pas l'ensemble des étudiants et camarades du laboratoire qui savent apporter une très bonne ambiance. Une pensée toute particulière va à mes collègues de thèse PILAR et ANGELIQUE. Merci à vous deux pour toutes ces heures passées ensemble et bon courage.

Je tiens à remercier tout particulièrement JENNIFER, qui m'a toujours soutenue et encouragée.

Enfin, je tiens à remercier mes amis, ma famille, mes sœurs, mon frère et en particulier mes parents pour leurs soutiens et leurs encouragements pour mener à bien ce travail.

## Notes Liminaires

### Généralités

- La résolution est donnée dans l'espace réciproque  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$  et s'exprime en  $\text{Å}^{-1}$ .
- Les différentes cartes de densité électronique représentées utilisent des contours de  $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ .
- Les contours positifs correspondent aux traits bleus, les contours négatifs aux traits rouges et le contour zéro en traits jaunes.

### Composés

**m-CPADP** : méta Carboxy Phényle Ammonium Dihydrogène Phosphate



**m-CPAMP** : meta Carboxyphényle Ammonium Monohydrogène Phosphite



### Acronymes

**PBT** : Phase Basse Température.

**PHT** : Phase Haute Température.

**I.A.M** : Independent Atom Model (modèle d'atomes indépendants : neutres et sphérique).

**Tc** : Température Critique de la transition.

**Pc** : Point critique (dans l'analyse topologique de la densité électronique).

**C.C.D.C** : Cambridge Crystallographic Data Centre (banque de données cristallographique de Cambridge).

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>- CHAPITRE I : Rappels bibliographiques</b>	
I- 1- La Méthode des graphes	4
I- 2- Les hybrides à base de phosphite	6
I- 3- Les hybrides à bases de monophosphates	10
I- 4- Références bibliographiques	16
<b>- CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES</b>	
<b>I- Méthodes de préparation et de cristallogenèse</b>	<b>19</b>
I- 1- Synthèse sur une résine échangeuse de cations	19
I- 1-1- Principe de l'échange ionique	19
I- 1- 2- Caractéristiques et conditionnement de la résine	20
I- 1- 3- Préparation de la résine	20
I- 1- 4- Réaction acido-basique	22
I-2- Synthèse directe	23
I- 3- Synthèses des composés à base de guanine	24
<b>II- Techniques de caractérisation</b>	<b>26</b>
II- 1- Spectrométrie de vibration infrarouge IR	26
II- 2- Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	27
II- 3- Calorimétrie à balayage différentiel DSC	27
II- 4- Études cristallographiques	28
II- 4- 1- Diffraction des rayons X sur monocristal	28
II- 4- 2- Diffraction neutronique sur monocristal	35
II- 4- 2- 1- Spécificité des neutrons	35
II- 4-3- Correction des intensités collectées	37
II- 4- 3- 1- Phénomène d'absorption	37
a- Absorption des rayons X par la matière	37
b- Absorption de neutrons par la matière	39
II- 4- 3- 2- Phénomène d'extinction	40
II- 4- 3- 3- Diffusion thermique diffuse (TDS)	41
II- 4- 4- Instruments utilisés pour les mesures de diffraction	43

II- 4- 4- 1- Diffraction des rayons X sur source de Laboratoire	43
II- 4- 4- 2- Diffraction de rayonnement synchrotron : Caractéristiques techniques de la ligne D3 (HasyLab)	44
II-4- 4- 3- Diffraction de neutrons : ligne 5C2, LLB, Saclay	45
<b>III- Les modèles de densité électronique</b>	<b>47</b>
III- 1- Modèle d'atome indépendant («I.A.M»)	47
III- 2- Modélisation de la densité électronique : Modèle multipolaire	47
III-3- Estimation de la qualité des affinements	49
III- 3- 1- Les facteurs d'accord	49
III- 3 -2- Cartes de densité électronique	50
III-3-3- Test de la liaison rigide	51
<b>IV- Les propriétés physiques dérivées de la densité électronique</b>	<b>52</b>
IV- 1- Les charges atomiques nettes	52
IV- 2- Le potentiel électrostatique	52
IV- 3- Potentiel électrostatique cristallin	54
IV- 4- Topologie de la densité électronique	54
IV- 4- 1- Le Laplacien de la densité électronique	55
IV- 4- 2- Bassins atomiques	56
<b>V- Références bibliographiques</b>	<b>58</b>
<b>- CHAPITRE III : STRUCTURES CRISTALLINES</b>	
<b>- PARTIE A- Structures étudiées à Constantine</b>	<b>61</b>
<b>I- Structure cristalline de <math>NH_3C_6H_4COOH^+ .H_2PO_4^-</math> (m-CPADP)</b>	<b>62</b>
I- 1- Synthèse et caractérisations spectroscopiques	62
I- 2- Étude structurale	65
<b>II- Structure cristalline de <math>NH_3C_6H_4COOH^+ .H_2PO_3^-</math> (m-CPAMP)</b>	<b>74</b>
II- 1- Synthèse	74
II- 2- Caractérisations spectroscopiques	74
II- 2- 1- Spectroscopie IR	74
II-2- 2- Spectroscopie RMN	76
II- 3- Étude structurale	78



II- 4- Comparaison des deux structures	85
<b>III- Structure cristalline de <math>NH_3C_3H_6COOH^+ .H_2PO_4^-</math></b>	<b>86</b>
III- 1- Synthèse et caractérisations spectroscopiques	86
III- 2- Étude structurale	88
<b>IV- Conclusion</b>	<b>95</b>
<b>V- Références bibliographiques</b>	<b>97</b>
<b>- PARTIE B : Structures cristallines des composés hybrides</b>	
<b>à base de guanine</b>	<b>99</b>
<b>I- Etude bibliographique</b>	<b>99</b>
<b>II- Partie expérimentale</b>	<b>103</b>
II- 1- Synthèses	103
II- 2- Mesures des données de diffraction des rayons X	103
II- 3- Détermination des structures cristallines	104
<b>III- Description des structures cristallines</b>	<b>106</b>
III- 1- Structure cristalline de $C_5H_6N_5O^+ .H_2PO_3^- .H_2O$	106
III- 2- Structure cristalline de $C_5H_6N_5O^+ .H_2PO_3^- .2H_2O$	114
III- 3- Structure cristalline de $C_5H_6N_5O^+ .H_2PO_4^- .H_2O$	119
<b>IV- Discussion</b>	<b>124</b>
IV- 1- Comparaison des structures des composés (I) et (II)	127
<b>V- Affinement des atomes d'hydrogène</b>	<b>128</b>
<b>VI- Conclusion</b>	<b>131</b>
<b>VII- Références bibliographiques</b>	<b>132</b>
<b>- CHAPITRE IV : TRANSITION DE PHASE DE (m-CPAMP)</b>	
<b>I- Mise en évidence cristallographique de la transition de phase</b>	<b>134</b>
I- 1- Evolution des paramètres de maille et phénomène d'hystérésis	135
I- 2- Les coefficients de dilatation/contraction thermique	138
I- 3- Comparaison avec les mesures calorimétrique	140

<b>II- Effet de la transition sur les distances inter et intramoléculaire</b>	<b>141</b>
II- 1- Mesures des données de diffraction des rayons X	141
II- 2- L'expérience de diffraction neutronique	141
II- 2- 1- Enregistrement des données à 100 K	142
II- 2- 2- Enregistrement des données à 293 K	143
II- 3- Affinement structuraux de m-CPAMP	143
II- 4- Résultats et description des structures cristallines	145
II- 4- 1- Structure de la phase basse température	145
II- 4- 2- Discussion des résultats des RX et de neutrons à 100 K	151
II- 4- 3- Structure de la phase haute température	152
II- 4- 4- Comparaison des structures des deux phases	153
II- 5- Evolution de la structure en fonction de la température	157
II- 5- 1- Variation des distances et des angles de liaison	157
II- 5- 2- Variation des interactions intermoléculaires	168
II- 5- 3- Variation des paramètres de d'agitation thermique	173
II- 5- 4- Analyse TLS de l'agitation thermique	182
<b>III- Conclusion</b>	<b>190</b>
<b>IV- Références bibliographiques</b>	<b>192</b>

## **- CHAPITRE V : Etude de la densité électronique de m-CPAMP**

<b>I- Introduction</b>	<b>194</b>
<b>II- L'expérience de diffraction par rayonnement synchrotron</b>	<b>194</b>
II- 1- Enregistrement des données à 100 K	194
<b>III- Affinement de la densité électronique</b>	<b>197</b>
III- 1- Stratégie d'affinement	197
III- 1- 1- Affinement I. A. M à grands angles	197
III- 1- 2- Paramètres de déplacement atomique des atomes d'hydrogène	199
III- 1- 3- Densité de déformation expérimentale	201
III- 1- 4- Affinement multipolaire	203

<b>IV- Qualité de l'affinement multipolaire</b>	<b>205</b>
IV- 1- Cartes résiduelles	205
IV- 2- Test de la liaison rigide	207
<b>V- Description de la densité électronique de m-CPAMP</b>	<b>207</b>
V- 1- Densité de déformation statique	207
V- 2- Charges nettes dans l'hypothèse de densité électronique sphérique: affinement Kappa	212
V- 3- Topologie de la densité électronique	214
V- 3- 1- Charges et volumes atomiques	214
V- 3- 2- Topologie des liaisons covalentes	217
V- 3- 3- Topologie des liaisons hydrogène	222
<b>VI- Potentiel électrostatique</b>	<b>225</b>
VI- 1- Potentiel autour de l'anion $H_2PO_3^-$	225
VI- 2- Potentiel autour du cation $NH_3C_6H_4COOH^+$	227
VI- 3- Potentiel autour de la liaison hydrogène N1...O3	228
<b>VII- Conclusion</b>	<b>230</b>
<b>VIII- Références bibliographiques</b>	<b>231</b>
<b>- CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>233</b>
<b>-ANNEXES</b>	<b>236</b>

## I- Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à la préparation de matériaux hybrides organique-inorganique [1-2]. 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,... 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.

Les matériaux hybrides sont des systèmes organominéraux ou biominéraux dans lesquels l'un des constituants (organique ou inorganique) a une taille de l'ordre du nanomètre (de 0,1 à une centaine de nanomètres).

Selon le type d'interactions entre les phases organique et inorganique, on peut distinguer deux classes de matériaux hybrides:

La classe I : ce sont les systèmes hybrides dans lesquels les interactions entre les phases organiques (molécule, oligomère ou polymère) et inorganiques sont de type liaison hydrogène, Van der Waals ou liaison ionique. Ce sont dans tous les cas des interactions relativement faibles.

La classe II : il s'agit de matériaux hybrides dans lesquels les constituants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons fortes (covalentes ou iono-covalentes). Parmi ces matériaux de classe II, nous pouvons trouver plusieurs dénominations, telles que ORMOSILS (ORganically MODified SILicates), ORMOCERS (ORganically MODified CERamics) ou POLYCERAM (POLYmeric CERAMics).

Dans le cadre de notre étude, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux matériaux hybrides de classe I, constitués de phosphate ou phosphite comme anions minéraux et d'acides aminés ou base azotées comme matrices organiques.

La première partie du travail, réalisée à Constantine puis à Nancy, consiste à synthétiser de manière reproductible de matériaux hybrides nouveaux à base d'acides aminés ou bases azotées et acides minéraux possédant des comportements physiques spécifiques pouvant résulter d'un couplage de propriétés (organique-inorganique). Afin de caractériser les produits obtenus et de vérifier leurs originalités, les synthèses chimiques sont contrôlées par des méthodes d'analyse spectroscopique (IR, RMN). Les résultats de ces analyses préliminaires sont ensuite confirmés par des études structurales par diffraction des rayons X.

La deuxième partie du travail porte sur l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal en fonction de la température d'un des nouveaux composés synthétisés (m-Carboxy Phényle Ammonium HydrogènePhosphite (**m-CPAMP**),  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$ ). Dans cette partie, nous présenterons une étude précise de la variation des paramètres de maille en fonction de la température entre 100 et 320 K, ainsi que l'évolution de l'empilement cristallin avant et après la transition de phase réversible et de premier ordre, mise en évidence à la température critique  $T_c = 246(2)$  K par les mesures de diffraction des rayons X. Les mesures calorimétriques par DSC confirment l'hystérésis de 3,6 K observée lors de l'étude de l'évolution structurale en fonction de la température.

La troisième partie est consacrée à l'étude, par diffraction des neutrons et des rayons X et plus spécifiquement des X produits par rayonnement synchrotron. La raison principale de cette détermination structurale mixte neutrons-rayons X est de faire varier les contrastes entre les atomes, grâce aux facteurs de diffusion différents, et d'obtenir avec précision les positions et les paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène. Les distances atomiques des hydrogènes ont été déterminées par diffraction des neutrons et celles-ci mettent en évidence le rôle important des interactions inter et intra moléculaires par pont hydrogène dans ce type d'arrangement moléculaire.

La dernière partie concerne une étude cristallographique à haute résolution et à basse température afin de comprendre l'origine et le mécanisme de la transition. Cette étude permet d'obtenir des paramètres atomiques d'agitation thermique précis et de modéliser la distribution de la densité électronique de valence au sein de ce composé. Le modèle obtenu et l'analyse topologique de la densité électronique, reposant sur une partition de l'espace en terme de bassins atomiques, permettent d'évaluer les différentes propriétés atomiques. On peut alors obtenir des données précises sur les charges atomiques nettes ainsi qu'une description détaillée des interactions interatomiques (liaison hydrogène).

Ainsi ce manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est une revue bibliographique décrivant les composés hybrides à base de phosphite et de phosphate. Ensuite, après avoir présenter les méthodes de synthèse des composés étudiés dans le cadre de ce travail, nous exposerons dans le second chapitre les techniques expérimentales utilisées pour le contrôle de la synthèse ainsi que la caractérisation des matériaux étudiés.

Dans le troisième chapitre nous décrivons les structures cristallines de six nouveaux composés hybrides à base de phosphate et de phosphite. Nous présenterons dans la première

partie de ce chapitre les caractérisations spectroscopiques ainsi que les études structurales que nous avons réalisé à Constantine sur trois composés hybrides à base d'acides aminés. Nous exposerons dans la deuxième partie trois nouvelles structures cristallines de complexes hybrides à base de guanine. Pour tenir compte des écarts dus à l'imprécision de localisation des atomes d'hydrogène, nous présenterons à la fin de ce chapitre une nouvelle méthode d'affinement des atomes d'hydrogène.

Le quatrième chapitre est consacré à la description de la transition de phase isostructurale du composé m-CPAMP. Nous analyserons d'un point de vue cristallographique la variation des paramètres de maille ainsi que les paramètres structuraux en fonction de la température. Nous comparerons les résultats obtenus avec ceux des mesures calorimétriques par DSC. Les caractérisations structurales par diffraction des rayons X et neutrons dans les deux phases, basse et haute température seront également évoquées.

Afin de mieux caractériser la transition de phase, nous discuterons dans le dernier chapitre les résultats de l'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique du m-CPAMP dans sa phase basse température.

En conclusion, nous ferons le bilan de ce travail et nous donnerons les perspectives que ce travail laisse envisager.

# CHAPITRE I

## Rappels bibliographiques

Dans ce travail nous avons mené une étude bibliographique sur les composés hybrides à base de phosphite ou phosphate, et plus précisément sur les systèmes acides aminés ou base azotée / phosphite ou phosphate. Ces composés constituent une famille de matériaux relativement peu étudiée malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent présenter. Les propriétés physiques, chimiques et électroniques de ces composés hybrides semblent très prometteuses car elles pourraient offrir de nombreuses applications industrielles (appareils d'analyse spectroscopiques [3], stabilisation de polymères, et optique non linéaire ONL). En outre ces systèmes sont des unités élémentaires des molécules biologiques.

Les premiers travaux sur les composés hybrides à base de phosphate et de phosphite datent des années 80. Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés à la conception et à la caractérisation de ces systèmes. On peut à ce propos citer les travaux de M. T. Averbuch-Pouchot *et al* [4-9], J. Baran *et al* [10, 11], J.A. Paixão *et al* [12-14] ou encore W.T.A. Harrison *et al* [15-18].

Plusieurs investigations ont été faites pour obtenir des matériaux non centrosymétriques en vue d'applications en optique non linéaire (ONL). Afin de définir des règles précisant les conditions d'obtention de structures non centrosymétriques favorables aux effets non linéaires, R. Masse *et al* [19] ont développé récemment une stratégie d'ingénierie cristalline avec deux types de chromophores : le cation 2-amino-5-nitropyridinium et l'anion 4-nitrophénolate. Plusieurs cristaux hybrides organo-minéraux présentant d'excellents effets non linéaires du deuxième ordre ont ainsi été préparés [19, 20].

### I-1 La Méthode des graphes

Pour caractériser les différents types d'interactions par pont hydrogène dans les composés étudiés nous avons utilisé la méthode des graphes [21-25] développée par J. Bernstein *et al* [26]. Cette méthode permet de simplifier la description des réseaux complexes de liaisons hydrogène en les décomposant en modèles simples. On associe à chaque modèle simple un indicateur spécifique  $G_d^a(n)$ , où  $G$  représente le type de modèle,  $a$  et  $c$  représentent respectivement le nombre de donneurs et accepteurs et  $n$  est le degré de modèle ou le nombre d'atome constituant le modèle.

Selon le type d'interaction on peut distinguer quatre modèles simples (**Figure 1**): les chaînes (**C**), les interactions intramoléculaires (**S**), les cycles (**R**) et (**D**) pour les modèles finis. La combinaison entre ces différents modèles constitue le graphe de liaisons hydrogène.



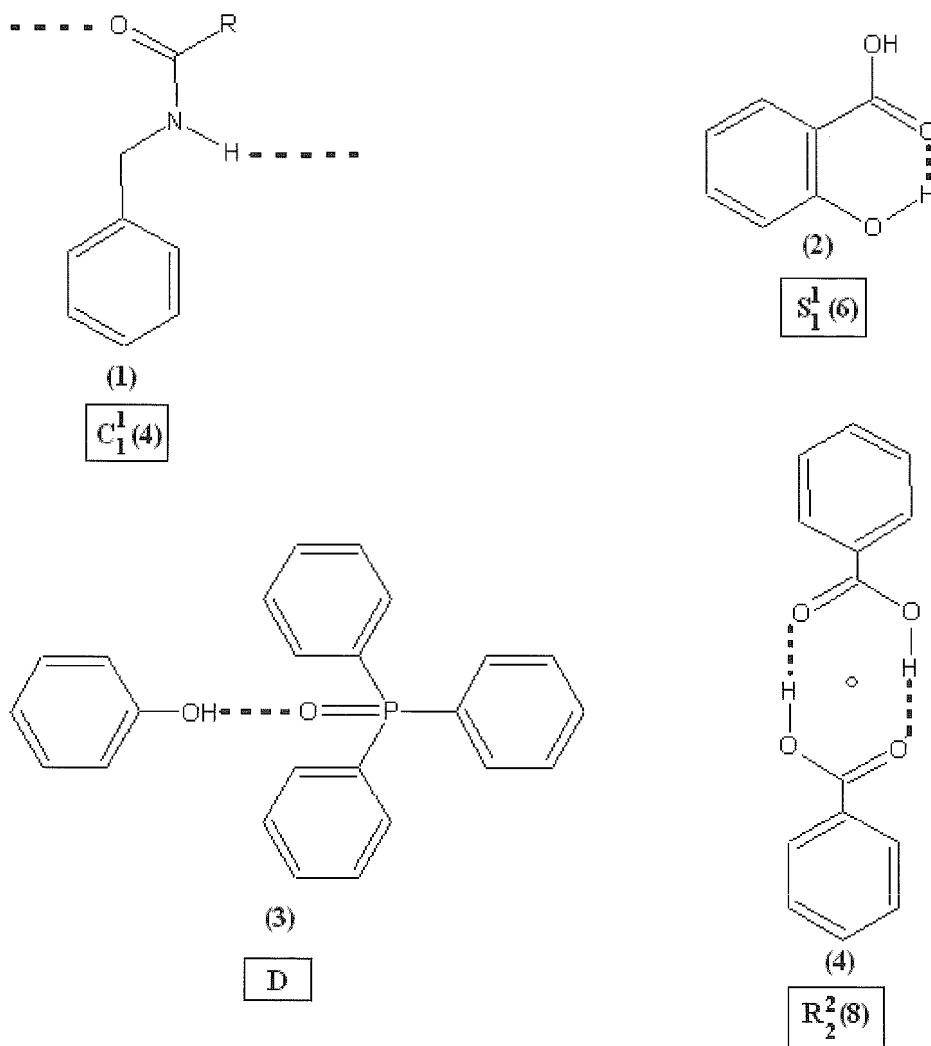


Figure 1. Les quatre types d'indicateurs.

Afin de décrire d'une manière simple complète et sans ambiguïté les différents modèles d'interactions, la méthode des graphes utilise selon le type et le nombre de liaisons hydrogène plusieurs niveaux. Ces niveaux sont décrits par :  $N_n(a, b, c, \dots)$  où  $n$  est le niveau (unitaire, binaire, ternaire, etc...) et  $a, b, c$ , dénotent les différents types de liaisons hydrogène. Le niveau 1, ou motif,  $N_1(a)$  est défini comme étant le modèle qui contient un seul type de liaison hydrogène. Le niveau binaire  $N_2(ab)$  contient par définition deux types de liaisons hydrogène et le niveau ternaire  $N_3(abc)$  est constitué au moins par trois types de liaisons hydrogène.

Dans le cas d'un graphe formé par les mêmes liaisons hydrogène avec deux degrés différents, on utilise les termes basique et complexe pour décrire respectivement le graphe avec le degré le plus bas et le degré le plus haut.

Il est important de signaler que les structures centrosymétriques contiennent en majorité, le motif R.

## I-2- Les hybrides à base de phosphite

Dans la famille des complexes acides aminés-phosphite, plusieurs structures présentent des propriétés physiques intéressantes. Le betainium phosphite (BPI)  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  est le premier composé dans cette famille et a fait l'objet de nombreuses études. Dans ce contexte Albert *et al* [27] ont mis en évidence par des mesures DSC et diélectriques deux transitions de phases de deuxième ordre, para-ferroélectrique et para-ferroélastique à 216 et 355 K respectivement. Ces transitions de phases ont été confirmées par d'autres mesures calorimétriques, diélectriques et adiabatiques par Fehst *et al* [28]. Dans la même année, des investigations sur la relation entre les transitions de phases et la nature de désordre des protons dans les groupements phosphites ont été menées avec la méthode ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) par Bauch *et al* [29]. Il a été montré que les protons des groupements phosphites se déplacent entre deux positions « proche » et « lointaine » qui présentent deux minima de potentiel entre les atomes d'oxygène. Des études en spectroscopie infrarouge et Raman polarisés ont été faites par Baran *et al* [11] afin de déterminer le mécanisme de la transition. Les auteurs y ont établi que, le désordre des protons dû à l'arrangement des groupements phosphites sous forme de dimères, induit les transitions de phases.

Le glycinium phosphite (GPI)  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ .  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  est un autre composé ferroélectrique de la même famille ; son étude structurale a été rapportée en 1993 par Averbuch-Pouchot [4]. Parmi les aspects intéressants de la structure de ce composé, on relève la contribution des groupements phosphites à la transition de phase ferroélectrique à 224 K mise en évidence par des mesures d'analyse thermique par DSC et des mesures diélectriques [30]. Dans les mêmes années, des études spectroscopiques et de dispersions diélectriques [10, 11] ont montré que la transition de phase ferroélectrique est de deuxième ordre et de type ordre - désordre. Les auteurs suggèrent que cette dernière soit connectée au désordre dynamique des protons dans les interactions entre les groupements phosphites couplées avec les mouvements des groupements ammonium des cations glycinium. Des études spectroscopiques par RMN de proton ont été menées pour mieux comprendre le rôle des cations glycinium dans le mécanisme de la transition de phase ferroélectrique [31, 32]. Ces études ont montré que la rotation des groupements ammonium autour de l'axe de la molécule

de glycine influence la transition de phase. Les effets de la deutération sur la transition de phase ont été également étudiés par diffraction de rayons-X sur monocristaux [33].

Comme nous venons de le voir, dans les deux composés (BPI) et (GPI) l'arrangement des groupements phosphites joue un rôle majeur dans le mécanisme de la transition.

On trouve dans la littérature 18 autres composés hybrides à base de phosphite. Parmi ces composés, treize structures cristallines appartiennent au système monoclinique dont 9 sont centrosymétriques. Les trois composés qui cristallisent dans le système orthorhombique sont non centrosymétriques, groupe d'espace  $P2_12_12_1$ . On trouve une seule structure triclinique, centrosymétrique et une autre décrite dans le groupe spatial  $P4_3$  du système quadratique.

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

- 1- arrangement en dimères.
- 2- arrangement en chaînes.
- 3- anions libres ou non liés.

Dans la famille des dimères, les groupements phosphites  $H_2PO_3^-$  sont connectés entre eux en paires par des liaisons hydrogène centrosymétriques fortes pour former des dimères de formule  $H_4P_2O_6^{2-}$  (Figure 2). Cet arrangement est observé dans 4 composés centrosymétriques:

2-amino-5-nitropyridinium hydrogène phosphite [34], anilinium hydrogène phosphite [12], 3-ammonium propanoic acid hydrogène phosphite [5] et le diphenylguanidinium hydrogène phosphite phosphorous-acid water [13].

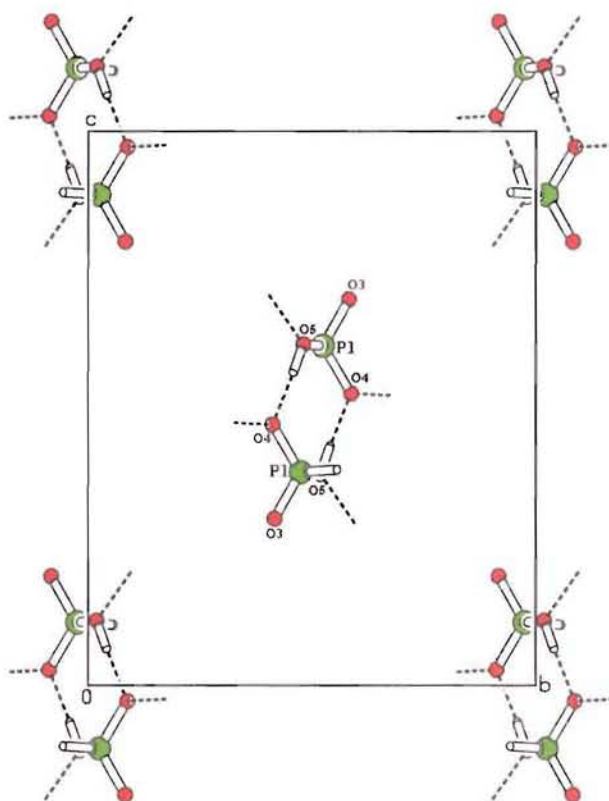
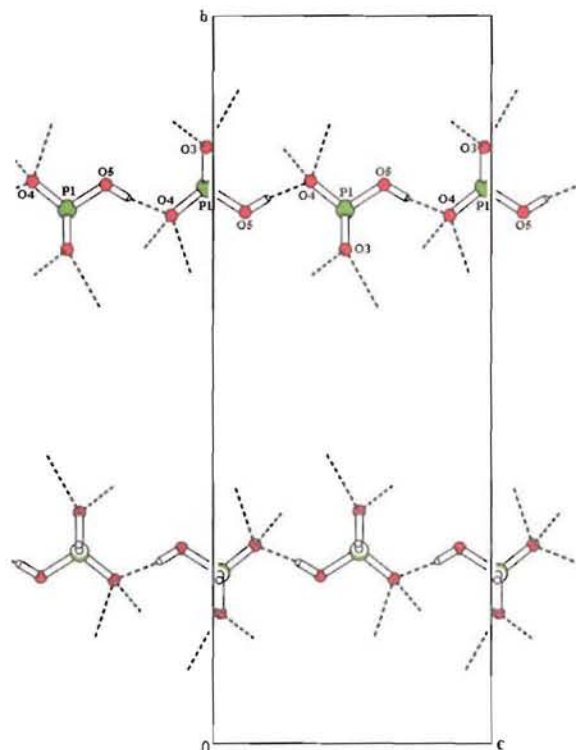


Figure 2. Les dimères  $H_4P_2O_6^{2-}$

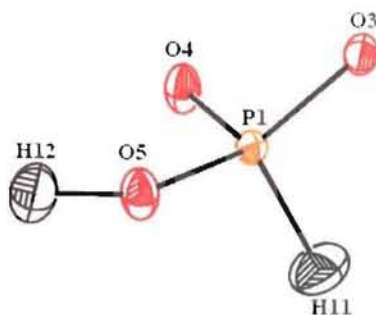
Il est important de souligner que les distances inter anions O—O dans les dimères  $H_4P_2O_6^{2-}$  sont de même grandeur que les distances O—O intra anions. Les distances P—P sont les plus courtes par rapport aux autres arrangements, elles varient entre 4,095 et 4,203 Å.

Un autre arrangement des groupements phosphites est observé dans d'autres composés [4, 6-8, 14-17, 35, 36]. De fortes interactions par pont hydrogène sont observées entre les groupements  $H_2PO_3^-$  et forment ainsi des chaînes infinies  $[(H_2PO_3)_n]^{n-}$  (Figure 3). A l'intérieur de ces chaînes les distances P—P varient entre 4,496 et 4,933 Å.



**Figure 3.** Les chaînes  $[(H_2PO_3)_n]^{m-}$ .

Dans les composés L- Histidinium phosphite [9], 2-Aminoanilinium Phosphite [37], Valinium hydrogènephosphite [38] et le Bis(melaminium) hydrogènephosphite tétrahydrate [39], les anions  $H_2PO_3^-$  se trouvent sous forme d'anions libres (Figure 4) et aucune interaction n'est observée entre eux.



**Figure 4.** L'anion libre  $H_2PO_3^-$ .

Parmi ces composés qui appartiennent au système cristallin monoclinique, seulement le L- Histidinium phosphite [9] cristallise dans le groupe polaire  $P2_1$ .

La bibliographie des trois types de famille des monophosphites organiques cités dans la littérature est regroupée en annexe 1.

### I-3- Les hybrides à bases de monophosphates

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

Dans le domaine de l'industrie pharmaceutique on peut citer la primaquine diphosphate  $C_{15}H_{23}N_3O_2 \cdot 2(H_2PO_4)^-$  utilisé comme médicament pour le traitement du paludisme (*Plasmodium vivax*) [40].

Les propriétés non linéaires du 2-amino, 5-nitropéridinium dihydrogèmonophosphate ont fait l'objet d'études expérimentales intenses concernant les susceptibilités du second ordre [41-44]. Ce composé présente des performances comparables, voire meilleures, que celles des cristaux de KDP, avec une grande facilité d'intégration dans des procédés optoélectroniques [45-46]. On peut citer également le L-Argininium dihydrogèmonophosphate (LAP) étudié au sein de notre laboratoire [47].

Dans la famille des alkylammonium dihydrogèmonophosphate, plusieurs composés possèdent des propriétés ferroélastiques [48-51]. Fabry *et al* [52-55] ont mis en évidence la relation entre ces propriétés et le transfert des protons entre les matrices organiques et les anions dihydrogèmonophosphate par l'intermédiaire des interactions de type O-H...O.

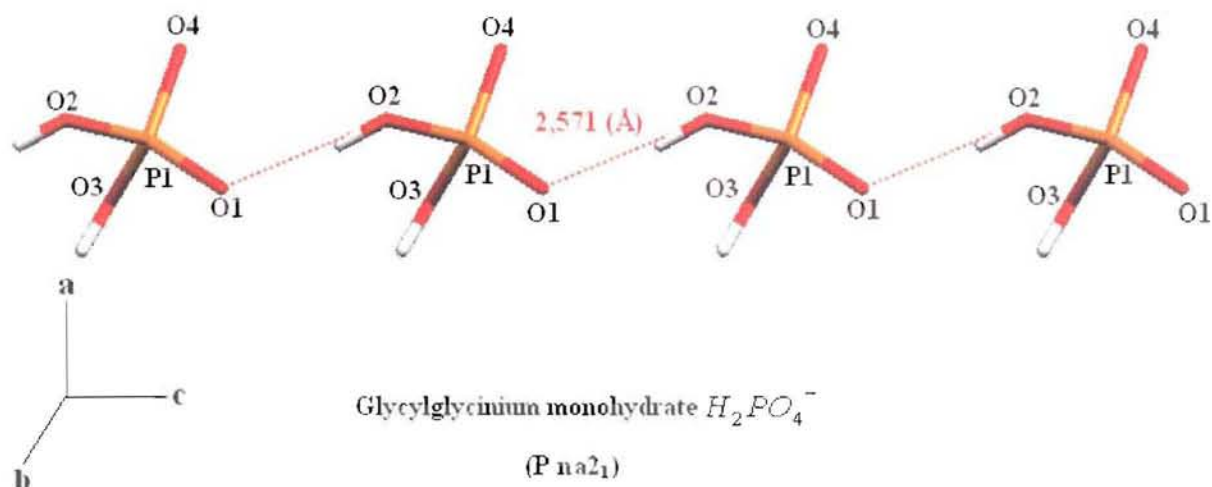
Dans la famille des hybrides utilisant des acides aminés, plusieurs composés possèdent des propriétés physiques importantes. Ainsi, le composé L-serine dihydrogèmonophosphate ( $C_3H_7NO_2 \cdot H_2PO_4^-$ ) présente des propriétés piézoélectriques [56]. Le triglycine sulphosphate  $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot (H_2SO_4) \cdot (H_2PO_4)^-$  est un très bon matériau pyroélectrique, utilisé dans la fabrication des détecteurs pyroélectriques [57].

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

L'arrangement de ces groupements peut être décrit sous forme de chaînes, dimères ou clusters.

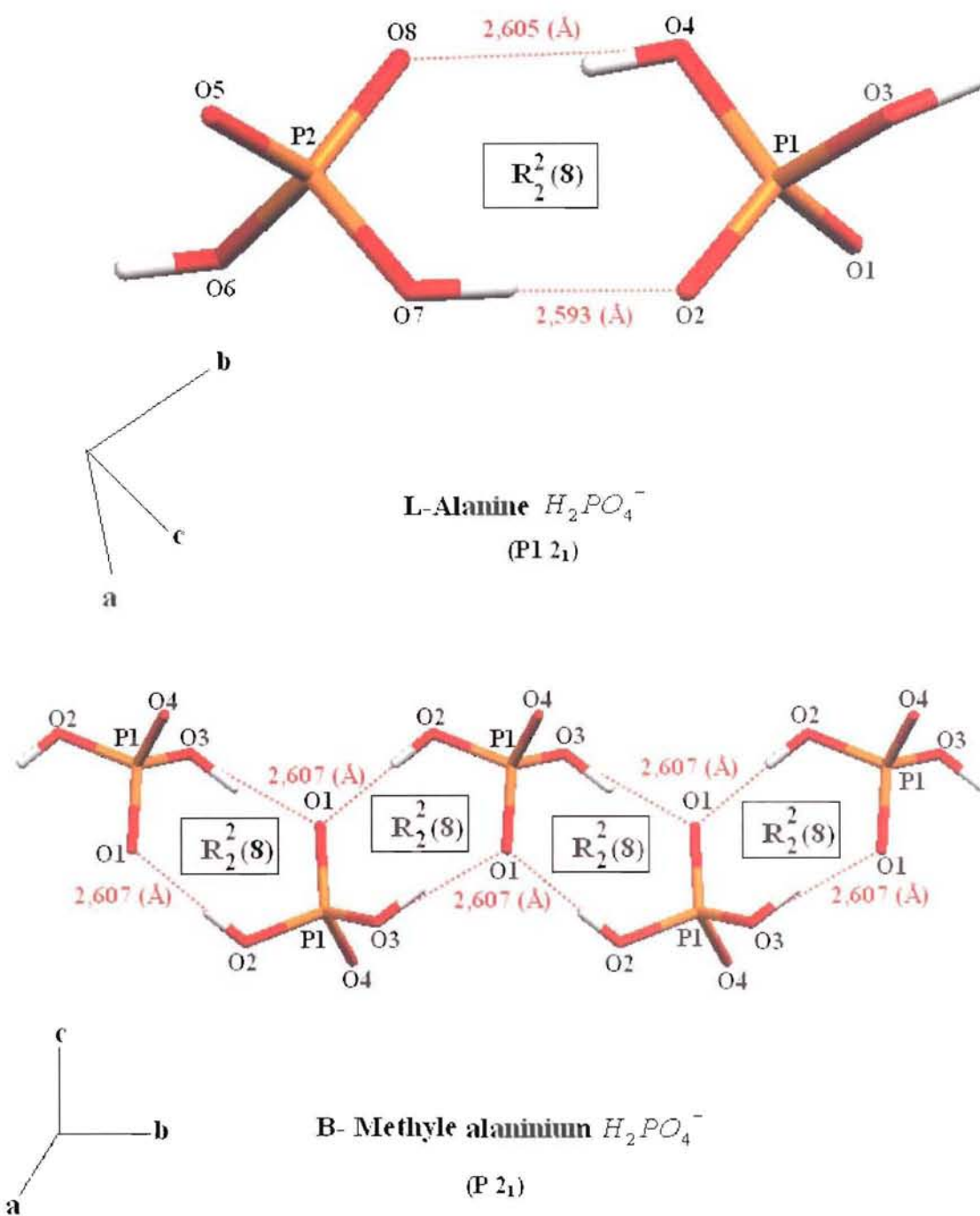
Les groupements  $H_2PO_4^-$  forment des chaînes de formule  $[(H_2PO_4)]_n^-$  dans les structures cristallines des composés Bis L-Serine dihydrogèmonophosphate [58], DL-

Threoninium dihydrogèmonophosphate [59], DL-Valinium dihydrogèmonophosphate [60], Glycylglycinium monohydrate dihydrogèmonophosphate [61], L-Histidinium dihydrogèmonophosphate monohydrate [62-63], Sarcosine dihydrogèmonophosphate [64] et DL-phenylalaninium dihydrogèmonophosphate [65] (Figure 5). Cet arrangement est observé aussi dans la structure du composé L-Argininium dihydrogèmonophosphate monohydrate [47, 66-67].



**Figure 5.** Les chaînes  $[(H_2PO_4)]_n^-$  dans la structure Glycylglycinium monohydrate dihydrogèmonophosphate.

Dans les composés L-Alanine dihydrogèmonophosphate [68] et L B-méthyle alaninium dihydrogèmonophosphate [69] les groupements  $H_2PO_4^-$  forment des dimères de formule  $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$  par l'intermédiaire des interactions de type  $R_2^2(8)$  (Figure 6). Il faut remarquer que dans ce cas, ces dimères sont non centrosymétriques puisque ils sont formés par deux groupements  $H_2PO_4^-$  différents dans la structure de L-Alanine dihydrogèmonophosphate [68] et par deux interactions différentes dans la structure de L B-méthyle alaninium dihydrogèmonophosphate [69].

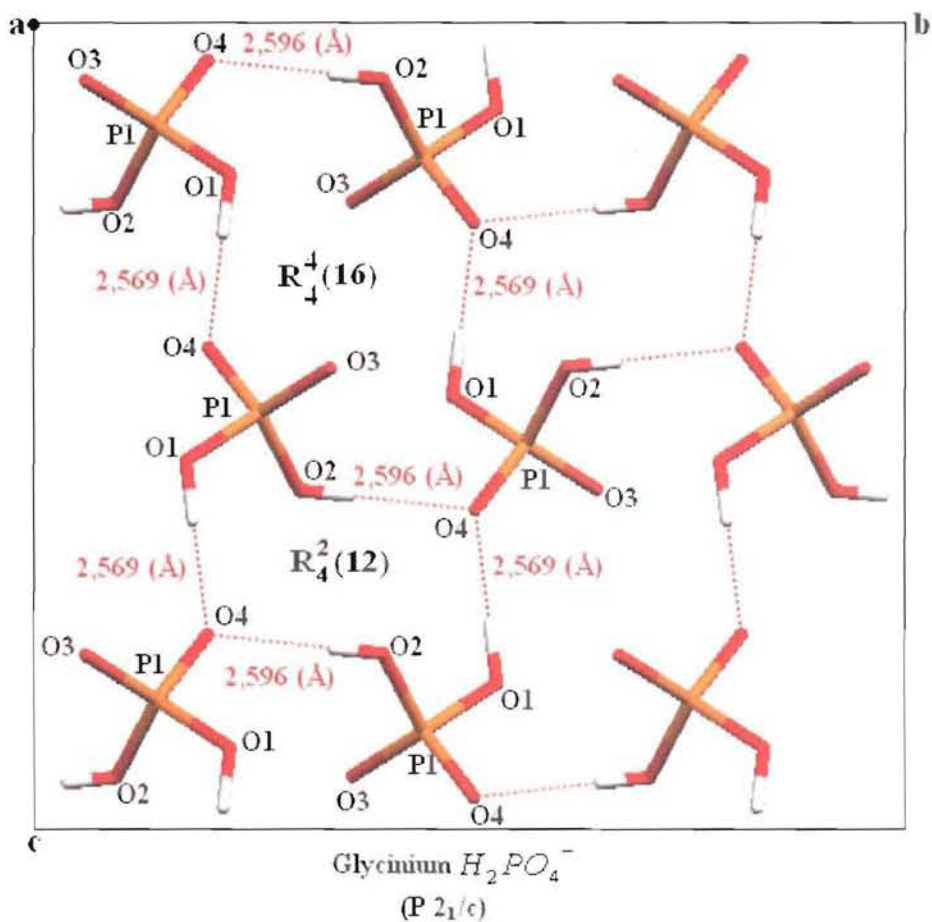


**Figure 6.** Les dimères  $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$ .

Dans la structure du Glycinium dihydrogèmonophosphate [70-71] chaque groupement  $H_2PO_4^-$  est lié à quatre voisins et joue à la fois le rôle d'accepteurs et donneurs de deux liaisons hydrogène fortes. L'interconnexion entre ces groupements permet la

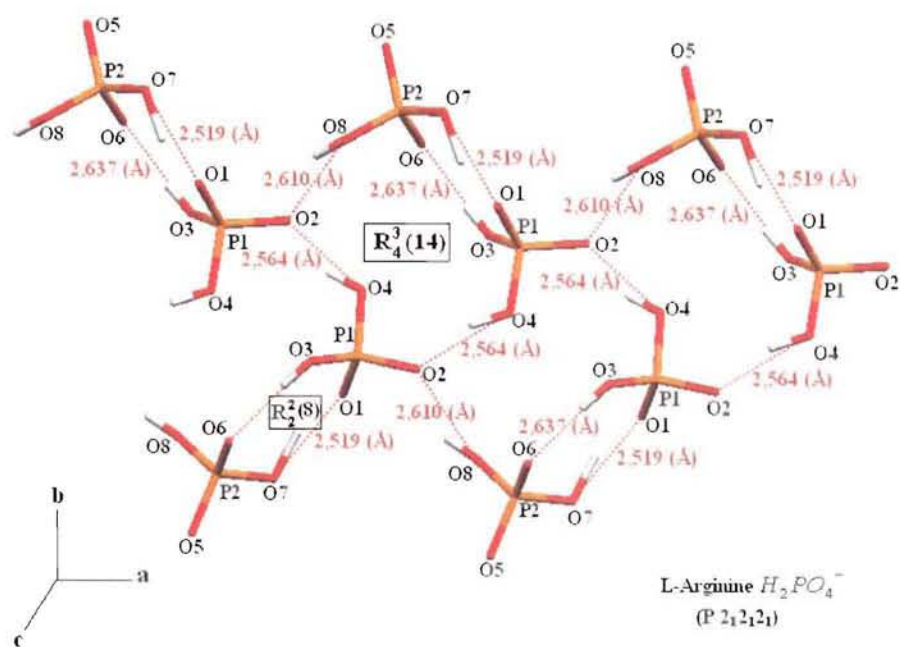


formation de clusters de formule  $[(H_8P_4O_{16})]^{4-}$ . Sur la **figure 7**, nous observons que ces clusters sont formés à partir de deux interactions différentes  $R_4^4(16)$  et  $R_4^2(12)$ .



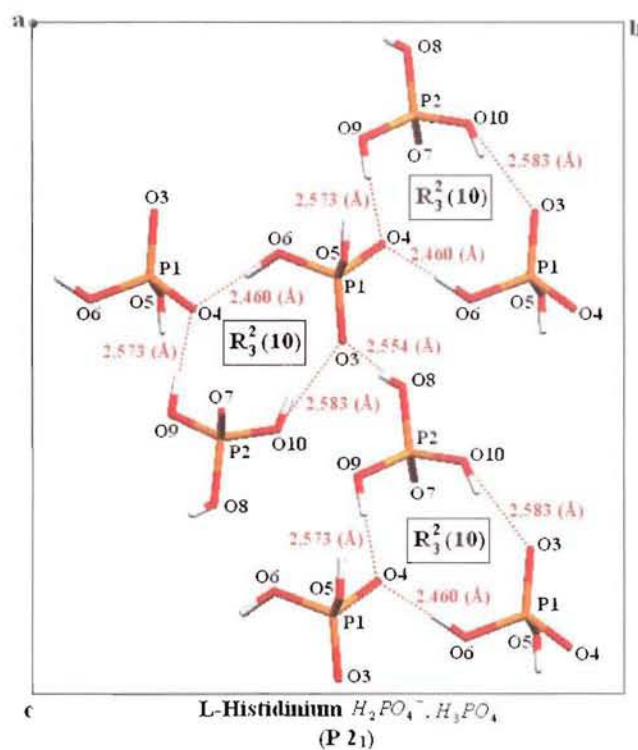
**Figure 7.** Les clusters  $[(H_8P_4O_{16})]^{4-}$ .

Un autre arrangement des groupements  $H_2PO_4^-$  est rencontré dans la structure du composé bis L-Argininium dihydrogèmonophosphate [72-73]. En plus des dimères de formule  $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$ , cet arrangement est caractérisé par la formation des clusters  $[(H_8P_4O_{16})]^{4-}$  à l'issue des interactions de type  $R_3^4(14)$  entre quatre groupements  $H_2PO_4^-$  (**Figure 8**).



**Figure 8.** Les clusters  $[(H_8P_4O_{16})]^{4-}$  et les dimères  $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$ .

La structure de L-Histidinium dihydrogèmonophosphate acide orthophosphate [74] présente un autre type de clusters  $[(H_7P_3O_{12})]^{2-}$  (Figure 9). Ces clusters sont formés par deux groupements  $H_2PO_4^-$  et un groupement  $H_3PO_4$  liés entre eux par des interactions de type  $R_3^2(10)$ .



**Figure 9.** Les clusters  $[(H_7P_3O_{12})]^{2-}$

Nous constatons que contrairement aux composés hybrides à base de phosphite et à l'exception de la structure de Glycinium dihydrogèmonophosphate, tous les composés qui forment des dimères ou clusters sont non centrosymétriques. Cette étude montre que la formation des structures non centrosymétriques n'est favorisée par aucun arrangement.

## I- 4- Références bibliographiques

- [1] Sanchez, C. & Ribot; F. (1994). *New J. Chem.* **18**, 1007-1047.
- [2] Wen, J and Wilkes, G. L. (1996). *Chem. Mater*, **8**, 1667-1681.
- [3] Ravi, G., Anbukumar, S. & Ramasamy, P. (1994). *Mater. Chem. Phys.* **37**, 180–183.
- [4] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993a). *Acta Cryst.* **C49**, 815–818.
- [5] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993b). *Z. Kristallogr.* **208**, 257–258.
- [6] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993c). *Acta Cryst.* **C49**, 813–815.
- [7] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993d). *Z. Kristallogr.* **208**, 366–367.
- [8] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993e). *Z. Kristallogr.* **207**, 149–150.
- [9] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993f). *Z. Kristallogr.* **207**, 111–120.
- [10] Baran, J. Bator, G. Jakubas, R. Sledz, M (1996). *J. Phys. Condens. Matter.* **8**, 10647-10658.
- [11] Baran, J., Czapla, Z., Drozd, M. K., Ilcyszyn, M. M., Marchewka, M. & Ratajczak, H. (1997). *J. Mol, Struct.* **403**, 17–37.
- [12] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. (2000a). *Acta Cryst.* **C56**, 1132–1135.
- [13] Paixao, J. A. Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. (2000b). *Z. Kristallog. NCS.* **215**, 352–354.
- [14] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. (2001). *Z. Kristallogr. NCS.* **216**, 416–418.
- [15] Harrison, W. T. A. (2003a). *Acta Cryst.* **E59**, o1351–o1353.
- [16] Harrison, W. T. A. (2003b). *Acta Cryst.* **E59**, o1267–o1269.
- [17] Harrison, W. T. A. (2003c). *Acta Cryst.* **E59**, o769–o770.
- [18] Harrison, W. T. A. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o1577–o1579.
- [19] Masse, R. & Zyss, J. (1991). *Molec. Engineering*, **1**, 141–152.
- [20] Zaccaro, J. Capelle, B et Ibanez, A. (1997). *J. of Crystal Growth.* **180**, 229-237
- [21] Etter, M.C. (1990). *Chem. Res.* **23**. 120-126.
- [22] Etter, M.C., MacDonald, J.C., Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* **B46**. 256-62.
- [23] Etter, M.C., Reutzel, S.M. & Vojta, G.M. (1990). *J. Molec. Struct.* **237**. 165-85.
- [24] Etter, M.C. (1991). *J. Phys. Chem.* **95**. 4601-10.
- [25] Bernstein, J. (1991). *Acta Cryst.* **B47**. 1004-10.

- [26] Bernstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L. & Chang, N.L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **34**, 1555-73.
- [27] Albers, J., Klopperpieper, A., Rother, H. J. & Haussuhl, S. (1988). *Ferroelectrics*. **81**, 27.
- [28] Fehst, I., Paasch, M., Hutton, S. L., Braune, M., Brohmer, R., Loidl, A., Dorffer, R., Narz, T., Haussuhl, S. & McIntyre, G. J. (1993). *Ferroelectrics*. **138**, 1–10.
- [29] Bauch, H. Böttcher, R and Völkel, G. (1993). *Phys. Status Solidi*, **B 178**, K39
- [30] Dacko, S. Czapla, Z. Baran, J. and Drozd, M. (1996). *physics letters. A* **223**, 217-220.
- [31] Tritt-Goc, J., Pislewski, N., Szczepanska, L. & Gocb, R. (1998). *Solid State Commun.* **108**, 189–192.
- [32] Morawski, P., Gramza, M., Goslar, M., Hilczer, W., Szczepanska, L. & Hoffmann, S. K. (1998). *Ferroelectr. Lett.* **23**, 121.
- [33] Baran, J. Lukaszewicz, K. Pietraszko, A. and Sledz, M. (2002). *J. Mol. Structure.* **611**, 155-168.
- [34] Pecaut, J. & Bagieu-Beucher, M. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 834–837.
- [35] Fleck, M., Tillmanns, E. & Haussuhl, S. (2000). *Z. Kristallog. NCS.* **215**, 109–110.
- [36] Mahmoudkhani, A. H. & Langer, V. (2001). *Acta Cryst.* **E57**, o866–o868.
- [37] Idrissi, A. K., Saadi, M., Rafiq, M. & Holt, E. M. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o604–o605.
- [38] Bendheif, L., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bouchouit, K. & Merazig, H. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o141–o142.
- [39] Gordon, L. E. & Harrison, W. T. A. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o195–o197
- [40] Swaminathan, P & Sundaralingam, M. (1992). *Acta cryst.* **C48**, 379-382.
- [41] Masse, R. Bagieu-Beucher, M. Pécaut, J. Levy, J. P and Zyss, J. (1993). *Nonlinear Opt.* **5**, 413.
- [42] Zyss, J., Pecaut, J., Levy, J. P. & Masse, R. (1993). *Acta Cryst.* **B49**, 334-342.
- [43] Pécaut, J. Levy, J. P and Masse, R. (1993). *J. Mater. Chem.* **3**(10), 999.
- [44] Pécaut, J. and Masse, R. (1994). *J. Mater. Chem.* **4**(12), 1851.
- [45] Eimerl, D., Velsko, S., Davis, L., Wang, F., Loiacono, G. & Kennedy, G. (1989). *IEEE J. Quant. Electronics*, **25**, 179–193.
- [46] Yokotani, A., Sasaki, T. & Nakai, S. (1989). *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2692–2693.
- [47] Espinosa, E., Lecomte, C., Molins, E., Veintemillas, S., Cousson, A. & Paulus, W. (1996). *Acta Cryst.* **B52**, 519–534.
- [48] Fabry, J., Petricek, V., Cisarova, I. & Kroupa, J. (1997). *Acta Cryst.* **B53**, 272-279.
- [49] Kasatani, H, Iwata, M., Ishibashi, Y. & Terauchi, H. (1998). *J. Korean Phys.Soc.* **32**, S1807-1809.

- [50] Kasatani, H, Iwata, M., Terauchi, H. & Ishibashi, Y. (1999). *Ferroelectrics*, **229**,255-260.
- [51] Oliver, S. R. J., Lough, A. J., Ozin, G. A. (1998). *Inorg. Chem.* **37**, 5021-5028.
- [52] Fabry, J., Kroupa, J. & Cisarova, I. (2000a). *Acta Cryst.* **C56**, e359-e360.
- [53] Fabry, J., Kroupa, J. & Cisarova, I. (2000b). *Acta Cryst.* **C56**, e263-e264.
- [54] Fabry, J. Petricek, V. Kroupa, J & Cisarova, I. (2000). *Acta Cryst.* **B56**, 906-914.
- [55] Fabry, J. Krupkova, R. Vanek, P and Cisarova, I. (2001). *Acta Cryst.* **E57**, o349-o352.
- [56] Lemanov, V. V. Popov, S. N and Pankova, G. A. (2002). *Phys. Solid State.* **44**, 1929.
- [57] Ravi, G. Anbukumar, S and Ramasamy, P. (1994). *Mater. Chem. Phys.* **37**, 180.
- [58] Smolin, Yu. I. Lapshin, A. E. Pankova, G. A. (2003). *Fiz.Tverd.Tela (Leningrad)(Russ).* *Solid State Phys.* **45**, 1803.
- [59] Ravikumar, B. Sridhar, B. Rajaram, R. K. (2002). *Acta. Cryst.* **E58**, o1185.
- [60] Ravikumar, B. Sridhar, B. Rajaram, R. K. (2002). *Acta. Cryst.* **E58**, o879.
- [61] Freeman, G. R. Hearn, R. A. Bugg, C. E. (1972). *Acta. Cryst.* (1972), **B28**, 2906.
- [62] Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. Guitel. J. C. (1988). *ActaCryst.* **C44**, 890.
- [63] Espinosa, E. Veintemillas, S. Miravittles, C. Molins, E. (1995). *Z. Kristallogr.*, **210**, 195.
- [64] Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. Guitel, J. C. (1988). *Acta. Cryst.* (1988), **C44**, 1968.
- [65] Ravikumar, B. Sridhar, B. Rajaram, R. K. (2001). *Acta. Cryst.* **E57**, o1078.
- [66] Aoki, K. Nagano, K. Iitaka, Y. (1971). *Acta. Cryst.* **B27**, 11.
- [67] Saenger, W. Wagner, K. G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2237.
- [68] Smolin, Yu. I. Lapshin, A. E. Pankova, G. A. (2003). *Kristallografiya (Russ)(Crystallogr.Rep.)*. **48**, 318.
- [69] Masse, R. Durif, A. (1990). *Z. Kristallogr.* **190**, 19.
- [70] Thulasidhass, R. Rao, J. K. M. Chibber, S. S. Sharma, R. P. Dutt, S. K. (1979). *Curr.Sci.* **48**, 626.
- [71] Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. Guitel. J. C. (1988). *Acta. Cryst.*, **C44**, 99.
- [72] Ittyachan, R. Sagayaraj, P. Kothandapani, B. (2003). *Acta. Cryst.* **E59**, o886.
- [73] Haussuhl, S. Karapetyan, H.A. Petrosyan, A. M. (2003). *Z. Kristallogr.* **218**, 501.
- [74] Blessing, R. H. (1986). *Acta. Cryst.* **B42**, 613.

## CHAPITRE II

### *Méthodes expérimentales*

## **I- Méthodes de préparation et de cristallogenèse**

Il existe plusieurs approches pour la préparation des monophosphites hybrides. Deux grands types de réactions sont en général utilisés:

- 1- la réaction en phase solide (voie sèche).
- 2- la réaction de greffage en milieu aqueux (voie humide).

Chacune d'elles conduit à des composés de structures cristallographiques différentes. Il existe aussi des méthodes par réactions hydrothermale ou par procédé sol-gel [1-3].

Le choix de la méthode de synthèse s'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 cristaux.

La technique de greffage en milieu aqueux consiste à fixer un anion minéral (mono phosphate ou phosphite) sur une matrice organique (acide aminé ou base azotée), soit par réaction acido-basique directe, soit par réaction indirecte en deux étapes en utilisant des résines échangeuses d'ions.

### **I-1- Synthèse sur une résine échangeuse de cations (Amberlite IR-120)**

#### **(Sel –acide minéral + acide aminé ou base azotée)**

Ce mode opératoire se passe en deux étapes. La première étape consiste à préparer l'acide minéral à partir d'un sel en utilisant la technique d'échange d'ions. La deuxième étape fait réagir l'acide préparé avec la matrice organique (acide aminé ou base azotée).

#### **I-1.1. Principe de l'échange ionique.**

L'échange d'ion est un procédé par lequel on échange les agents cationiques présents dans une solution par une quantité équivalente d'autres ions de même charge électrique (des ions hydrogène dans notre cas). Les lits de résines échangeuses d'ions sont constitués de minuscules perles de forme sphérique d'un diamètre de 0,5 à 2 mm, sur lesquelles sont initialement fixés des ions  $H^+$  et au travers desquelles passe la solution contenant le sel.



### **I-1.2. Caractéristiques et conditionnement de l'Amberlite IR 120**

L'Amberlite IR 120 est une résine d'échange cationique (fonction acide fort sulfonique) forte qui est supposée permettre l'échange entre les cations  $\text{Na}^+$  présents dans la solution et les protons  $\text{H}^+$  qui proviennent de la résine, afin de préparer l'acide à partir du sel lors du contact de la solution avec la résine.

### **I-1.3. Préparation de la résine**

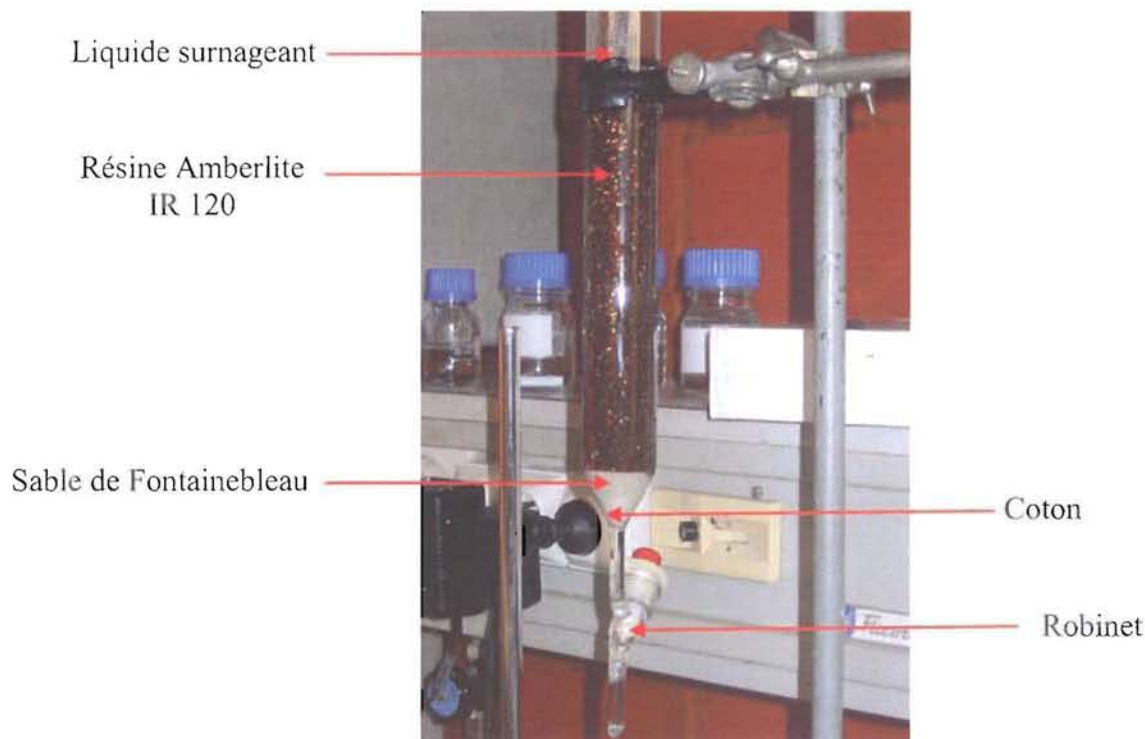
Dans une colonne pyrex munie d'un robinet, on place du coton et un lit de sable de fontainebleau. On pèse 101,6g de résine (soit un volume de 120,95 ml avec une capacité d'échange de 5,29 g/eq de sodium) que l'on place dans la colonne et que l'on lave à l'eau distillée. On laisse ensuite la résine dans l'eau distillée toute la nuit en veillant à ce que le niveau d'eau soit supérieur de 1 à 2 cm au niveau de la résine (**Figure 1**).

On récupère l'eau de la résine qui a pris une teinte verdâtre pendant la nuit; le pH est de 2,70.

On lave alors à l'eau distillée afin d'enlever la couleur dans les eaux de rinçage et d'augmenter aussi le pH des eaux de rinçage à  $\text{pH} = 4$  (après une heure au contact de la résine). Les équilibres entre l'eau et la résine ne sont pas instantanés.

On prépare 100ml d'une solution de HCl 1 Molaire que l'on verse sur la résine et on laisse couler la colonne en prenant le pH régulièrement: l'acide arrive en sortie de colonne et on arrête l'écoulement lorsque le niveau de la solution est de 1cm au dessus de la résine; puis on laisse la solution acide au contact de la résine quelques heures.

A l'aide d'un pH mètre, on évalue le pH de l'eau distillée. Puis on rince la résine plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'éluat soit égal au pH de l'eau distillée. Les rinçages successifs à l'eau distillée permettent d'éliminer l'excès d'ions  $\text{H}^+$  sur la résine.



**Figure 1.** Colonne de résine Amberlite IR 120.

On prépare 100 mL d'une solution 0,1 M de phosphite de sodium ( $\text{Na}_3\text{PO}_3$ ), puis on verse cette solution sur la colonne. On laisse quelques heures afin que l'échange  $\text{Na}^+$  par  $\text{H}^+$  s'effectue et que l'équilibre soit atteint selon la réaction suivante :



On laisse alors éluer jusqu'à ce que la solution affleure la résine. Lorsque ce niveau est atteint, on ajoute de l'eau distillée par fraction de 10 mL, toujours en laissant couler la solution le long de la paroi de la colonne. Dans toutes les opérations qui suivent la résine doit toujours rester immergée.

A l'aide d'un pH mètre on effectue une mesure du pH au cours de l'élution et on laisse éluer jusqu'à ce que le pH de l'éluat ait repris sa valeur initiale (celle de l'eau distillée). Les cations  $\text{Na}^+$  présents dans la solution sont capturés par la résine échangeuse d'ions et remplacés par des ions hydrogène qui proviennent de la résine. Au bout d'un certain temps, les cations auront remplacé presque tous les sites hydrogène des résines et la colonne devra être remplacée ou régénérée.

#### I- 1.4. Réaction acido-basique avec amino-3-benzoïque $NH_2C_6H_4COOH$ .

Une fois l'acide préparé, on mesure son volume et son pH, puis on le fait réagir avec une solution aqueuse contenant  $10^{-3}$  moles (0,1374 g) d'acide amino-3-benzoïque ( $NH_2C_6H_4COOH$ ) dissoute dans 30 mL d'eau bi distillée, et chauffée à  $50^\circ C$  (Figure 2) selon le schéma réactionnel suivant :

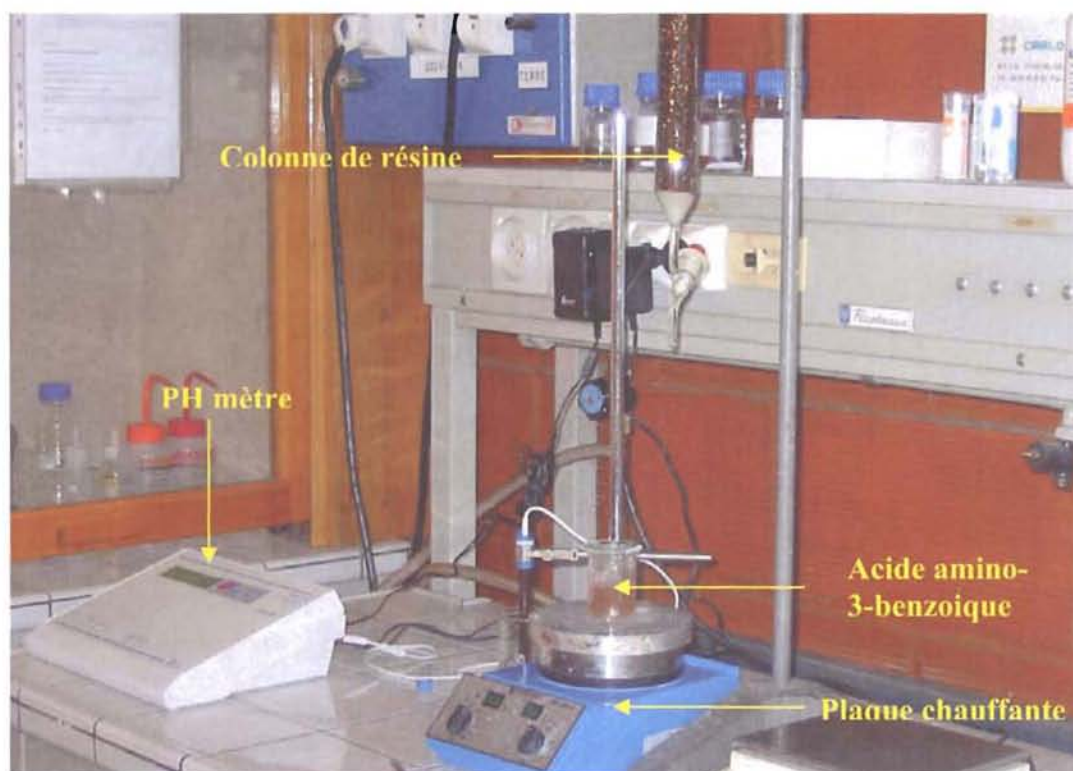
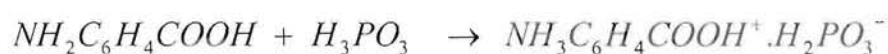
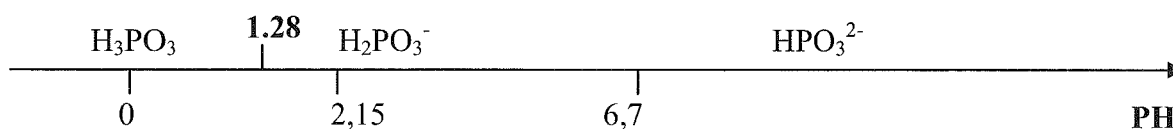


Figure 2. Montage réactionnel pour la synthèse de m-CPAMP

Il existe aussi d'autres approches pour la préparation de ces hybrides organo-minéraux par réactions acido-basique directes en milieu aqueux, et en faisant réagir une matrice organique (acides aminés ou bases azotées) avec des acides phosphatés. La nature du réactif phosphaté utilisé pour la synthèse dépend des conditions de pH imposées. Le cas le plus simple est de réaliser la synthèse sans fixer le pH. L'emploi d'acide orthophosphorique et d'acide phosphoreux sera alors privilégié car ils n'apportent pas de cations indésirables. La synthèse se fait en milieu acide et à la fin de celle-ci la solution à un pH proche de 1.

## I- 2- Synthèse directe (acide minéral + acide aminé ou base azotée).

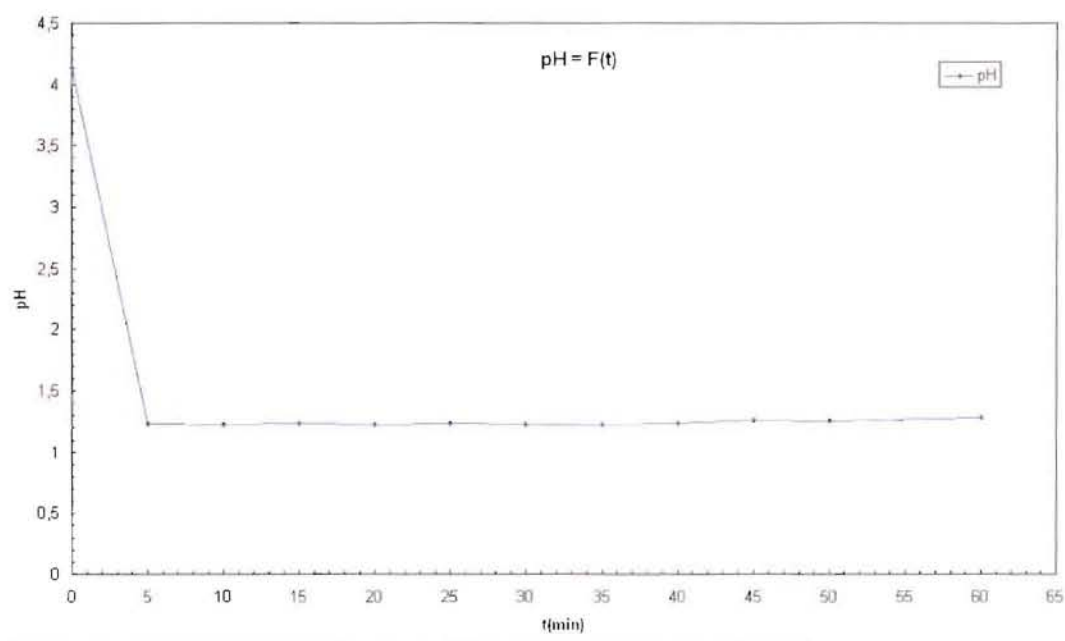
Le but de cette réaction est de faire cristalliser le m-carboxy phényle ammonium hydrogène phosphite (**m-CPAMP**),  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$  en faisant réagir l'acide amino-3-benzoïque ( $NH_2C_6H_4COOH$ ) et l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ) (30%), c'est-à-dire de greffer un anion minéral ( $H_3PO_3$ ) sur la matrice organique m-CPAM selon le schéma réactionnel suivant, et en tenant compte des zones de prédominance des différentes espèces chimiques présentes dans la solution :



On pèse 0,1374 g de m-CPAMP soit  $10^{-3}$  moles que l'on dissout dans 30mL d'eau en agitant. La dissolution étant très faible à froid on chauffe à  $T = 50^\circ C$  sous agitation (45 min). On ajoute, toujours sous agitation, 10mL d' $H_3PO_3$  et on suit l'évolution du pH en fonction du temps en prenant la précaution avant chaque mesure de prendre la température de la solution (**Figure 3**).

**Tableau 1** : évolution du pH de la réaction en fonction du temps.

<b>t(min)</b>	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60
<b>pH</b>	4,13	1,23	1,22	1,23	1,22	1,23	1,22	1,22	1,23	1,26	1,25	1,28
<b>T(°C)</b>	50	47	48	48	49	48	50	48	50	48	49	50



**Figure 3.** Évolution du pH de la réaction en fonction du temps.

Après environ deux jours, apparaissent des cristaux marron sous forme de petites plaquettes. Pour obtenir des cristaux de taille suffisamment grande pour entreprendre, par la suite, des mesures de diffraction neutronique sur monocristaux, nous avons effectué des expériences de recristallisation qui ont conduit à des cristaux de taille millimétriques voire centimétriques (**Figure 4**).



**Figure 4.** Cristaux obtenus après recristallisation

### **I- 3- Synthèses des composés à base de guanine.**

La synthèse des composés à base de la guanine s'effectue par des modes opératoires similaires et plusieurs voies de synthèse sont, dans chacun des cas, envisageables. Nous avons

opté pour le mode opératoire par réaction acido-basique directe en milieu aqueux car il permet d'obtenir les produits désirés avec un très bon rendement et une très bonne qualité cristalline.

Au cours de nos investigations sur les composés à base de guanine, nous avons pu synthétiser trois nouveaux composés hybrides de formule:

-Guaninium hydrogènephosphite monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$ .

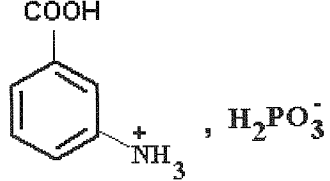
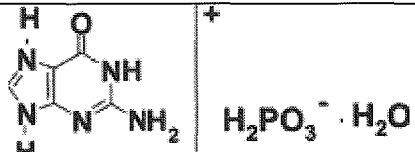
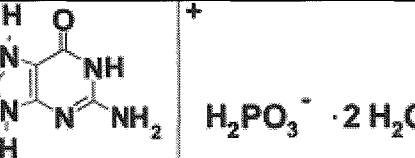
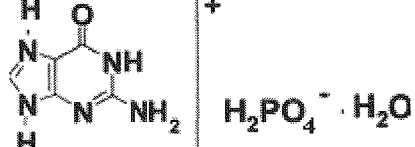
-Guaninium hydrogènephosphite bihydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$ .

-Guaninium monohydrogenphosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$ .

Les composés sont obtenus par évaporation contrôlée des solutions de réactions à température ambiante. Les cristaux blancs, ont une forme d'aiguille.

Le tableau ci-dessous résume les composés synthétisés au cours de ce travail.

**Tableau 2:** les composés synthétisés.

Composé	Nom et Formule chimique	Schéma de Molécule
1 m-CPAMP	m-Carboxyphenylammonium hydrogènephosphite $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$	
2	Guaninium hydrogènephosphite mono hydrate $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$	
3	Guaninium hydrogènephosphite bi hydrate $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$	
4	Guaninium monohydrogenphosphate mono hydrate $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$	

SCD UHP NANCY 1  
Bibliothèque des Sciences  
Rue du Jardin Botanique - CS 20148  
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

## II- Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour caractériser ces matériaux hybrides. On peut citer par exemple la spectrométrie de vibration infrarouge (IR) et la spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Ces deux techniques sont systématiquement utilisées pour contrôler la synthèse chimique.

### II-1- Spectrométrie de vibration infrarouge IR

La plupart des méthodes physiques d'analyse des structures des matériaux résultent d'une interaction de la matière avec les radiations électromagnétiques de différentes énergies. Selon cette énergie l'effet sur les molécules est différent. En ce qui concerne l'infrarouge, l'énergie étant faible, on peut observer uniquement des vibrations moléculaires. Rappelons aussi que l'état physique de la substance est accessible par cette méthode puisque le spectre infrarouge tient compte à la fois des vibrations de la molécule elle-même et de celles du réseau cristallin. La détermination de certaines caractéristiques structurales ouvre la voie à une importante application des spectres infrarouges ; en effet l'étude des spectres indique la présence ou non des bandes caractéristiques de groupements donnés dans des molécules et conduit à la structure partielle ou totale de l'échantillon analysé. Cette méthode est très utilisée pour contrôler les synthèses chimiques.

#### II-1-1. Appareillage

Les spectres Infra Rouges ont été enregistrés en transmission par un spectrophotomètre à Transformée de Fourier (Shimadzu FTIR 8000 SERIES), au Département de Chimie de l'Université de Constantine, entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ , et avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes d'absorption sont données en nombres d'ondes  $\bar{\nu}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Les spectres ont été réalisés sur pastille de KBr.

Expérimentalement, nous nous sommes intéressés essentiellement aux régions des vibrations des groupements phosphites et phosphate ( $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ) qui permettent d'obtenir des informations sur la greffe de ces entités sur les matrices organiques. Pour cela, nous avons comparé le spectre de la matrice organique seule et celui du composé synthétisé. Nous pouvons constater que les bandes de vibration observées correspondent de façon satisfaisante à celles citées dans la littérature [4-6].

Les spectres obtenus au cours de cette thèse sont interprétés en détails dans le chapitre qui leur est consacré.

## II-2 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

La Résonance Magnétique Nucléaire en milieu liquide ou RMN est une technique spectroscopique couramment utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques, de suivre l'évolution des réactions chimiques et étudier l'effet stérique de groupements substitués. Les principaux noyaux étudiés sont le proton  $^1\text{H}$ , le carbone  $^{13}\text{C}$  et le phosphore  $^{31}\text{P}$ . La méthode repose sur le magnétisme nucléaire. Les noyaux de certains atomes ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , etc ...) possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est à dire qu'ils se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique : le spin.

### II-2-1. Appareillage

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  des produits en solution dans le DMSO deutéré ont été obtenus au département de Chimie de l'université de Constantine avec un spectromètre BRUKER AVANCE DPX dont la fréquence est de 250 MHz pour le proton, de 62,9 MHz pour le carbone et de 101 MHz pour le phosphore. Les déplacements chimiques sont indiqués en partie par million (ppm) en utilisant comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les notations sont s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, sept = septuplet, et m = multiplet.

Les spectres des composés étudiés ainsi que leurs interprétations sont données dans le chapitre qui leur est consacré.

## II-3. 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.

### II-3-1. Appareillage

Le calorimètre différentiel à balayage DSC est un appareil de caractérisation thermique des matériaux. Il permet de mesurer la quantité d'énergie absorbé ou dégagée par un échantillon lors d'une transformation de phase du 1<sup>er</sup> ou 2<sup>e</sup> ordre, ainsi que les températures



de transformation de phase d'où son utilisation pour l'étude des phénomènes suivants : fusion, cristallisation, transition vitreuse, pureté, polymorphisme, chaleur spécifique, étude cinématique et les réactions des traitements thermiques.

L'instrument que nous avons utilisé est un système de mesure et d'évaluation TC11 équipé d'un module DSC 30 METTLER, de référence TOLEDO TA4000 du Laboratoire de chimie du solide minéral (LCSM) de l'université Henri Poincaré, Nancy1. Ce matériel permet de travailler dans une gamme de température allant de -190°C à 600 °C, avec une précision de 0,1 °C. L'ensemble est refroidi avec de l'azote liquide. Le gaz de balayage est de l'argon.

Les échantillons sont placés dans des creusets de 40 µl en aluminium. 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 résultats des mesures ainsi que l'analyse de la courbe DSC sont discutés dans le chapitre IV.

## **II-4. Études cristallographiques**

Deux types de rayonnement sont principalement utilisés pour ces expériences: les rayons X (radiation  $K_{\alpha}$  Mo  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ) et les neutrons ( $\lambda=0,8308 \text{ \AA}$ ). Ces rayonnements interagissant différemment avec la matière permettant des études complémentaires.

Les rayons X vont interagir avec les électrons des atomes de la matière: les résultats des expériences de diffraction X permettront d'avoir accès aux cartes de densité électronique dans les mailles cristallines.

Les neutrons vont interagir avec les noyaux des atomes et son spin va interagir avec les moments magnétiques des atomes: les expériences de diffraction neutronique conduiront à des cartes de densité nucléaire ou à des cartes de densité magnétique.

### **II-4-1. 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. L'amplitude diffusée par un électron libre placé à l'origine pour un faisceau non polarisé est donnée par la relation :

$$\tilde{E}_e = -E_0 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{R})}$$

Avec les notations suivantes:

$E_0$  l'amplitude incidente,  $m_e$  et  $e$  la masse et la charge de l'électron,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ou longueur de diffusion Thomson,  $R$  la distance du cristal au détecteur  $\omega$  la pulsation et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde.

Signalons que l'interaction des rayons X avec les protons des atomes est 1840 plus faible, il en résulte que la participation des noyaux à la diffusion des rayons X est négligeable.

On posera dans la suite  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$  et  $\vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$  le vecteur de diffusion avec  $\lambda$  la longueur d'onde et respectivement  $\vec{s}$  et  $\vec{s}_0$  les vecteurs de propagation unitaires incident et diffusé.

L'amplitude diffusée par un électron placé à une distance  $\vec{r}$  de l'origine (**Figure 5**) devient ainsi:

$$\tilde{E}_e = -E_0 \frac{r_e}{R} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{R})} \sqrt{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}} e^{2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r})}$$

$2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}$  représentant la différence de phase entre l'onde diffusée à l'origine et celle diffusée au point défini par  $\vec{r}$ .

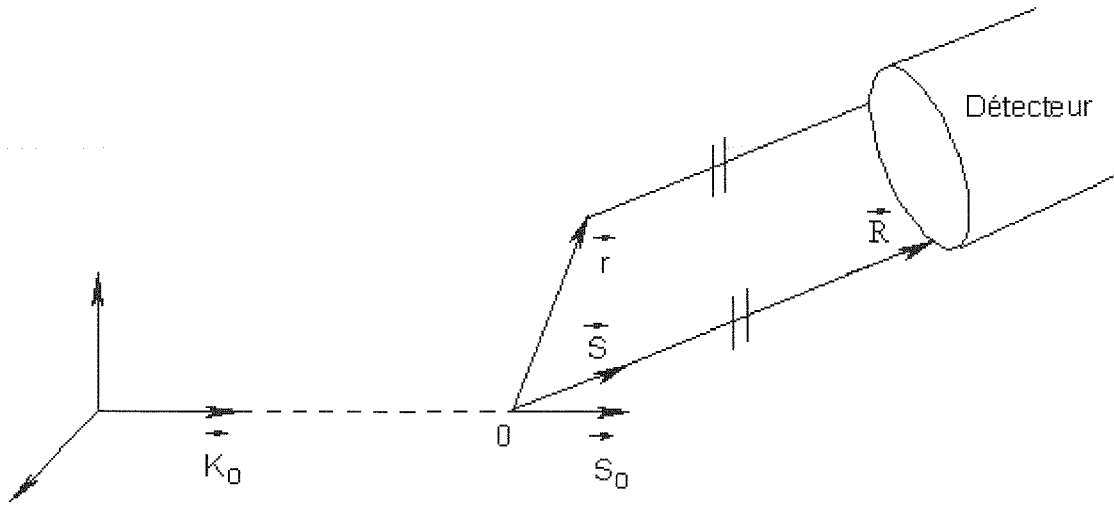


Figure 5. Diffusion par un électron libre.

Considérons un atome  $j$  dans un échantillon cristallin de volume  $V$  dont la position est définie par le vecteur  $\vec{r}_j$  telle que :  $\vec{r}_j = \vec{a}x_j + \vec{b}y_j + \vec{c}z_j$ . Le point  $O$  est choisi comme l'origine des coordonnées (Figure 6). A une distance  $R$  grande par rapport à l'échantillon l'atome  $j$  va donner au point  $P$  loin du cristal une onde sphérique diffusée dont l'amplitude est proportionnelle à la densité électronique locale  $\rho(\vec{r}_j)$ .

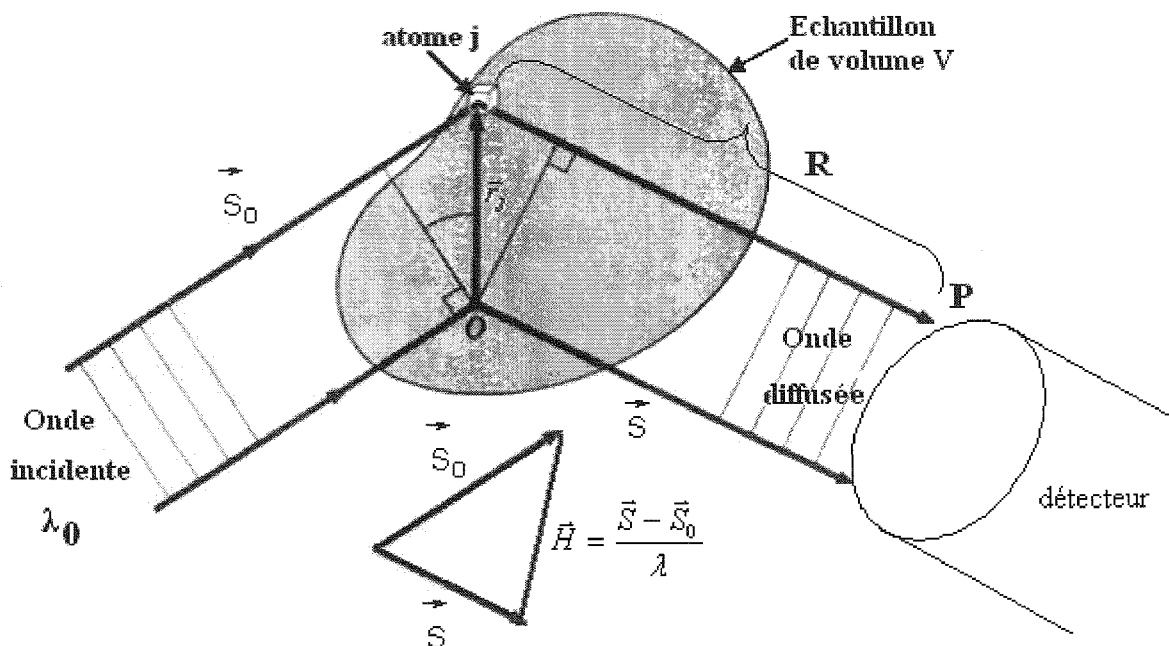


Figure 6. Diffusion par l'atome en position  $\vec{r}_j$  dans un échantillon cristallin.

L'amplitude diffusée par le volume V de l'échantillon cristallin dans la direction définie par le vecteur de diffusion  $\vec{H}$  s'écrit:

$$\tilde{E}_{at}(\vec{H}) = E_e(\vec{H}) \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV = E_e f(\vec{H})$$

où  $f(\vec{H})$  est le facteur de forme, il est la transformée de Fourier de la densité électronique et prend en compte le phénomène d'interférence entre les champs électriques diffusés provenant des différentes parties de la charge électronique.

Le facteur de forme atomique  $f_j(\vec{H})$  ou facteur de diffusion de l'atome pour les rayons X prend la forme générale:

$$f(\vec{H}, \omega) = f_0(\vec{H}) + \Delta f'(\vec{H}, \omega) + \Delta f''(\vec{H}, \omega)$$

où  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont appelés facteurs de dispersion anormale.  $\Delta f''$  représente l'atténuation du signal par son absorption partielle. Les facteurs de dispersion anormale et les facteurs de diffusion des atomes et des ions les plus courants sont listés dans les tables internationales de cristallographie ou peuvent être calculés à partir des tables de Clementi [7].

On a pour l'atome j appartenant à la maille n  $\vec{r}_{jn} = (x_j + n) \vec{a}$  :

$$\tilde{E}(\vec{H}) = \tilde{E}_e(\vec{H}) \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{j=1}^{n_{at}} f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{jn})$$

N étant le nombre de maille et  $n_{at}$  étant le nombre d'atomes dans la maille :

$$\begin{aligned} \tilde{E}(\vec{H}) &= \tilde{E}_e(\vec{H}) \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{j=1}^{n_{at}} f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot (x_j + n) \vec{a} \\ &= \tilde{E}_e(\vec{H}) \sum_{j=1}^{n_{at}} f_j e^{2\pi i \vec{H} \cdot x_j \vec{a}} [1 + e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{a}} + e^{2\pi i \vec{H} \cdot 2\vec{a}} + \dots + e^{2\pi i \vec{H} \cdot n\vec{a}} + \dots + e^{2\pi i \vec{H} \cdot (N-1)\vec{a}}] \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (1) \text{ devient : } \quad \tilde{E}(\vec{H}) &= \tilde{E}_e(\vec{H}) \left[ \sum_{j=1}^{n_{at}} f_j e^{2\pi i \vec{H} \cdot x_j \vec{a}} \right] \times \Gamma(\vec{H}) \\ &= \tilde{E}_e(\vec{H}) F(\vec{H}) \times \Gamma(\vec{H}) \end{aligned}$$

L'amplitude diffusée est donc le produit de 2 quantités séparées, le facteur de structure  $F(\vec{H}) = \sum_j f_j e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j}$  et la fonction d'interférence  $\Gamma(\vec{H})$  du cristal.

$F(\vec{H})$  est la quantité caractérisant le contenu de la maille et donc les coordonnées atomiques; c'est la quantité utilisée pour déterminer les positions atomiques.

$\Gamma(\vec{H})$  est la fonction d'interférence directement liée au réseau, elle est indépendante du contenu de la maille mais contient l'information de translation du cristal ; c'est elle qui traduit le fait que les ondes diffusées par tous les électrons du cristal ne participent à des interférences constructives que dans quelques directions représentant les nœuds du réseau réciproque : ces directions sont données par les conditions de Laue :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{H} \cdot \vec{a} = \text{entier} \\ \vec{H} \cdot \vec{b} = \text{entier} \\ \vec{H} \cdot \vec{c} = \text{entier} \end{array} \right.$$

Les résultats présentés précédemment, sont valables pour les atomes au repos, donc pour un cristal sans agitation thermique. Les écarts à cette approximation deviennent importants dans le cas d'un cristal réel. Il est nécessaire dans ce cas de prendre en compte l'effet d'agitation thermique dans l'expression de l'amplitude diffusée.

### Facteur de température (facteur de Debye Waller)

L'effet d'agitation thermique se traduit par une atténuation du faisceau diffusé par oscillation des atomes du cristal autour de leur position d'équilibre. L'affaiblissement de l'intensité diffractée est d'autant plus important que la résolution est plus importante ( $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  est grand).

On suppose en première approximation, que les atomes sont des oscillateurs harmoniques découplés et que les vibrations sont isotropes, la fonction de distribution de probabilité d'un atome j est une Gaussienne donnée par:

$$P(u_j) = (2\pi \langle u_j^2 \rangle)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2} \frac{u_j^2}{\langle u_j^2 \rangle}}$$

où  $u_j$  est le déplacement de l'atome j et  $\langle u_j^2 \rangle$  est la moyenne quadratique du déplacement.

En prenant les transformées de Fourier de cette fonction de distribution, on obtient le facteur de température:

$$T_j(\vec{H}) = \int P(u_j) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_j} d\vec{u}_j = e^{-2\pi^2 H^2 \langle u_j^2 \rangle} = e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

Lorsqu'on se contente d'une correction simplifiée des effets d'agitation thermique, on suppose que les vibrations des atomes sont de même amplitude et isotropes. Le facteur de structure corrigé s'écrit :

$$F_{\text{maille}}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{n_{\text{at}}} f_j(\vec{H}) e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j}$$

où  $B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle$  est la facteur d'agitation thermique isotrope ou facteur de Debye Waller de l'atome considéré.

Le facteur de forme qui dépend de l'atome et de son environnement s'écrit dans ce cas sous la forme:

$$f_j(\vec{H}) = f_j^0(\vec{H}) e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

Il faut noter que cette approximation simplifiée en considérant une agitation de type isotrope s'avère être peu réaliste, on doit donc utiliser un modèle d'agitation thermique anisotrope. Ceci modélise le déplacement par trois gaussienne au lieu d'une seule dans le cas isotrope et conduit à des ellipsoïdes de vibration centrés sur les positions d'équilibres. Ainsi pour chaque position atomique de la maille, il faut 6 paramètres, 3 pour les axes de l'ellipsoïde et 3 pour sont orientation. Alors, le facteur d'atténuation de l'atome k devient dans ce cas:

$$T_k(\vec{H}) = e^{-\sum_{i,j} 2\pi^2 h_i h_j a_i^* a_j^* (U_{ij})_k} = e^{-2\pi^2 \vec{H}^T \tilde{U}_k \vec{H}}$$

Donc, l'amplitude diffractée par un cristal réel s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{diff}} = E_e \times \Gamma(\vec{H}) \times F(\vec{H})$$

avec  $F(\vec{H}) = \sum_k f_k(\vec{H}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{k0}} T_k(\vec{H})$  où  $T_k(\vec{H})$  est le facteur d'agitation thermique

approprié : anisotrope ou isotrope.

La collecte des intensités diffractées permet d'accéder au module des facteurs de structure  $|F(\vec{H})|$  grâce à la relation :

$$I(\vec{H}) = K |F(\vec{H})|^2 \text{ avec } K \text{ le facteur d'échelle et } F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| e^{i\varphi(\vec{H})}$$

La phase  $\varphi(\vec{H})$  (ou le signe des facteurs de structure) n'est pas accessible directement par l'expérience. Or cette information est nécessaire au calcul de la densité électronique par transformée de Fourier et à la résolution structurale:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})| e^{i\varphi} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

Les méthodes directes [8-9] sont généralement les plus utilisés pour déterminer ces phases et permettent ainsi de déterminer la structure cristallographique.

## II-4- 2- Diffraction neutronique sur monocristal

La diffraction de neutrons, sur monocristal, est une technique utilisée pour la détermination de structures cristallines dans des domaines allant de la science des matériaux à la biologie structurale. Ainsi il est possible de déterminer la localisation et la nature des éléments composant le matériau mais aussi les coefficients d'agitations thermiques anisotropes pour chacun des atomes y compris atomes d'hydrogène.

La diffraction neutronique et la diffraction des rayons X sont donc très complémentaires. Dans cette partie nous allons illustrer l'apport spécifique des expériences de diffraction neutronique par rapport aux rayons X.

### II-4- 2- 1- Spécificité des neutrons

Le neutron est une particule neutre de spin 1/2 qui interagit avec le noyau d'un atome et avec son moment magnétique lorsqu'il existe. Les caractéristiques générales du neutron peuvent être résumées de la manière suivante :

- L'absence d'interactions à longue distance assure une forte pénétration du neutron dans la matière (de l'ordre de quelques centimètres), le neutron étant alors très faiblement absorbé.
- Le neutron interagit avec le noyau des atomes et fournit ainsi une information complémentaire de celle donnée par les rayons X qui sont sensibles, quant à eux, au nuage électronique de l'atome. L'amplitude de l'interaction nucléaire dépend de la longueur de diffusion cohérente  $b_{\text{Coh}}$  (ou longueur de Fermi) qui varie de manière non systématique d'un atome à l'autre ou d'un isotope à l'autre (**Tableau 3**).

Contrairement aux rayons X l'amplitude de diffusion nucléaire est indépendante de l'énergie des neutrons et de l'angle de diffusion. Cette particularité permet de déterminer précisément les positions atomiques d'éléments légers (hydrogène) même s'ils sont en présence d'atomes plus lourds. Elle assure également la distinction entre deux atomes proches dans le tableau périodique (Ni et Cu par exemple).

Une autre particularité propre aux neutrons est très souvent exploitée lorsqu'on étudie par exemple des composés fortement hydrogénés où la diffusion incohérente de l'hydrogène pourrait poser problème, on remplace alors l'hydrogène par le deutérium. Cette substitution isotopique permet de localiser les sites hydrogénés dans les molécules organiques (polymères, molécules biologiques,...).



- La forte interaction entre le spin 1/2 du neutron et le moment magnétique porté par un atome permet d'étudier l'ordre magnétique pouvant s'établir à basse température.

L'autre aspect très important est qu'une densité électronique est toujours positive, ce qui n'est pas le cas de la densité nucléaire définie à partir de la diffraction. Enfin, le noyau est un objet ponctuel et ne présente donc pas de facteur de forme en fonction de l'angle de diffraction.

**Tableau 3** : Facteurs ou amplitudes de diffusion atomiques des rayons X et des neutrons pour quelques éléments.

Eléments	Z	Rayons X ( $\sin \theta/\lambda=0,5 \text{ \AA}^{-1}$ )		Neutrons
		$f_x$	$r_0 f_x$ (m)	B (m)
H	1	0,071	$2 \cdot 10^{-16}$	$-3,8 \cdot 10^{-15}$
D	-	-	-	$6,6 \cdot 10^{-15}$
C	6	1,68	$4,8 \cdot 10^{-15}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$
Al	13	5,69	$1,55 \cdot 10^{-14}$	$3,5 \cdot 10^{-15}$
Si	14	6,24	$1,78 \cdot 10^{-14}$	$4,0 \cdot 10^{-15}$
Fe	26	11,5	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$9,6 \cdot 10^{-15}$
Co	27	11,9	$3,4 \cdot 10^{-14}$	$2,8 \cdot 10^{-15}$
Ni	28	12,4	$3,6 \cdot 10^{-14}$	$1,03 \cdot 10^{-15}$
Cu	29	13,6	$3,8 \cdot 10^{-14}$	$7,6 \cdot 10^{-15}$
Zn	30	14,0	$3,9 \cdot 10^{-14}$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
Mo	42	21,5	$5,9 \cdot 10^{-14}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$
Ag	47	24,0	$6,7 \cdot 10^{-14}$	$6,1 \cdot 10^{-15}$
Au	79	46,0	$1,23 \cdot 10^{-13}$	$7,6 \cdot 10^{-15}$
Pb	82	47,9	$1,99 \cdot 10^{-13}$	$9,6 \cdot 10^{-15}$
U	92	54,7	$1,47 \cdot 10^{-13}$	$8,5 \cdot 10^{-15}$

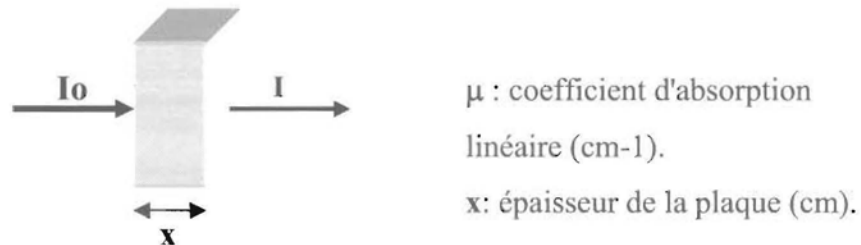
### II-4-3- Correction des intensités collectées

L'objectif d'une expérience de diffraction des rayons X ou de neutrons sur monocristal est d'obtenir l'amplitude du facteur de structure  $F(\vec{H})$  à partir des intensités diffractées  $I(\vec{H})$ . Afin d'obtenir le module du facteur de structure  $|F(\vec{H})|$ , il est nécessaire de mesurer aussi précisément que possible l'intensité diffractée  $I(\vec{H})$  et de la corriger des différentes erreurs (absorption, extinction, diffusions thermique diffuse, ... etc). Une expérience idéale est une expérience pour laquelle aucune correction n'est nécessaire exceptée la correction de Lorentz qui est purement géométrique.

#### II-4-3-1. Phénomène d'absorption des rayons X et des neutrons par la matière.

La perte d'intensité du faisceau incident est appelée absorption du rayonnement. Si  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident (nombre de particules par unité de surface et par unité de temps) perpendiculaire au plan d'une plaque avec des faces parallèles (**Figure 7**) d'épaisseur  $x$  l'intensité du faisceau sortant de la plaque est reliée à l'intensité incidente par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot x} \quad (1)$$



**Figure 7.** Absorption du rayonnement par une plaquette.

#### II-4-3-1. a) Absorption des rayons X par la matière.

Un faisceau de RX en traversant la matière peut perdre de l'énergie :

- soit par absorption vraie : l'énergie est transformée par effet photoélectrique avec arrachement d'un électron d'un atome. L'excédent d'énergie est emporté par l'électron émis sous forme d'énergie cinétique. Cette première étape est ensuite suivie d'une émission discrète  $K_\alpha$   $K_\beta$  de longueur d'onde plus grande : c'est la fluorescence X.

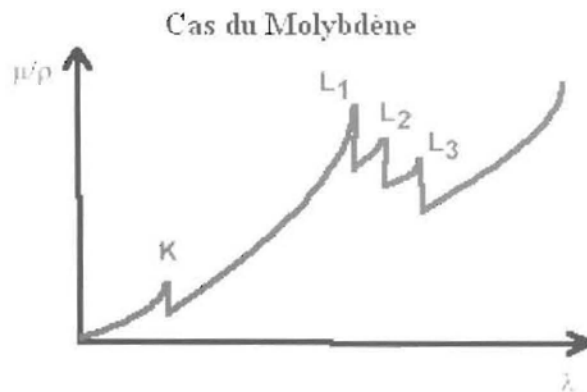
- soit par diffusion classique par les atomes dans toutes les directions sans changement de longueur d'onde.

- soit par diffusion Compton avec diminution de la fréquence (diminution de l'énergie).

L'expression (1) peut s'écrire également :

$$I = I_0 \exp - \left( \frac{\mu}{\rho} \rho x \right) \quad (2)$$

où  $\frac{\mu}{\rho}$  est le coefficient d'absorption massique ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ ) et  $\rho$  la masse volumique du matériau constituant la plaque ( $\text{g cm}^{-3}$ ). Ce coefficient d'absorption massique varie beaucoup au voisinage des longueurs d'onde d'absorption (K et L) de l'élément considéré (**Figure 8**). Pour une longueur d'onde légèrement inférieure à la longueur d'onde d'absorption ce coefficient est élevé: si la longueur d'onde devient plus grande que la longueur d'onde d'absorption la valeur du coefficient chute brutalement. Entre deux seuils d'absorption le coefficient est proportionnel à  $\lambda^3$ .



**Figure 8.** Variation du coefficient d'absorption massique en fonction de  $\lambda$ .

S'il y a plusieurs types d'atomes dans l'échantillon l'intensité transmise va dépendre de l'absorption de chacun des types d'atomes dans l'échantillon et de leurs proportions pondérales  $w$ :

$$I = I_0 \exp - \left( \sum_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i w_i \rho x \right)$$

où  $w_i$  est la proportion massique de l'atome  $i$  de coefficient  $(\mu/\rho)_i$  et  $\sum_i$  est la sommation qui porte sur tous les constituants de l'échantillon.

#### II-4-3-1. b) Absorption du rayonnement neutronique par la matière.

Contrairement aux rayons X, les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes : la capture d'un neutron met le noyau dans un état excité, le retour à l'équilibre s'accompagne de l'émission d'un rayon gamma. On associe à chaque noyau une section efficace d'absorption  $\sigma_i$  ou section efficace de capture qui représente la surface dans laquelle le neutron est capturé. Les sections efficaces d'absorption sont exprimées en barns (1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>) et elles dépendent en général de longueur d'onde.

La section efficace d'absorption est reliée au coefficient d'absorption massique par la relation :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i = \sigma_i \frac{N_o}{A_i}$$

où  $N_o$  est le nombre d'Avogadro et  $A_i$  est la masse de l'élément  $i$ .

L'absorption totale est due à : la diffusion cohérente, la diffusion incohérente élastique ou la diffusion inélastique et l'absorption réelle.

En pratique, on considère le processus d'absorption comme additif et la section efficace d'absorption totale  $\sigma_i$  devient alors :

$$\sigma_i (\text{totale}) = \sigma_i (\text{coh}) + \sigma_i (\text{inc}) + \sigma_i (\text{abs})$$

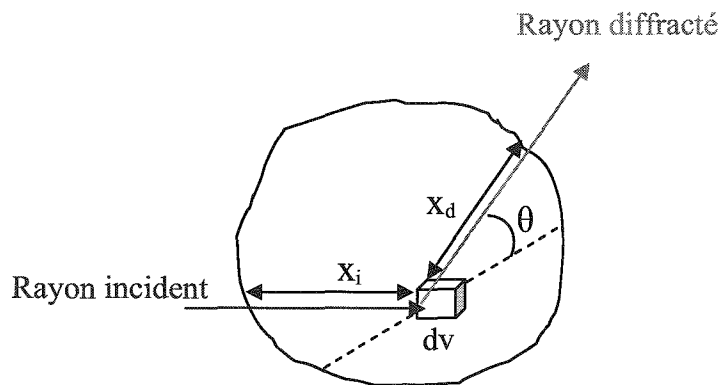
où  $\sigma_i(\text{coh})$  : section efficace de diffusion cohérente =  $4\pi b_i^2$  (où  $b_i$  est la longueur de diffusion),  $\sigma_i (\text{inc})$  : section efficace de diffusion incohérente et  $\sigma_i (\text{abs})$  : section efficace d'absorption réelle.

L'absorption réelle des neutrons (similaire à la fluorescence pour les rayons X) est principalement due à une capture du neutron par un atome de l'échantillon.

Pour chaque réflexion de Bragg le facteur de transmission  $A$  est défini ainsi :

$$A = \frac{1}{V} \int_V e^{(-\mu \cdot (x_i + x_d))} dV$$

où  $V$  est le volume de l'échantillon,  $x_i$  et  $x_d$  sont les parcours des rayons incident et diffracté respectivement (**Figure 9**)



**Figure 9.** Parcours des rayons incident et diffracté par un élément de volume  $dv$ .

Le calcul numérique de  $A$  peut se faire par la méthode d'intégration de Gauss [10-14]. On peut également calculer  $A$  par la méthode analytique de [15-18] ou par des méthodes semi-empirique [19-23].

L'intensité diffractée corrigée de l'absorption s'écrit alors :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{A}$$

#### II-4-3-2. Phénomène d'extinction

L'extinction est un phénomène purement expérimental qui se traduit par une atténuation de l'intensité diffracté. Elle peut être de deux types : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

L'extinction primaire est observée dans les cristaux parfaits pour lesquels les désorientations des plans réticulaires sont très faibles (de l'ordre de quelques secondes d'arc). Elle résulte de l'interférence destructive entre les rayonnements incidents et diffusés, dans ce cas de figure la théorie cinématique doit être remplacée par la théorie dynamique qui prend en compte ce phénomène d'interférence.

Les cristaux moléculaires et hybrides ne sont pas parfaits et peuvent être considérés comme de petits blocs présentant une légère désorientation les uns par rapport aux autres: l'écart angulaire de désorientation mesure la mosaïcité du cristal. De ce fait l'intensité diffractée

présente un profil angulaire qui a une certaine largeur qui dépend de la mosaïcité du cristal. Ainsi, on peut distinguer deux types d'extinction secondaire [24-33]:

Le type I où l'extinction est due principalement à la distribution de la mosaïque cristalline et le type II où l'extinction est causée, dans ce cas, par la taille des cristallites parfaits du cristal.

L'extinction atteint en particulier les réflexions de forte intensité correspondant à des bas angles de Bragg.

D'une façon générale, on peut exprimer l'intensité corrigée de l'extinction sous la forme :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{Y} \quad \text{où } Y \text{ représente le coefficient d'extinction.}$$

### II-4-3-3. Diffusion thermique diffuse (TDS)

Le phénomène de la diffusion thermique diffuse (TDS) est dû à la diffusion inélastique subie par une partie importante des photons ou de neutrons qui traversent un milieu cristallin est pour sa plus grande part caractérisée par une perte d'énergie et par le fait qu'elle est concentrée, autour des directions de diffraction. Il s'en suit que la diffusion se traduit sur les diagrammes de diffraction des rayons X ou de neutrons par un résultat particulièrement nuisible au contraste: l'existence d'un fond continu diffus intense dans les taches de Bragg.

L'intensité totale mesurée d'une réflexion de Bragg est exprimée par la relation de Nilsson [34]:

$$I_{\text{mesurée}} = I_o (1 + \alpha)$$

où  $I_o$  est la vraie intensité de Bragg et  $\alpha$  c'est le facteur de correction de la TDS/

La correction de phénomène de diffusion thermique diffuse (TDS) consiste à minimiser l'effet de TDS en soustrayant le bruit du fond du pic de diffraction de Bragg par des méthodes analytiques [34-35] ou par des méthodes numériques [36-38].

Après avoir effectué les différentes corrections décrites ci-dessus sur les intensités mesurées, l'expression de l'intensité intégrée pour la diffraction des rayons X, dans l'approximation cinématique est donc:

$$I(\vec{H}) = \frac{I_o r_e^2 \lambda^3 V_{cr}}{\omega V_m} \frac{1}{\sin 2\theta} P(2\theta) AY |F(\vec{H})|^2$$

Pour la diffraction neutronique on obtient une expression semblable

$$I(\vec{H}) = \frac{I_o \lambda^3 V_{cr}}{\omega V_m} \frac{1}{\sin 2\theta} AY |F(\vec{H})|^2$$

- où :
- $I_o$  : est l'intensité du faisceau incident,
  - $\lambda$  : la longueur d'onde,
  - $r_e$  : le rayon classique de l'électron,
  - $\omega$  : la vitesse de rotation angulaire,
  - $V_m$  : le volume de la maille du cristal,
  - $V_{cr}$  : le volume du cristal,
  - $\frac{1}{\sin 2\theta}$  : le facteur de Lorentz qui prend en compte le temps de passage du noeud à travers la sphère d'Ewald.
  - $P(2\theta)$  : est le facteur de polarisation du rayonnement après diffraction par le cristal
  - $A$  le coefficient de transmission
  - $Y$  représente le coefficient d'extinction
  - $|F(\vec{H})|$  soit le module du facteur de structure pour les rayons X, soit le facteur de structure nucléaire pour les neutrons.

## II-4-4- Instruments utilisés pour les mesures de diffraction

### II-4-4-1. Diffraction des rayons X sur source de laboratoire.

Pour l'acquisition des données utilisées pour les affinements structuraux nous avons utilisé un diffractomètre 4 cercles haute résolution «Xcalibur2 Oxford Diffraction» équipé d'un monochromateur de graphite et d'un détecteur bidimensionnel (2D) Sapphire2. La source est un tube à RX scellé avec anticathode en Mo (3kW,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) muni d'un système d'optique Oxford Diffraction. Ce système est équipé d'un dispositif Cryojet (flux d'azote) permettant de travailler de la température ambiante jusque 100 K. Le diffractomètre (**Figure 10**) est piloté par un PC fonctionnant sous le système d'exploitation Windows.



**Figure 10.** Le diffractomètre automatique 4 cercles Xcalibur2 Oxford Diffraction.



## II-4-4-2- Diffraction de rayonnement synchrotron, HASYLAB (Hambourg)

L'utilisation du rayonnement synchrotron en cristallographie est due aux propriétés spécifiques de la source: les sources synchrotrons produisent des rayons X de faible divergence (de l'ordre de  $10^{-3}$  deg) et de forte brillance permettant de réduire considérablement les temps de collecte et augmentant significativement la qualité des données. D'autre part, la longueur d'onde du faisceau de rayons X peut être sélectionnée à l'aide d'un double monochromateur constitué de deux cristaux parallèles (les cristaux le plus généralement utilisées sont en silicium; taillés parallèlement aux (111), permet d'obtenir un faisceau monochromatique de même direction que le faisceau incident. Le choix d'une longueur d'onde située après le seuil d'absorption d'un élément majeur dans l'échantillon permet de réduire l'absorption globale.

Enfin, la structure temporelle et la structure polychromatique du faisceau de rayons X peuvent être utilisées dans les expériences de cristallographie résolue en temps et permettent d'observer des modifications dynamiques dans les cristaux en fonction du temps en enregistrant rapidement des images selon la technique de Laue.

### Les caractéristiques de la ligne de lumière D3.

La ligne D3 (HASYLAB, Hambourg -Allemagne) est située à 37 mètres de la source. Elle est équipée d'un goniomètre Huber (**Figure 11**) capable d'explorer les angles phi et chi dans des intervalles de rotation de  $360^\circ$  et une angle oméga avec un degré de liberté de  $-47^\circ$  à  $+45^\circ$ . Le détecteur (MARCCD 165 mm) dispose d'un degré de liberté selon l'angle thêta dans l'intervalle de rotation  $-57^\circ < 2\theta < +140^\circ$ , qui permet d'atteindre les réflexions à haut angle. La distance entre l'échantillon et le détecteur peut varier de 55 à 300mm.

L'énergie des rayons X délivrés sur la ligne D3 peut varier de 5,4 à 41,5 Kev ( $2,3 \text{ \AA} > \lambda > 0,3 \text{ \AA}$ ). La longueur d'onde du faisceau est ainsi réglable par l'intermédiaire d'un logiciel de contrôle des deux monochromateurs au silicium (Si 111 et Si 220) insérés le long de la ligne. Pour l'expérience qui nous concerne, la longueur d'onde choisie est  $\lambda = 0,45 \text{ \AA}$  (2,755 Kev). Le flux maximal sur l'échantillon est de  $3 \times 10^{10} \text{ photons.s}^{-1}.\text{mm}^{-2}$ .

La ligne D3 est équipée d'un système de jet d'azote gazeux «Oxford Cryosystems». La température lors de la collecte des données de diffraction de m-CPAMP a été fixée à 100 K et 260 K, avec une incertitude de  $\pm 2\text{K}$ .

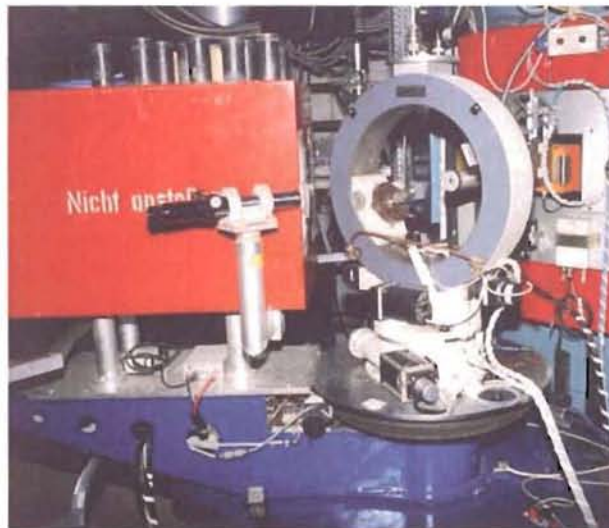
Le principe du traitement des données est brièvement rappelé en annexe 2 afin d'indiquer la démarche allant du jeu d'images de diffraction jusqu'au fichier contenant les réflexions indexées par les entiers de Miller  $h, k, l$  et mesurées par les amplitudes  $|F|$  et leurs écart-types associés  $\sigma_{|F|}$ . Les données de diffraction ont été traitées par l'ensemble de programmes implémentés dans le logiciel XDS [39-43].



**Figure 11.** Le diffractomètre à 4 cercles Huber sur la ligne D3 (Hasylab-Hambourg)

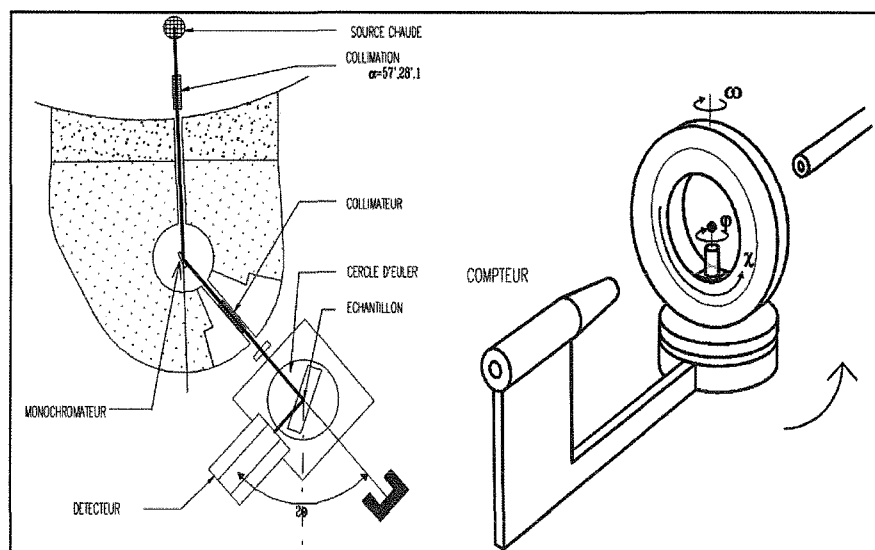
#### II-4-4-3. Diffraction de neutrons : ligne 5C2, LLB, Saclay

Les mesures de diffraction neutronique ont été réalisées sur la ligne 5C2 de LLB (Saclay). Cette ligne est particulièrement adaptée à l'étude des monocristaux (**Figure 12**).



**Figure 12.** La ligne 5C2 (LLB –Saclay)

La caractéristique essentielle du diffractomètre 4-cercles Stoe du LLB est de posséder trois berceaux de rotation d'Euler  $\omega$ ,  $\chi$  et  $\varphi$ . Ces trois angles permettent d'orienter le monocristal tel que le détecteur ponctuel, puisse se déplacer dans un plan horizontal. La **Figure 13** présente le principe expérimental du diffractomètre 4-cercles Stoe du LLB que nous avons utilisé.



**Figure 13.** Schéma de principe du diffractomètre 4-cercles 5C2 (LLB).

A l'aide des trois angles,  $\omega$ ,  $\chi$  et  $\varphi$ , le cristal est orienté de manière à amener un vecteur du réseau réciproque  $\vec{H}$  dans le plan horizontal contenant le détecteur dont la position est repérée par l'angle  $2\theta$ , conformément à ce qui a été développé dans le paragraphe de la diffraction des RX.

### III- Les modèles de densité électronique

#### III- 1- Modèle d'atome indépendant («I.A.M»)

La détermination des structures cristallines est basée sur la mesure des intensités diffractées. Cette opération nécessite que les intensités collectées soit corrigée des différentes erreurs citées précédemment afin d'extraire les modules des facteurs de structure  $|F(\vec{H})|$  qui constituent les données de base de la détermination structurale. En partant des modules observés du facteur de structure, on peut remonter à l'arrangement des atomes dans le motif ou dans l'unité asymétrique. L'affinement de la structure par moindres carrés consiste à minimiser par itérations successives, la quantité:

$$\sum_{\vec{H}} w \left[ \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H})| \right]^2$$

Le coefficient  $w$  représente un facteur de pondération qui vaut en général  $\frac{1}{\sigma^2(F_{obs})}$ ; il a pour

but de donner le même poids dans la procédure d'affinement aux réflexions faibles qu'aux réflexions fortes. Ce modèle considère la densité électronique comme superposition de densités sphériques d'atomes neutres et indépendants : c'est le modèle d'atomes indépendants (Indépendant Atom Model «I.A.M»).

#### III- 2- Modélisation de la densité électronique

Le modèle construit dans la carte de densité électronique avec l'approximation de l'atome indépendant sphérique «I.A.M», même avec modélisation de l'agitation thermique anisotrope, est insuffisante même s'il est proche de la structure réelle, puisque il ne rend pas compte la déformation de la densité électronique. Une modélisation détaillée de la densité électronique doit aller au delà en tenant compte de la formation des liaisons chimiques interatomiques. Pour calculer la déformation de la densité électronique à partir des mesures de diffraction de rayons X, plusieurs modèles ont été proposés [44-45]. Dans le cadre de nos études, nous avons utilisé le modèle de Hansen–Coppens [46].

### III- 2- 1- Modèle multipolaire de la densité électronique

Dans le modèle de Hansen–Coppens [46] la densité électronique d'un atome  $\rho(\vec{r})$  centrée sur son noyau peut être définie comme la somme de la densité à symétrie sphérique des électrons de cœur  $\rho_{coeur}(\vec{r})$  et la densité des électrons de valence  $\rho_{val}(\vec{r})$  :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \rho_{val}(\vec{r})$$

Les électrons de valence étant directement impliqués dans les interactions interatomiques (formation des liaisons chimiques), la densité électronique de valence  $\rho_{val}(\vec{r})$  est décomposée en deux termes; le premier terme à symétrie sphérique  $\rho_{val}^{sph}(\vec{r})$  et le deuxième terme à symétrie non sphérique  $\rho_{val}^{def}(\vec{r})$  tenant compte de la déformation anisotrope de la densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \rho_{val}^{sph}(\vec{r}) + \rho_{val}^{def}(\vec{r})$$

Le modèle de Hansen–Coppens [46] utilise le formalisme Kappa ( $\kappa$ ) introduit par Coppens *et al* [47] qui permet une estimation des charges atomiques nettes et prend en compte l'extension ( $\kappa < 1$ ) et la contraction ( $\kappa > 1$ ) radial de la partie sphérique de la densité électronique de valence  $\rho_{val}^{sph}(\vec{r})$ . Pour tenir compte de la distribution non sphérique de la densité électronique de valence  $\rho_{val}^{def}(\vec{r})$  le modèle utilise des fonctions angulaires harmoniques sphériques réelles et normalisées  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . La densité électronique pseudo-atomique s'écrit alors :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(r) + \kappa^3 P_{val} \rho_{val}^{sph}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa^{l^3} R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

Les termes  $\kappa'$  sont les coefficients de contraction et d'expansion de la densité de valence sphérique et de la densité de déformation non sphérique.  $P_{val}$  est le coefficient de population de valence qui autorise un écart à la neutralité pour chaque atome (transfert de charges) et  $P_{lm\pm}$  représente le coefficient de population multipolaire. Les densités de cœur  $\rho_{coeur}(r)$  et de

valence  $\rho_{val}^{sph}$  sont calculées dans la pratique à l'aide des fonctions d'onde de Clementi [48];

$R_l(\kappa' r)$  est une fonction radiale de type Slater à laquelle est associé le coefficient  $\kappa'$ :

$$R_l(\kappa' r) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l + 2)!} \kappa'^{n_l} r^{n_l} \exp(-\xi_l \kappa' r)$$

où  $n_l$  et  $\xi_l$  sont des termes orbitales qui permettent le contrôle de la forme de la fonction  $R_l(\kappa' r)$ .

### III- 3- Estimation de la qualité des affinements

#### III- 3-1- Les facteurs d'accord

L'affinement multipolaire qui tient compte de la forme de la densité électronique (sphérique et asphérique) vise à réduire l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés en affinant les différents paramètres du modèle. Parmi les grandeurs indicatrices de l'état de l'affinement les plus fréquemment utilisées on peut citer les facteurs d'accord. Ces facteurs doivent être les plus faibles possibles, ceci signifiant un bon accord entre l'observation et la modélisation.

Les facteurs d'accord calculés par le programme MoPro [49] ont pour expression :

$$R_1 = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})|}, \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[ \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right]^2}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K^2} w(F_{obs}) |F_{obs}(\vec{H})|^2}}$$

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

où  $N_{obs}$  et  $N_{var}$  représentent le nombre de données et de variables respectivement.

### III- 3-2- Cartes de densité électronique

L'analyse des cartes de densité électronique est un critère utilisé d'une manière systématique pour suivre l'évolution de l'affinement multipolaire. Les différentes représentations de la densité électronique sont :

#### III- 3-2- 1- Cartes de densité électronique résiduelle

Les cartes de densité électronique résiduelle représentent un critère de validité du modèle utilisé, tout comme les facteurs d'accord. Elles sont calculées à partir de la série différence de Fourier entre les facteurs de structures observés ( $F_{obs}$ ) et calculés ( $F_{mul}$ ) à partir du modèle multipolaire :

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left( \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mul}(\vec{H})| \right) e^{i\varphi_{mul}} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

où V est le volume de la maille, K le facteurs d'échelle.

Le calcul des cartes de densité résiduelle permet de mettre en évidence la densité électronique non prise en compte par le modèle. En principe, si le modèle représente correctement la densité électronique du cristal, les cartes de densité résiduelle ne doit présenter aucun résidu de densité, aux erreurs près et ne révèle que le bruit expérimental.

#### III- 3-2- 2- Cartes de densité électronique de déformation expérimentales

La densité électronique de déformation expérimentale  $\Delta\rho_{exp}$  représente la différence entre la densité de déformation observée  $\rho(\vec{r})$  et la densité sphérique  $\rho_{sph}(\vec{r})$ . Elle permet de juger la qualité des données expérimentales. Cette densité est calculé comme suit :

$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left( \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| e^{i\varphi_{mul}} - |F_{sph}(\vec{H})| e^{i\varphi_{sph}} \right) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

#### III- 3-2- 3- Cartes de densité électronique de déformation dynamique

Ces cartes sont similaires des précédentes, elles représentent la série différence de Fourier entre les facteurs de structure calculés à partir du modèle multipolaire ( $F_{mul}$ ) et facteurs de structure calculés avec le modèle sphérique ( $F_{sph}$ ). Cette densité s'écrit sous la

forme : 
$$\Delta\rho_{dyn}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left( \frac{1}{K} |F_{mul}(\vec{H})| e^{i\varphi_{mul}} - |F_{sph}(\vec{H})| e^{i\varphi_{sph}} \right) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

Les facteurs de structure utilisés sont calculés jusqu'à une limite maximale dépendant de l'expérience ( $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ). Le bruit dû aux erreurs expérimentales est filtré dans ces cartes qui ne contiennent que l'agitation thermique.

### III- 3-2- 4- Cartes de densité électronique de déformation statique

Les cartes de déformation statique se calculent sans tenir compte du bruit expérimental. Elles représentent la différence entre la densité électronique définie par le modèle multipolaire et la densité sphérique décrite par le modèle de l'atome neutres sphériques :

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = \kappa^3 P_{val} \rho_{val}^{sph}(\kappa r) - N_{val} \rho_{val}^{sph}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa^{l3} R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

où  $N_{val}$  est le nombre d'électron de valence de l'atome neutre.

Un autre critère est utilisé pour vérifier la bonne déconvolution entre la densité électronique et les effets d'agitation thermique : c'est le test de la liaison rigide [50].

### III-3-3. Test de la liaison rigide

Ce test est une analyse de la rigidité de la liaison, il permet de s'assurer de la réalité physique des paramètres d'agitations thermiques affinés et de montrer la validité du modèle multipolaire en vérifiant la vibration d'une paire d'atomes (A—B) liés d'une manière covalente dans la direction de la liaison. La molécule (A—B) est considérée rigide si les deux atomes A et B ont des amplitudes moyennes de vibration égales le long de la liaison, c'est-à-dire :

$$\Delta_{A,B} = Z_{A,B}^2 - Z_{B,A}^2 = 0$$

$Z_{A,B}^2$  étant l'amplitude moyenne du déplacement de l'atome A dans la direction de l'atome B.

L'inspection de la valeur de  $\Delta_{A,B}$  permet d'identifier les différents groupes rigides d'une molécule. Hirshfeld [50] a suggéré que pour les atomes lourds au-delà de carbone, la valeur  $\Delta_{A,B}$  doit être inférieure de  $10^{-3}$  Å. Si cette valeur est observée pour l'ensemble des liaisons de la molécule, nous pouvons admettre que la déconvolution entre la distribution de



la densité électronique et les facteurs d'agitation thermique est excellente. Le test de la liaison rigide nous permettra de vérifier les valeurs réalistes des tenseurs d'agitation thermique.

#### IV- Les propriétés physiques dérivées de la densité électronique

##### 1- Les charges atomiques nettes.

Le modèle de densité électronique peut fournir des informations importantes sur des propriétés physiques de la molécule étudiée. L'estimation des charges atomiques à partir des populations de valence passe par une analyse des populations monopolaire. La charge atomique  $q_i$  d'un atome est alors donnée par l'expression :

$$q_i = N_{isolé}^i - (P_{val}^i + P_{00}^i)$$

où  $N_{isolé}^i$  est le nombre d'électrons de valence de l'atome neutre,  $P_{val}^i$  représente la population de valence et  $P_{00}^i$  l'occupation de son monopole.

L'ensemble de ces charges doit vérifier la contrainte d'électroneutralité de l'unité asymétrique appliquée au cours de l'affinement multipolaire :

$$\sum_{\text{atomes}} (P_{val}^i + P_{00}^i) = \sum_{\text{atomes}} N_{isolé}^i$$

##### 2- Le potentiel électrostatique.

La distribution expérimentale de la densité électronique permet de calculer directement, en un point de coordonnées  $\vec{r}$  du cristal, le potentiel électrostatique  $V(\vec{r})$  créé par la distribution de charge  $\rho(\vec{r})$  issue de l'affinement multipolaire par la relation [51, 52] :

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

Cette expression peut être décomposée en une contribution de la densité sphérique de cœur ( $V_{coeur}(\vec{r})$ ), une partie liée à la valence à symétrie sphérique ( $V_{val}(\vec{r})$ ), et un dernier terme dû à la densité de déformation ( $\Delta V(\vec{r})$ ), soit :

$$V(\vec{r}) = (V_{coeur}(\vec{r})) + (V_{val}(\vec{r})) + \Delta V(\vec{r})$$

En exprimant les différents termes, l'expression de  $V(\vec{r})$  d'un atome au point de position  $\vec{R}$  (Figure 14) est donné par :

$$V(\vec{r}) = \left[ \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \int_0^\infty \frac{\rho_{coeur}(\vec{r}') d^3 \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'|} \right] - \left[ \int_0^\infty \frac{P_{val} \kappa^3 \rho_{val}(\kappa \vec{r}') d^3 \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'|} \right]$$

$$- \left[ \sum_{l,m} \kappa^3 P_{lm} \int_0^\infty \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'|} R_{nl}(\kappa |\vec{r}' - \vec{R}|) Y_{lm}(\theta, \varphi) d^3 \vec{r}' \right]$$

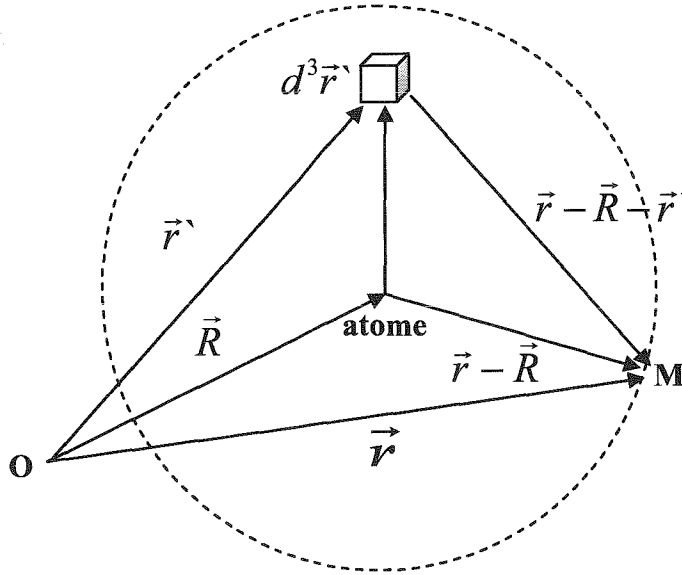


Figure 14. Définition des différents vecteurs permettant le calcul du potentiel électrostatique.

Il est également possible d'obtenir l'énergie d'interaction coulombienne entre deux distribution de charges  $\rho(\vec{r})$  et  $\rho'(\vec{r}')$ :

$$E_{int} = \iint \frac{\rho(\vec{r}') \rho'(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' = \int V(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d^3 \vec{r}$$

Nous voyons que  $V(\vec{r})$  est donc l'énergie d'interaction coulombienne de la densité de charge avec une charge test positive et ponctuelle. Cette grandeur va donc permettre de caractériser toute interaction à fort caractère électrostatique dans le milieu cristallin telle que les liaisons hydrogène et les interactions ioniques.

### 3- Potentiel électrostatique cristallin

Le potentiel électrostatique permet de déterminer plusieurs grandeurs physiques. Dans le cadre de processus de complexation, de nucléophiles ou électrophile, la réactivité d'une molécule est liée aux phénomènes d'interactions électrostatiques, la connaissance du potentiel électrostatique autour de la molécule extraite du cristal permet d'évaluer sa capacité à interagir avec d'autres espèces chimiques [51, 52]. Le potentiel électrostatique dans le cristal est également accessible par une sommation de Fourier dans l'espace réciproque [53]:

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{\pi V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \frac{F(\vec{H})}{H^2} \exp(-2\pi i \vec{H} \vec{r})$$

Le potentiel électrostatique des composés étudiés a été calculé analytiquement à partir des paramètres du modèle multipolaire avec le logiciel **ELECTROS98** et **VMoPro** développés au laboratoire [54-56].

### 4- Topologie de la densité électronique.

L'analyse topologique de la densité électronique totale  $\rho(\vec{r})$  permet de déterminer la nature des interactions inter-atomique. Cette analyse repose sur la théorie des atomes dans les molécules développée par R. F. W. Bader [57], elle consiste à déterminer les points dans l'espace réel, appelés points critiques (PC), sur lesquels le gradient  $\vec{\nabla} \rho(\vec{r})$  de la densité électronique totale s'annule.

Les valeurs des dérivées secondes de la densité électronique permettent de déterminer la nature de la densité électronique aux points critiques, selon qu'elle présente un maximum, un minimum ou un point selle. La matrice symétrique des dérivées secondes de la densité électronique est appelé matrice Hessienne:

$$H_{ij} = \left( \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad \text{où } i \leq j = 1,2,3.$$

La diagonalisation de la matrice Hessienne, permet de calculer les vecteurs propres (axes de courbure principaux) et les valeurs propres (courbures principales). Les valeurs propres notées  $\lambda_i$  sont définies par la relation :

$$\lambda_i = \left( \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x_i^2} \right) \quad \text{où } i = 1,2,3.$$

Les valeurs propres  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  telles que  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ , caractérisent la densité électronique aux points critiques par le couple  $(\omega, \sigma)$  où le rang  $(\omega)$  est le nombre de valeurs propres non nulles et la signature  $(\sigma)$  est la somme algébrique des signes des trois valeurs propres.

En général, les points critiques sont de rang 3 ( $\omega = 3$ ), et on note 4 types de points critiques:

1- (3, -3): Trois courbures négatives, caractéristiques des maxima de densité électronique aux positions atomiques.

2- (3, -1): Deux courbures négatives ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ) et une positive ( $\lambda_3$ ). La densité électronique présente un point selle au point critique, caractéristique d'une liaison chimique, qu'elle soit covalente ou de type liaison hydrogène.

3- (3, +1): Deux courbures sont positives ( $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ ) et une est négative ( $\lambda_1$ ). La densité électronique présente un point selle. Ce type de point critique est présent dans des cycles de points critiques de liaisons, c'est-à-dire au sein de groupements chimiques cycliques d'au moins quatre atomes.

4- (3, +3): Trois courbures positives qui sont caractéristiques de la densité électronique au sein d'une cage formée d'au moins deux cycles de points critiques.

#### 4- 1- Le Laplacien de la densité électronique et interactions atomiques.

Le Laplacien  $(\nabla^2 \rho(\vec{r}))$  de la densité électronique au point critique est une fonction qui caractérise la distribution locale de densité électronique, et est défini par :

$$\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z^2}$$

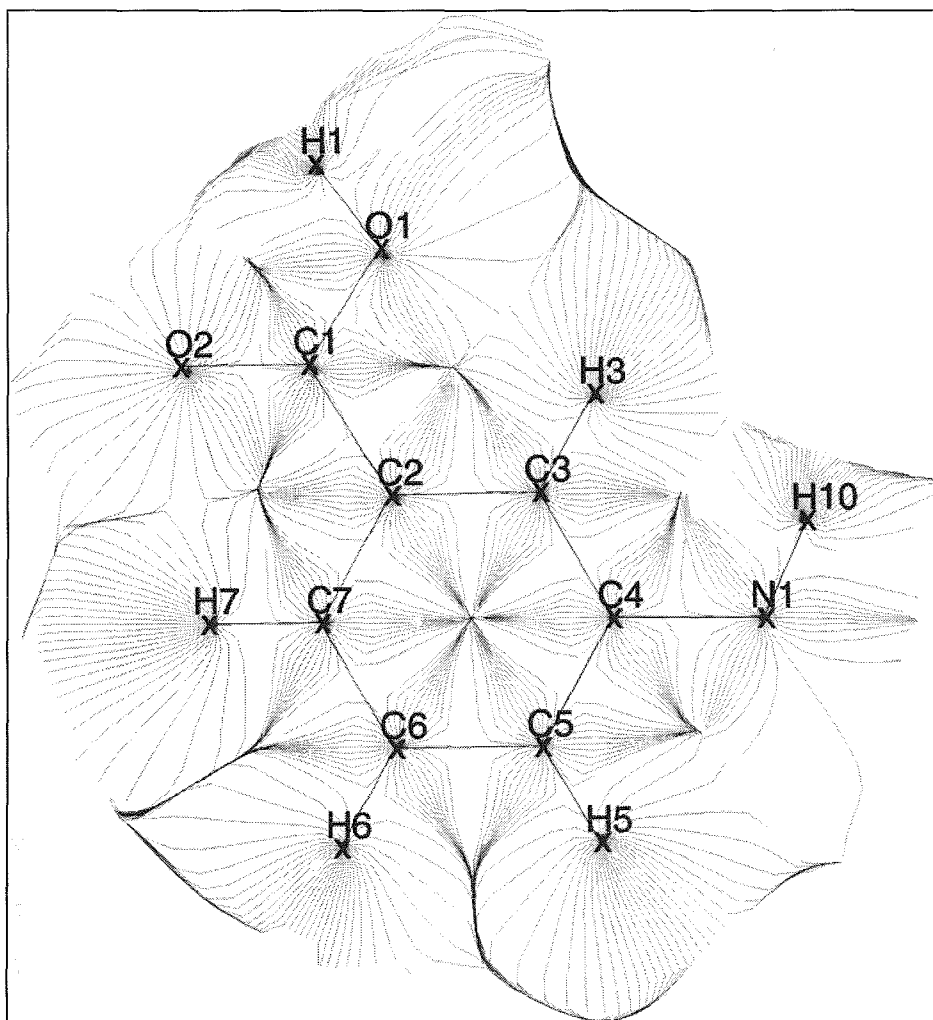
De plus cette grandeur est également liée au point critique à la densité d'énergie cinétique ( $G(\vec{r})$ ) et potentiel ( $V(\vec{r})$ ) par le théorème local de Viriel [58] d'après la relation:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \rho(\vec{r}) = 2G(\vec{r}) + V(\vec{r})$$

Selon la valeur et le signe du Laplacien ( $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ ) on peut caractériser les différents types interactions. Un Laplacien négatif ( $\nabla^2 \rho(\vec{r}) < 0$ ) indique une concentration locale de la densité électronique au point critique, mettant en évidence une interaction covalente à couche ouverte, où la liaison est assurée par la mise en commun d'électrons appartenant aux atomes en interaction, conduisant à une densité électronique importante au point critique. Tandis qu'un Laplacien positif ( $\nabla^2 \rho(\vec{r}) > 0$ ) est, en général, le signe d'une interaction d'origine électrostatique à couches fermées (liaisons ioniques, hydrogène ou de type Van der Waals). Dans ce cas la densité électronique est localement affaiblie au point critique.

#### 4- 2- Bassins atomiques.

L'analyse de la topologie de la densité électronique permet de déterminer les charges de chaque atome par une méthode de décomposition de la densité électronique totale en bassins atomiques. Les lignes de gradient de la densité électronique ( $\nabla \rho(\vec{r})$ ) définissent de façon unique des surfaces atomiques (**Figure 15**).



**Figure 15.** Lignes de gradient de la densité électronique dans le plan du cycle benzénique dans m-CPAMP.

Toutes les surfaces à flux de gradient de la densité électronique nul renfermant une zone de l'espace incluant une position atomique définissant un bassin atomique. L'intégration, dans les volumes atomiques, de la densité électronique totale telle qu'elle est définie par le modèle multipolaire, permet de déterminer le nombre d'électrons portés par l'atome. Les charges atomiques nettes ( $q_{nette}$ ) sont donc obtenues par simple soustraction:

$$(q_{nette}) = Q_{neutre} - Q_{int}$$

où  $Q_{neutre}$  est le nombre total d'électrons de l'atome.

L'étude de propriétés topologiques de la densité électroniques a été effectuée avec le logiciel NEWPROP [59].

## V- Références bibliographie

- [1] Brinker, C. J. & Scherer; G. W. (1990). Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. H. B. Jovanovich, San Diego
- [2] C. Sanchez, C. & Ribot; F. (1994). Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New J. Chem.* **18**, 1007-1047.
- [3] Wen, J. & Wilkes, G. L. (1996). Organic/inorganic hybrid network materials by the Sol-gel Approach. *Chem. Mater*, **8**, 1667-1681.
- [4] Colthup, N. B. Daly, L. H. Wiberley, S. E. (1975). Introduction to infrared and raman spectroscopy 2<sup>nd</sup> edition 343-345.
- [5] Kamoun, S. Kamoun, M & Daoud, A. (1991). *Spectrochimica Acta.* **A47**, 1051-1059.
- [6] Benali-Cherif, N. Bendheif, L. Merazig, H. Bouchouit, K and Cherouana, A. (2001). Phosphorus, Sulfur and Silicon, **178**, 1-11.
- [7] Clementi, E. & Roetti, C. (1974). *At. Data And Nucl. Data Tables*, **14**, 177-478.
- [8] Sheldrick, G. M. (1990) SHELXS. *Acta Cryst.* **A46**, 467-473.
- [9] Burla, M. C. Carmalli, M. Cascarano, G. Giaccovazzo, C. Polidori, G. Spgna, R & Vittorbo, D (1989), SIR 90 : A program for crystal structure, *J. Appl. Cryst.* **22** 389-393.
- [10] Busing, W. R. & Levy, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180- 182.
- [11] Wuensch, B. J. & Prewitt, C. T. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 24-59.
- [12] Coppens, P., Leiserowitz, L. & Rabinovich, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.
- [13] Coppens, P. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. Ahmed, S. R. HALL & C. P. Huber, pp. 255-270. Copenhagen: Munksgaard.
- [14] DeTitta, G. T. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 75-79.
- [15] Howells, R. G. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 366-369.
- [16] Wells, M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 722-726.
- [17] Meulenaer, J. DE & Tompa, n. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.
- [18] Alcock, N. W. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. Ahmed, S. R. HALL & C. P. Huber, pp. 271-278. Copenhagen: Munksgaard.
- [19] North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351-359.
- [20] Flack, H. D. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 569-573.
- [21] Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158-166.
- [22] Katayama, C. (1986). *Acta Cryst.* **A42**, 19-23.
- [23] Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33-38.

- [24] Zachariasen, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139-1144.
- [25] Zachariasen, W. H. (1965). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **1**, 33-41.
- [26] Zachariasen, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558-564.
- [27] Zachariasen, W. H. (1968a). *Acta Cryst.* **A24**, 212-216.
- [28] Zachariasen, W. H. (1968b). *Acta Cryst.* **A24**, 324-325.
- [29] Zachariasen, W. H. (1968c). *Acta Cryst.* **A24**, 425-427.
- [30] Zachariasen, W. H. (1968d). *Acta Cryst.* **A24**, 421-424.
- [31] Zachariasen, W. H. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 102.
- [32] Coppens, P. & Hamilton, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71-83.
- [33] Becker, P. J & Coppens, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129-147.
- [34] Nilsson, N. (1957). *Ark. Fys.* **12**, 247.
- [35] Pryor, A. W. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 138.
- [36] Cooper, M. J. & ROUSE, K. D. (1968). *Acta Cryst.* **A43**, 405-410.
- [37] Kroon, P. A. & Vos, A. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 675-684.
- [38] Helmholdt, R. B. Braam, A. W. M & VOS, A. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 38-45.
- [39] Kabsch, W. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 922-923.
- [40] Kabsch, W. (1977). *J. Appl. Cryst.* **10**, 426-429.
- [41] Kabsch, W. (1988). *J. Appl. Cryst.* **21**, 67-71.
- [42] Kabsch, W. (1988). *J. Appl. Cryst.* **21**, 916-924.
- [43] Kabsch, W. (1993). *J. Appl. Cryst.* **26**, 795-800.
- [44] Hirschfeld, F. L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 769-781
- [45] Stewart, R. F. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 4430-4438.
- [46] Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 909-921.
- [47] Coppens, P. Guru Row, T. N. Leung, P. Stevens, E. D. Becker, P. J. Yang, Y. W. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 63-72.
- [48] Clementi, E. & Raimondi, D. L. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 2686-2689.
- [49] Guillot, B., Viry, L., Guillot, R., Lecomte, C. & Jelsch, C. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 214-223.
- [50] Hirschfeld, F. L. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 239-244.
- [51] Politzer, P. & Murray, J.S. (1993), *Transactions of the American Crystallographic Association.* **26**, 23-40.
- [52] Craven, B.M. & Stewart, R.F. (1993), *Transactions of the American Crystallographic Association.* **26**, 41-54.
- [53] Stewart, R. F. (1979). *Chem. Phys. Lett.* **67**, n° 2, 335.



- [54] Ghermani, N.-E., Bouhaida, N. & Lecomte, C. (1993). *Acta Cryst.* **A49**, 781-789.
- [55] Bouhaida, N., Ghermani, N.-E., Lecomte, C. & Thalal, A. (1997). *Acta Cryst.* **A53**, 556-563.
- [56] Jelsch, C., Guillot, B., Lagoutte, A. & Lecomte, C. (2004). *J. Appl. Cryst.* **38**, 38-54.
- [57] Bader, R.F.W. (1990). « Atoms in Molecules, a Quantum Theory ». The International Series of Monographs in Chemistry. Oxford : Clarendon Press.
- [58] Espinosa, E., Souhassou, M., Lachekar, H. & Lecomte C. (1999). *Acta Cryst.* **B55**, 563-572.
- [59] Souhassou, M & Blessing, R. H. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 210-217.

## CHAPITRE III

### Structures cristallines

## Partie A. Structures étudiées à Constantine.

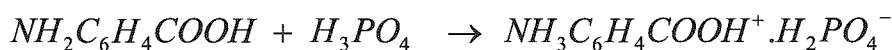
Cette partie du travail a été réalisée au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du contrôle de l'Environnement et de Mesures physico-chimiques (LACMOM) de l'Université Mentouri de Constantine (Algérie) sous la direction de Monsieur le Professeur Benali-Cherif Nouredine. Elle a pour but la synthèse chimique, la caractérisation par spectroscopie IR et RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  et l'étude structurale classique par diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante de nouveaux composés hybrides à base des anions dihydrogèmonophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et hydrogènéphosphite  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ .

# I- Structure cristalline de m-Carboxyphenylammonium dihydrogenomonophosphate $NH_3C_6H_4COOH^+ .H_2PO_4^-$ (m-CPADP)

Le premier composé de la famille des hybrides à base de monophosphate de formule  $NH_3C_6H_4COOH^+ .H_2PO_4^-$  a été tout d'abord caractérisé par spectroscopie IR et RMN. L'étude cristallographique effectuée sur monocristal a permis de déterminer ses paramètres structuraux. Le composé cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ , sa structure cristalline est constituée d'une alternance de couches anioniques formées par les groupements  $H_2PO_4^-$  et des cations organiques  $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

## I- 1- Synthèse et caractérisations spectroscopiques.

Le composé m-carboxyphenylammonium dihydrogèmonophosphate  $NH_3C_6H_4COOH^+ .H_2PO_4^-$  (m-CPADP) est synthétisé à partir d'une solution aqueuse de quantité stœchiométrique de l'acide amino3 benzoïque  $NH_2C_6H_4COOH$  et l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  (Carlo ERBA, 85%) selon le schéma réactionnel suivant :



Après 7 jours d'évaporation contrôlée à température constante de la solution de réaction, des cristaux marron sous forme de plaquette sont obtenus.

Pour caractériser le produit de la synthèse nous avons comparé les points de fusion et les spectres d'absorption IR de la matrice organique  $NH_2C_6H_4COOH$  et celui du composé synthétisé. Les valeurs des points de fusion obtenus sont les suivantes: 453 K pour  $NH_2C_6H_4COOH$  et 488 K pour le composé synthétisé.

Les spectres d'absorption infrarouge sont différents pour les deux composés (Figure 1). Des bandes d'absorption, intense, dans la région  $1200-900\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations de valence des groupements phosphate sont présentes dans le spectre du composé synthétisé. Pour confirmer ce résultat nous avons effectué des mesures par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) (Figure 2). Ces mesures nous permettent d'avoir des informations sur la matrice organique.

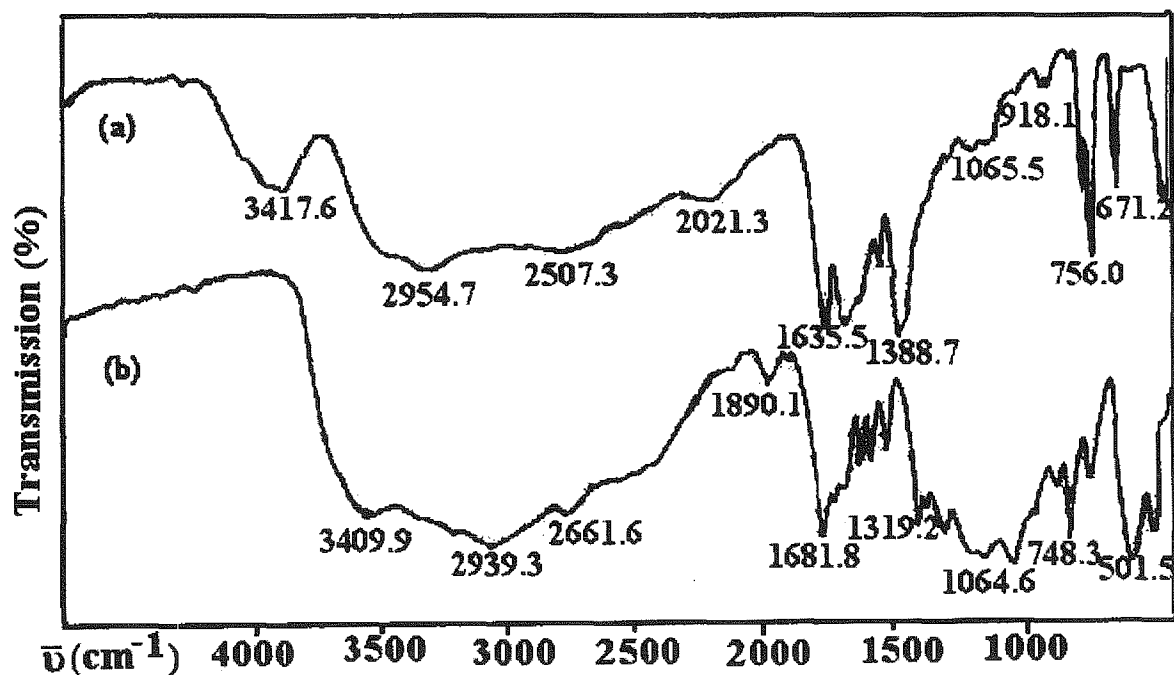


Figure 1. Spectre IR de (a) :  $NH_2C_4H_8COOH$  et (b)  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$ .

En Effet, le spectre RMN du proton (Figure 2-a) présente en plus des pics de résonance correspondant au cycle benzénique (de 6,5 à 5,5 ppm) un signal caractéristique du groupement  $-NH_3^+$  à 6,4 ppm ce qui montre la protonation du groupement amine de la matrice.

Le spectre RMN  $^{13}C$  (Figure 2-b) montre les différents signaux relevant des carbones de la matrice organique et confirme la présence du groupement carboxylique (168,281 ppm) que nous n'avons pas pu caractériser par RMN  $^1H$ .

Pour vérifier la présence des groupements phosphate nous avons fait appel à la RMN du  $^{31}P$ . Sur le spectre RMN du  $^{31}P$  (Figure 2-c), nous observons un seul pic de résonance à 17,18 ppm confirmant la présence d'un seul type de groupement phosphate.

Ces études permettent de conclure que le composé étudié est bien le  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$ .

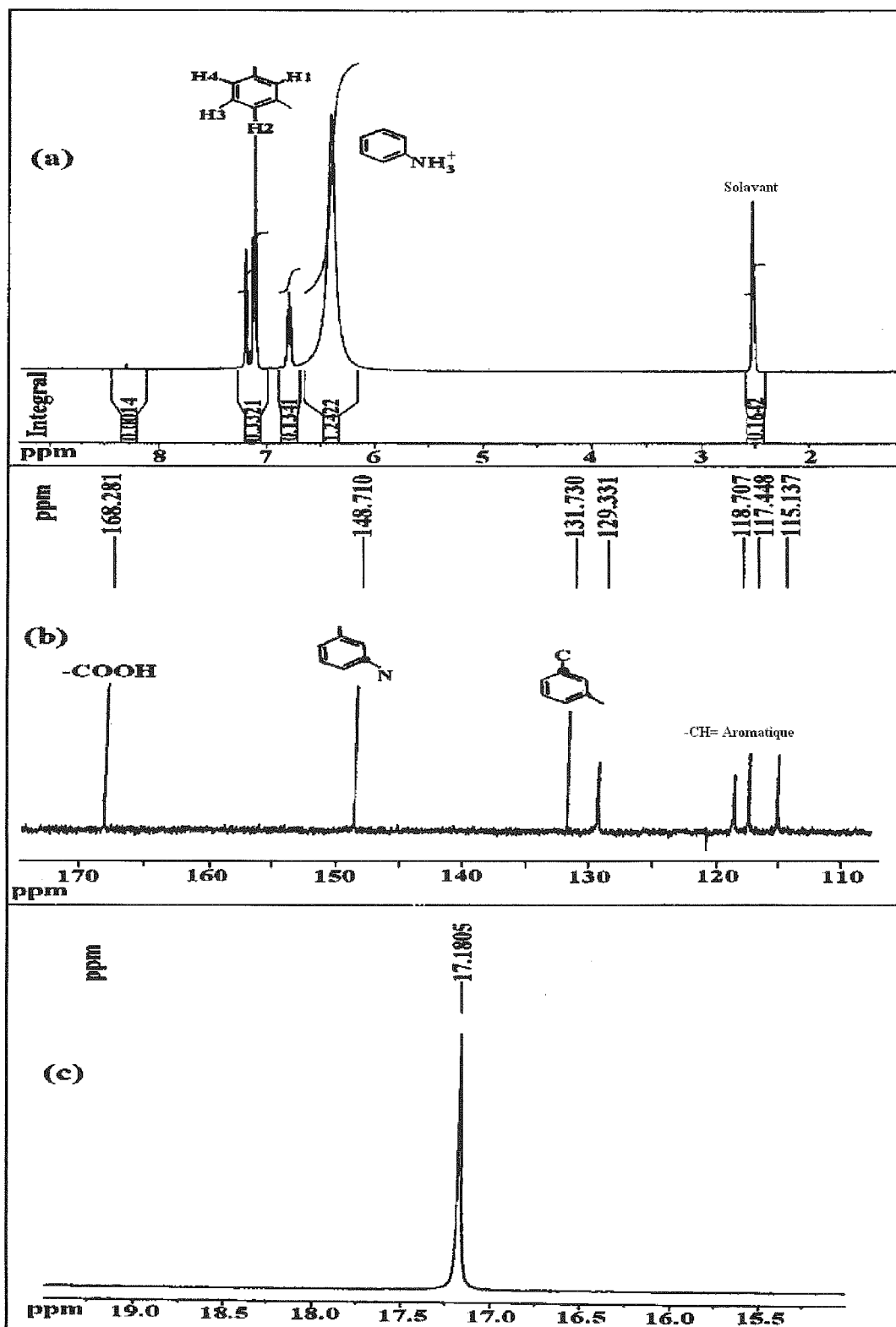


Figure 2. Spectre RMN de  $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}^+.\text{H}_2\text{PO}_4^-$  : a)  $^1\text{H}$ , b)  $^{13}\text{C}$  et c)  $^{31}\text{P}$ .

## I- 2- Étude structurale

### I- 2- 1- Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0,3 x 0,2 x 0,2 mm<sup>3</sup>) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Enraf Nonius Mach 3 utilisant la radiation monochromatique K<sub>α</sub> du Molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les mesures ont été effectuées dans un domaine en  $\theta$  allant de 2 à 30° avec un mode de balayage  $\omega$ -2 $\theta$ . Les intensités sont ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous avons considéré la valeur du coefficient d'absorption suffisamment faible ( $\mu = 0,291 \text{ mm}^{-1}$ ) pour ne pas effectuer de correction d'absorption. Les paramètres de maille cristalline ont été déterminés par affinement par moindres carrés des intensités de 25 réflexions collectées.

Les mesures des intensités diffractées ainsi que la résolution structurale de l'ensemble de composés étudiés dans cette partie ont été réalisées dans les mêmes conditions.

Les paramètres concernant la collecte des données de (**m-CPADP**) sont présentés dans le **Tableau 1**.

### I- 2- 2- Résolution et affinement de la structure

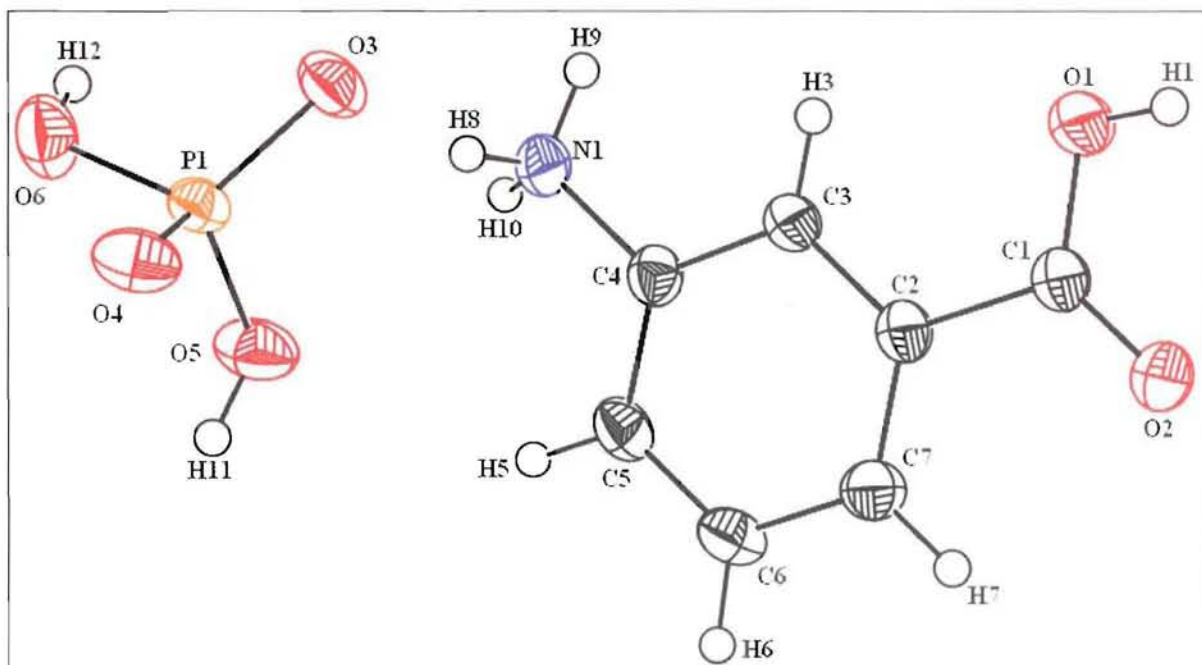
La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c du système monoclinique. L'affinement des paramètres structuraux a été effectué à l'aide du programme Sir [1]. L'affinement, contrôlé par le facteur de

confiance  $R_1 = \frac{\sum \| |F_o| - |F_c| \|}{\sum \frac{1}{K} |F_o|}$ , converge après quatre cycles d'affinement sur la valeur  $R_1 =$

0,057 avec des facteurs d'agitation thermique atomique isotrope. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées à partir des sections de série de Fourier-différence. La structure définitive est alors obtenue après l'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes autres que les hydrogènes. La valeur finale obtenue pour le facteur R est égale à  $R_1 = 0,031$ . Une synthèse de Fourier différence à la fin de l'affinement ne montre pas de pic résiduel significatif.

Les facteurs de diffusion introduits dans le programme sont ceux donnés dans *les Tables internationales de cristallographie (1974)* pour les atomes neutres.

La **Figure 3**, réalisée avec le programme ORTEP [2] montre l'unité asymétrique du  $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$ .



**Figure 3.** Une vue Ortepe de la molécule du composé  $NH_3C_6H_4COOH \cdot H_2PO_4^-$ .

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

### I- 2- 3- Les longueurs de liaisons X—H

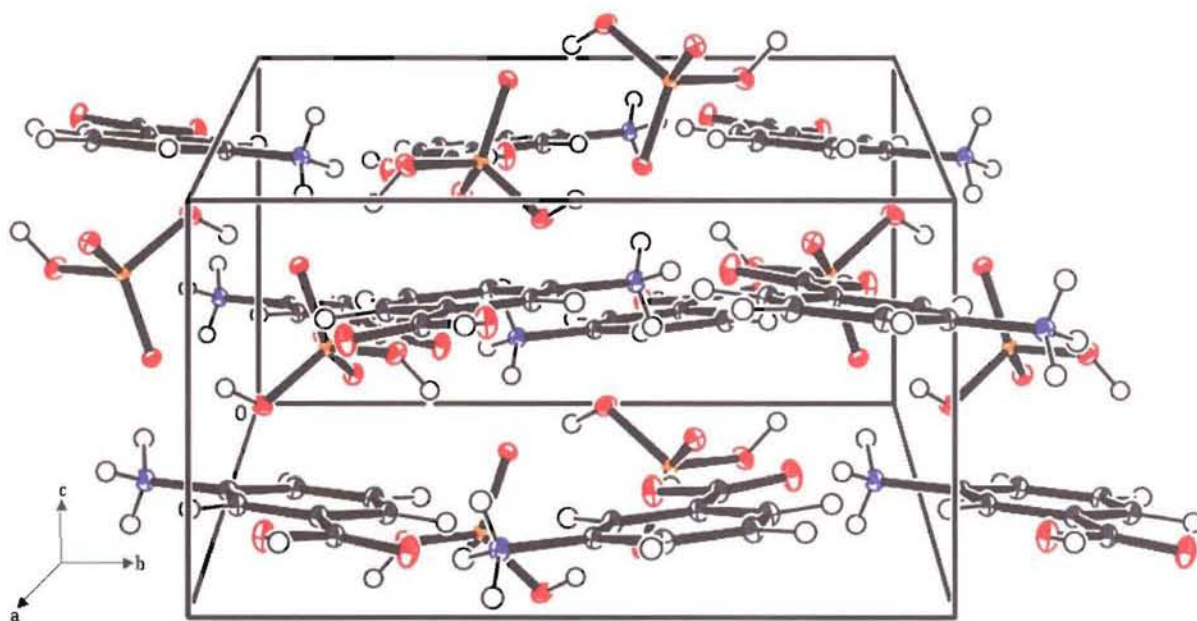
Il bien connu que l'affinement des positions des atomes d'hydrogène à partir de données de diffraction de rayons X conduit à des distances X—H sous-estimer. Ceci est dû à l'asphéricité de la distribution électronique autour de ces atomes ainsi qu'au très faible pouvoir diffusant de l'hydrogène pour les rayons X.

Pour tenir compte des écarts dus à l'imprécision de localisation des atomes d'hydrogène, nous développerons à la fin de ce chapitre une nouvelle méthode d'affinement des atomes d'hydrogène.



#### I- 2- 4- Description et discussion de la structure

La **Figure 4**, représente la projection de la structure suivant l'axe **a**. Elle montre que celle-ci est formée de feuillets dont l'orientation est celle de la face (001), ces feuillets sont constitués par les cations organiques  $NH_3C_6H_4COOH^+$  entre lesquels se situent les anions minéraux dihydrogèmonophosphate  $H_2PO_4^-$ . Ces ions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes et forment ainsi des chaînes infinies  $[(H_2PO_4)_n]^{n-}$  dans la direction de l'axe **b**. La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O.



**Figure 4.** Vue de la structure de  $NH_3C_6H_4COOH^+ . H_2PO_4^-$  suivant l'axe **a**.

**Tableau 1.** Données cristallographiques et conditions de mesures de m-CPADP.

Température de collecte (K)	293(2)
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N O <sub>6</sub> P
Masse molaire	235,13
Radiation/ longueur d'onde (Å)	K <sub>α</sub> Mo / 0,71073
Monochromateur	Graphite
Groupe d'espace / système cristallin	P2 <sub>1</sub> /c / Monoclinique
Paramètres de maille (Å, °)	a = 12,927(4) b = 11,782(2) c = 6,578(3) β = 102,67(4)
Volume (Å <sup>3</sup> )	977,57(6)
Z	4
μ <sub>exp</sub> (mm <sup>-1</sup> )	0,291
Dimensions (mm)	0,3 x 0,2 x 0,2
Couleur/ forme	marron / plaquette
$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\min}$ ; $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,058; 0,703
Indices de Miller	-18 < h < 16 -16 < k < 0 0 < l < 9
Réflexions mesurées	2825
Réflexions uniques	2289 [R(int) = 0,013]
Complétude $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max}$	93 %
Réflexions [I > 2σ(I)] / paramètres	2625 / 177
Goodness of Fit GoF (F <sup>2</sup> )	1,092
Facteur d'accord [I > 2σ(I)]	R1 = 0,031 wR2 = 0,088
Pondération	w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0471P) <sup>2</sup> + 0,3231P] avec P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3

### I- 2- 4-a- L'anion dihydrogèmonophosphate $H_2PO_4^-$

L'atome de phosphore P1 de coordination tétraédrique déformée se trouve en position générale et forme des liaisons covalentes avec les oxygènes. Les tétraèdres  $H_2PO_4^-$  sont caractérisés par deux types de liaisons P-O :

- Deux liaisons courtes P-O(T) [P1-O3 = 1,4972(11) Å, et P1-O4 = 1,5116(11) Å] correspondent aux atomes d'oxygène terminaux.
- Deux liaisons longues P-OH [P1-O5 = 1,5585(13) Å, et P1-O6 = 1,5682(13) Å] correspondent aux atomes d'oxygène non terminaux.

Trois types d'angles de liaisons O-P-O sont observés dans le tétraèdre  $H_2PO_4^-$  (**Tableau 2**), la valeur maximale est observée pour les atomes d'oxygène terminaux (O3-P-O4 : 117,72(7)°). Les valeurs moyennes ( $\langle HO-P-O \rangle$  : 107,81(7)°) correspondent aux angles formés par des atomes d'oxygène terminaux et non terminaux. Quant à la valeur la plus faible elle est observée pour les oxygènes non terminaux ( $\langle HO-P-OH \rangle$  : 107,53(7)°). Cette déformation du tétraèdre  $H_2PO_4^-$ , observée également dans d'autres structures similaires [3-7], peut être attribuée à une répulsion électrostatique entre les atomes d'oxygène terminaux.

**Tableau 2** Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement  $H_2PO_4^-$ .

P1	O3	O4	O5	O6
O3	1,4972(11)	2,575(3)	2,438(4)	2,508(1)
O4	117,72(7)	1,5116(11)	2,527(7)	2,430(9)
O5	106,10(7)	110,90(7)	1,5585(13)	2,520(9)
O6	110,02(7)	104,22(7)	107,53(7)	1,5682(13)

*Les quatre distances P-O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.*

*Les six angles O-P-O sont au-dessous de la diagonale.*

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

### I- 2- 4-b- Le cation organique $NH_3C_6H_4COOH^+$

Le cycle benzénique possède une bonne planéité, les liaisons C-C sont comprises entre 1,3829(18) Å et 1,3917(19) Å avec une valeur moyenne  $\langle C-C \rangle$  de 1,3872(20) Å. Cette valeur est en bonne accord avec celle de 1,384(13) Å admise pour un cycle benzénique. Si la

moyenne des angles du cycle est pratiquement de 120°, ces angles sont différents entre eux, et celui relatif au carbone porteur du groupement ammonium est supérieur à 120° (C3-C4-C5 = 121,90(13) °).

Les atomes C1, O1 et O2 du groupement carboxylique sont légèrement écartés du plan moyen du cycle benzénique de -0,0498(15), -0,0266(14) et -0,1255(15) Å respectivement. L'angle dièdre entre le plan moyen du groupement carboxylique et celui du cycle benzénique est de 3,75 °. Les liaisons C-OH et C=O ont pour longueurs respectives 1,312(2) et 1,215(2) Å. L'angle de liaison O1-C1-O2 a une valeur (123,65(13) °) proche de celle que prévoit l'hybridation sp<sup>2</sup>. Les distances et les angles de liaison du cation organique sont comparables à leurs homologues cités dans la littérature [8 - 10].

L'environnement de l'atome d'azote est constitué par un tétraèdre déformé. L'atome d'azote N1 s'écarte légèrement du plan moyen du cycle aromatique de -0,0118(13) Å. Nous remarquons que les deux groupements exocycliques sont situés d'un même côté de cycle benzénique. Dans les **Tableaux 3** et **4**, on trouve les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

**Tableau 3.** Les distances (Å) dans le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

Atome1	Atome2	Distance (Å)
C(1)	O(1)	1,3119(18)
C(1)	O(2)	1,2145(18)
C(1)	C(2)	1,4864(19)
N(1)	C(4)	1,4667(19)
C(2)	C(3)	1,3914(20)
C(2)	C(7)	1,3917(19)
C(3)	C(4)	1,3829(18)
C(4)	C(5)	1,3842(20)
C(5)	C(6)	1,3868(21)
C(6)	C(7)	1,3865(20)
<b>Distance C-C moyenne: 1,3872(20)</b>		

**Tableau 4.** Les angles de liaisons (°) dans le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

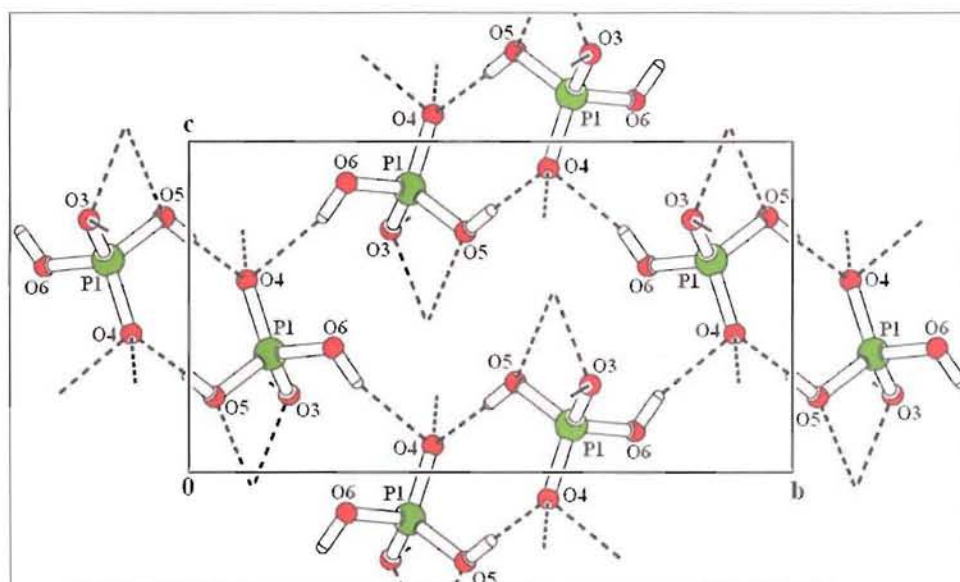
Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
O(1)	C(1)	O(2)	123,65(13)
O(1)	C(1)	C(2)	114,84(12)
O(2)	C(1)	C(2)	121,50(13)
C(1)	C(2)	C(3)	120,57(12)
C(1)	C(2)	C(7)	118,92(12)
N(1)	C(4)	C(3)	118,78(12)
N(1)	C(4)	C(5)	119,31(12)
C(3)	C(2)	C(7)	120,49(12)
C(2)	C(3)	C(4)	118,51(12)
C(3)	C(4)	C(5)	121,90(13)
C(4)	C(5)	C(6)	118,95(13)
C(5)	C(6)	C(7)	120,35(13)
C(2)	C(7)	C(6)	119,80(13)
<b>Angle C-C-C moyen : 120,00(13)</b>			

#### I- 2- 4-c- Les liaisons hydrogène

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

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

1- des interactions de type P-O...O-P, observés entre les groupements dihydrogèmonophosphate qui forment d'une part des chaînes  $[(H_2PO_4)]_n^{n-}$  via l'interaction O6...O4 (2,751(2) Å) le long de l'axe **b** et d'autre part, des dimères de formule  $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$  via l'interaction (O5...O4 = 2,606(2) Å) à  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  (**Figure 5**).



**Figure 5.** Les liaisons hydrogène interanion.

2- des interactions anions–cations sont observées d’une part entre les atomes d’hydrogène du groupement ammonium (H10 et H8) et les oxygènes terminaux O4 et O3 de deux groupements  $H_2PO_4^{2-}$  appartenant aux deux couches anioniques différentes (N1...O4 = 2,815(2) Å et N1...O3 = 2,873(2) Å) (**Figure 6**). D’autre part, le groupement carboxylique établit une forte liaison hydrogène avec le groupement dihydrogèmonophosphate (O1...O3 = 2,591(2) Å).

3- Les cations organiques sont connectés entre eux par une interaction entre l’atome d’hydrogène du groupement ammonium H9 et l’atome d’oxygène O2 du groupement carboxylique (N1...O2 = 2,771(2) Å).

Les longueurs et les angles décrivant le réseau de liaisons hydrogène sont répartis dans le **Tableau 5**.

**Tableau 5.** La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O1-H1...O3	0,77(3)	1,84(3)	2,591(2)	163(3)
O5-H11...O4	0,84(3)	1,77(3)	2,606(2)	177(2)
O6-H12...O4	0,80(3)	1,98(3)	2,751(2)	161(3)
N1-H9...O2	0,91(2)	1,89(2)	2,771(2)	163(2)
N1-H10...O4	0,93(2)	1,89(2)	2,815(2)	177(2)
N1-H8...O3	0,91(3)	1,98(3)	2,873(2)	165(2)

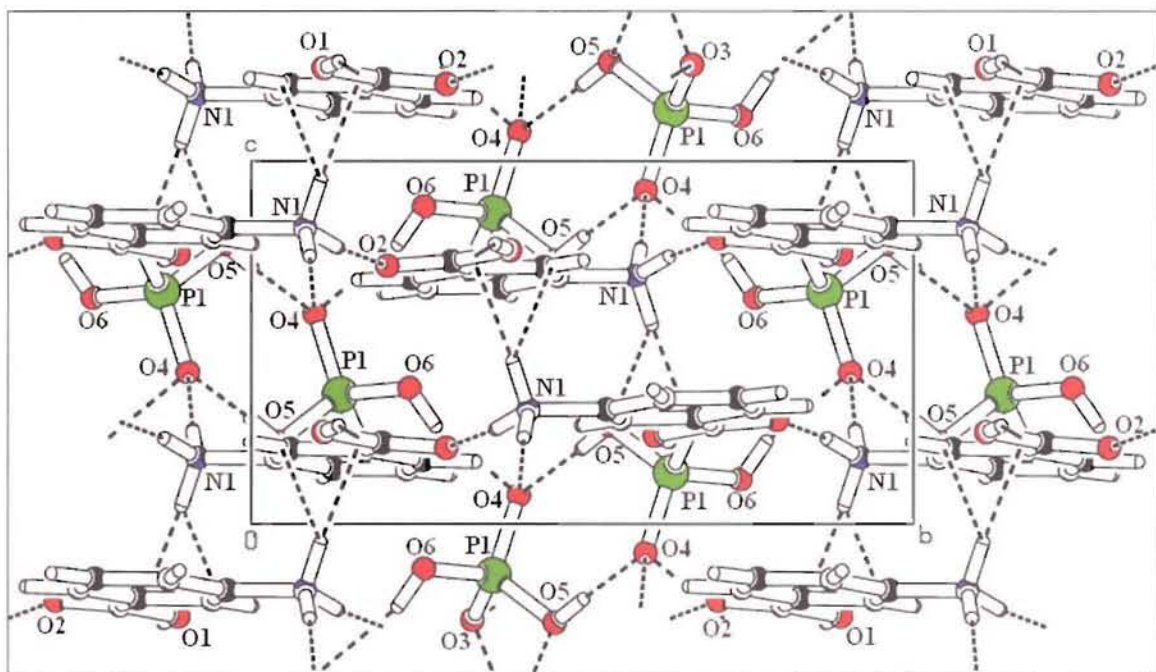


Figure 6. Le réseau des liaisons hydrogène dans le composé  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$ .

## II- Structure cristalline de m-Carboxyphenylammonium hydrogènephosphite $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$ (m-CPAMP)

L'étude de l'interaction de l'acide aminé amino-3 benzoïque  $NH_2C_6H_4COOH$  avec les différents acides phosphoriques, nous a permis de préparer un nouveau composé hybride  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$ . Dans cette partie, nous présentons l'étude spectroscopique par IR et RMN,  $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{31}P$  du  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$  (m-CPAMP) et nous décrivons par la suite sa structure cristalline.

Nous avons entrepris son étude dans le but d'obtenir des précisions sur la conformation de la molécule et particulièrement sur les paramètres structuraux du groupement hydrogènephosphite  $H_2PO_3^-$  pour pouvoir la comparer à celle du groupement dihydrogèmonophosphate  $H_2PO_4^-$ .

### II- 1- Synthèse

Le  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$  a été préparé selon la même méthode décrite précédemment pour  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$ , et cela en remplaçant l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  (Carlo ERBA, 85%) par l'acide phosphoreux  $H_3PO_3$  (Merck, 85%).

### II- 2- Caractérisations spectroscopiques

#### II- 2- 1- Spectroscopie IR

Sur le spectre infrarouge des cristaux de m-CPAMP, quasiment tous les modes de vibration sont visibles (Figure 7). Une bande large à  $3425,3 \text{ cm}^{-1}$  correspond à une vibration de valence  $\nu(OH)$  du groupement carboxylique associée avec une interaction intermoléculaire. La vibration de valence  $\nu(NH_3)$  apparaît sous forme d'une forte et large bande entre  $3100$  et  $2630,7 \text{ cm}^{-1}$  confondue avec les vibrations de valence  $\nu(C-H)$  aromatique. On observe une forte bande caractéristique correspondant à la vibration de valence  $\nu(P-H)$  à  $2383,9 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes fines vers  $1604$ ,  $1535,2$  et  $1426,7 \text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence d'un noyau aromatique et les bandes de déformation  $\delta(CH=)$  à  $856,3$ ,  $748,3$  et



671,3  $\text{cm}^{-1}$  confirment la double substitution du noyau en 1 et 3 (position meta). On observe en outre :

- La bande de valence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à 1681,8  $\text{cm}^{-1}$
- La bande  $\nu(\text{C}-\text{O})$  à 1319,2  $\text{cm}^{-1}$

Les absorptions intenses vers 1218,9 et 1087,8  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations  $\nu(\text{PO}_3)$  asymétrique et  $\nu(\text{PO}_3)$  symétrique. La présence des bandes 1033,8 ; 979,8 et 918,1  $\text{cm}^{-1}$  est compatible avec la vibration  $\nu(\text{P}-\text{OH})$ .

Les nombres d'onde des bandes observées et leurs attributions sont rapportés dans le **Tableau 6**.

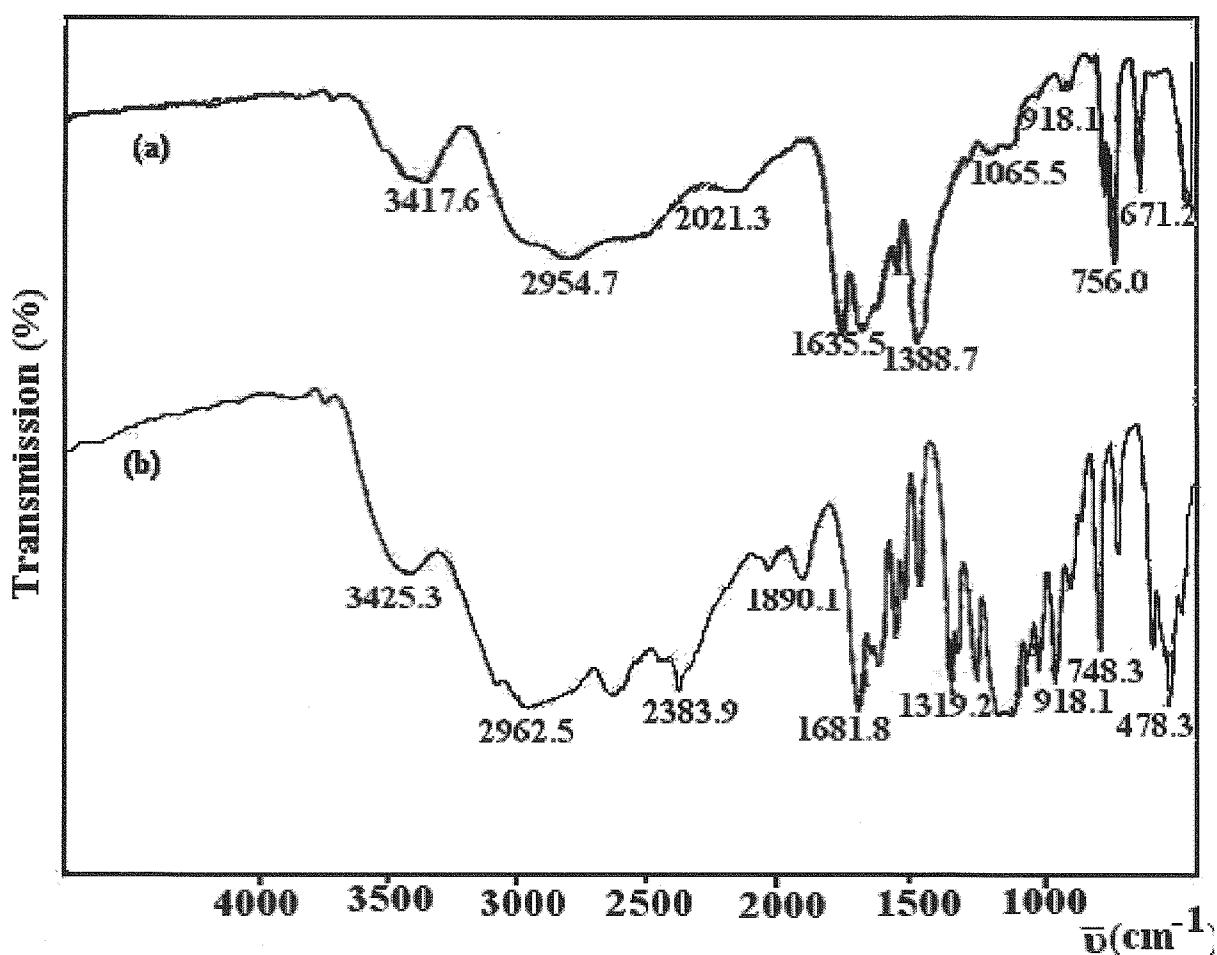


Figure 7. Spectre IR (a):  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  et (b):  $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_3^-$ .

**Tableau 6.** Valeurs des nombres d'onde des vibrations de m-CPAMP et leurs attributions.

Infrarouge		Attributions
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité	
3425,3	moyennes, larges	$\nu(\text{OH})$ groupe carboxylique
2962,5	forte, large	$\nu(\text{NH}_3)$
2630,7	Forte, large	$\nu(-\text{CH}=\text{)}$ aromatique
2383,9	Forte, fine	$\nu(\text{P-H})$
2029,0	Moyenne, fine	Combinaison et harmonique
1890,1	Moyenne, fine	Combinaison et harmonique
1681,8	Forte, fine	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1604,7	Forte, fine	$\nu(-\text{C}=\text{C}-)$ aromatique
1535,2	Moyenne, fine	$\delta(\text{C-O-H})$ déformation dans le plan
1496,7	Moyenne, fine	$\delta(-\text{NH}_3)$ déformation
1319,2	Forte, fine	$\nu(\text{C-O})$
1218,9	Forte, fine	$\nu(\text{P}=\text{O})$
1087,8	Forte, fine	$\nu(\text{P-O})$
1033,8	Forte, fine	$\nu(\text{P-OH})$
918,1	Forte, fine	$\delta(\text{O-P-H})$
856,8 ; 748,3 ; 671,2	Moyennes, fines	$\delta(-\text{CH})$ aromatique hors du plan
540 ; 478,3	Fortes, fines	$\delta(\text{O-P-O})$ et $\delta(\text{O-P-OH})$

## II- 2- 2- Spectroscopie RMN

L'analyse RMN du composé m-CPAMP confirme les résultats de la spectroscopie IR. Nous observons dans la région entre 5 et 9 ppm sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure 8-a) les différents protons qui possèdent des couplages bien différenciés. Dans le spectre nous retrouvons les pics correspondant au système aromatique, au groupement ammonium, ainsi que le proton (P—H) du groupement phosphite.

L'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 8-b) est un outil performant et complémentaire de l'analyse RMN  $^1\text{H}$ . Le spectre  $^{13}\text{C}$  révèle l'ensemble des pics de résonance, notamment les pics des carbones aromatiques observés entre 115 et 130 ppm. Les pics de résonance observés à 132,19 et 141,22 ppm sont attribués respectivement aux carbones quaternaires aromatiques  $-\text{C}-\text{COOH}$  et  $-\text{C}-\text{NH}_3$ . La présence du groupement carboxylique est caractérisée par le pic de résonance observé à 167,54 ppm.

Pour vérifier nos attributions, et notamment celles du proton du groupement phosphite nous avons réalisé un spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (Figure 8-c). Sur le spectre nous observons deux pics de résonance à 15,8 et 22,16 ppm correspondant au couplage P—H dans le groupement phosphite.

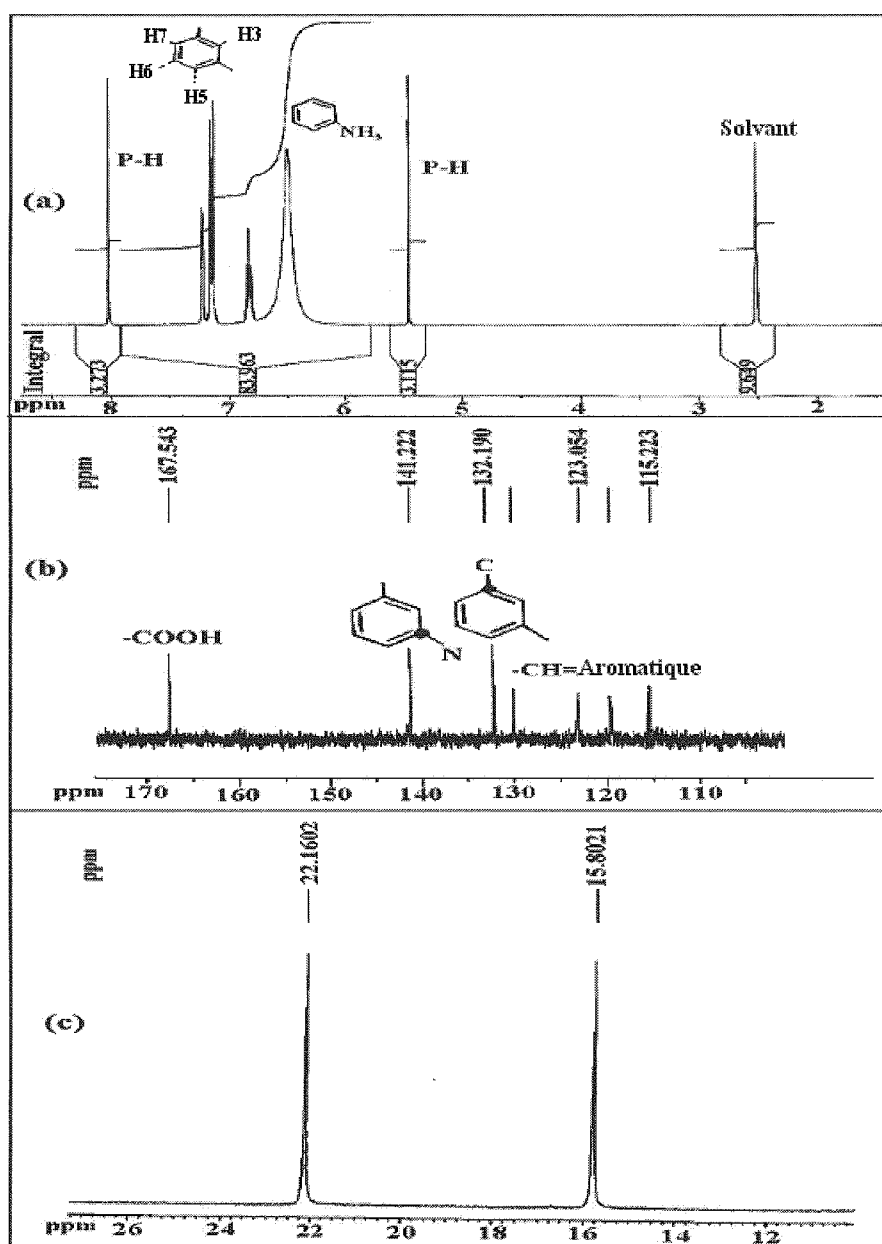


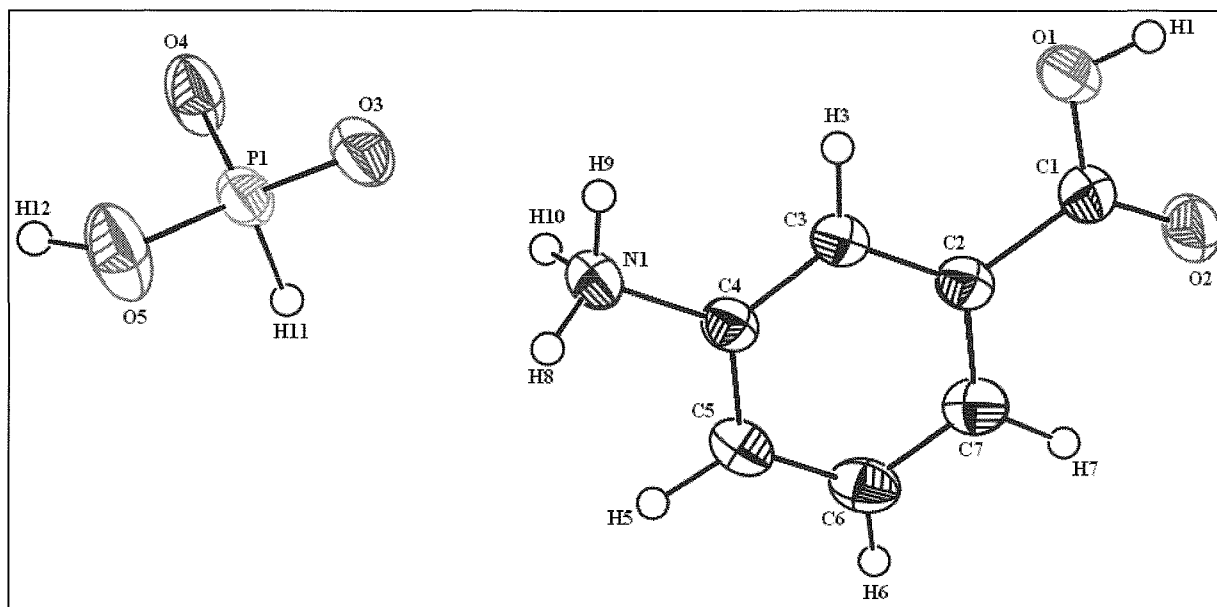
Figure 8. Spectre RMN de m-CPAMP: a)  $^1\text{H}$ , b)  $^{13}\text{C}$  et c)  $^{31}\text{P}$

## II- 3- Étude structurale

### II- 3- 1- Détermination de la structure

La structure (**Figure 9**) a été résolue par les méthodes directes [1]. Les calculs d'affinements ont été réalisés par le programme LSFM, basé sur la méthode des moindres carrés. Les coordonnées des 14 atomes lourds de la structure (P, O, N, C), ainsi que leur facteur de température isotrope ont tout d'abord été affinés. Après introduction des hydrogènes, dont les coordonnées ont été déterminées à partir d'une série de synthèse de Fourier-différence, une nouvelle série d'affinement des atomes lourds a été effectuée en tenant compte de leurs coefficients d'agitation thermique anisotrope :  $R = 0,04$  pour 1095 réflexions avec  $I > 3\sigma(I)$ .

Les conditions de mesure et de traitement des intensités diffractées ainsi que les résultats de l'affinement sont consignés dans le **Tableau 7**.

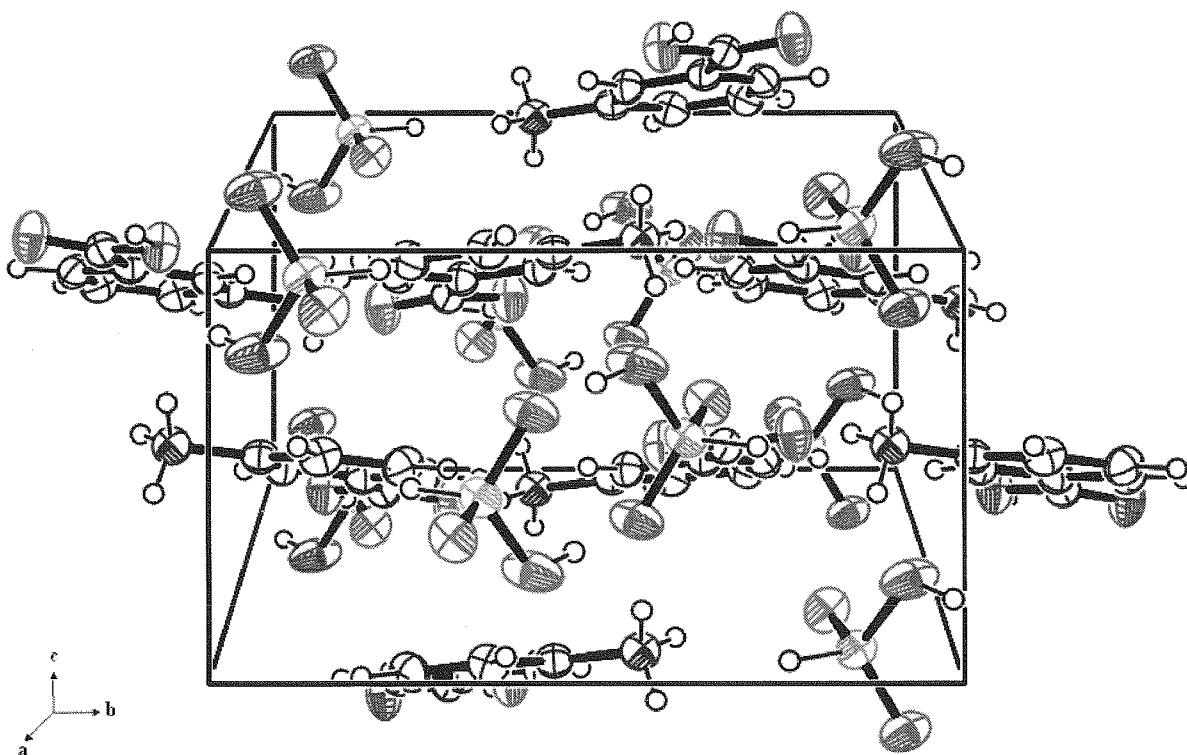


**Figure 9.** Vue Ortepe de la molécule de m-CPAMP  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$ .

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

## II- 3- 2- Description de la structure

La structure est formée par une alternance de couches anioniques  $H_2PO_3^-$  et cationiques  $NH_3C_6H_4COOH^+$  (**Figure 10**). Les ions hydrogènephosphite liés entre eux par des liaisons hydrogène centrosymétriques fortes donnent naissance à des dimères de formule  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$  via l'interaction (O5...O4 = 2,5124(2) Å). Les cations  $NH_3C_6H_4COOH^+$  sont insérés entre les dimères anioniques. La cohésion entre les cations et les anions est assurée par les liaisons hydrogène issues des groupements ammonium  $-NH_3^+$  et carboxylique  $-COOH$  en position méta du cycle benzénique.



**Figure 10.** Vue de la structure de  $NH_3C_6H_4COOH^+ . H_2PO_3^-$  suivant l'axe **a**.

**Tableau 7.** Données cristallographiques et conditions de mesures de m-CPAMP.

---

Température de collecte (K)	293(2)
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N O <sub>5</sub> P
Masse molaire	219,13
Radiation/ longueur d'onde (Å)	K <sub>α</sub> Mo / 0,71073
Monochromateur	Graphite
Groupe d'espace / système cristallin	P2 <sub>1</sub> /c / Monoclinique
Paramètres de maille (Å, °)	a = 12,982(2) b = 11,507(1) c = 6,623(4) β = 104,75(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	956,7(4)
Z	4
μ <sub>exp</sub> (mm <sup>-1</sup> )	0,284
Dimensions (mm)	0,3 x 0,2 x 0,2
Couleur/ forme	marron / plaquette
$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\min}$ ; $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,058; 0,703
Indices de Miller	0 < h < 18 0 < k < 16 -9 < l < 8
Réflexions mesurées	1988
Réflexions uniques	1988 [R(int) = 0,041]
Complétude $\left(\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max}\right)$	99 %
Réflexions [I > 3σ(I)] / paramètres	1095 / 167
Goodness of Fit GoF (F <sup>2</sup> )	1,28
Facteur d'accord [I > 3σ(I)]	R1 = 0,04 wR2 = 0,065
Pondération	w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0639P) <sup>2</sup> + 0,0000P] avec P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3

---

### II- 3- 2-a- L'anion hydrogènephosphite $H_2PO_3^-$

L'anion hydrogènephosphite  $H_2PO_3^-$  est constitué d'un atome de phosphore P1 entouré par deux atomes d'oxygène, O3 et O4, un groupement hydroxyle (O5)H et un atome d'hydrogène H12, dans une configuration tétraédrique décrite dans le **Tableau 8**.

Dans cette structure l'atome d'oxygène O5 peut être considéré comme un donneur d'hydrogène, et les oxygènes terminaux O3 et O4 comme des accepteurs d'hydrogène. Ces propriétés expliquent les différences significatives entre les distances P-O dans le tétraèdre  $H_2PO_3^-$ . En effet, les distances P-O(T) relatives aux oxygènes terminaux sont courtes (1,4915(2) Å) par rapport à la distance P-OH (1,556(2) Å). La géométrie du groupement  $H_2PO_3^-$  est conforme avec celles précédemment publiées dans la littérature [11-14].

**Tableau 8** Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement  $H_2PO_3^-$ .

P1	O3	O4	O5	H11
O3	1,493(2)	2,553(9)	2,513(9)	2,539(0)
O4	117,7(1)	1,490(2)	2,433(7)	2,374(1)
O5	111,0(1)	106,0(1)	1,556(2)	2,520(9)
H11	111,0(1)	112,0(1)	97,2(9)	1,37(2)

*Les trois distances P-O et la distance P-H sont en diagonale du tableau.*

*Les six angles O-P-O et O-P-H sont au-dessous de la diagonale.*

*Les cinq distances O-O et la distance O-H sont au-dessus de la diagonale.*

### II- 3- 2- b- Le cation organique $NH_3C_6H_4COOH^+$

Les cations organiques sont placés en sandwich entre les dimères  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$  formées par les groupements  $H_2PO_3^-$ . Le cycle benzénique est plan dans la limite des erreurs expérimentales. Il est caractérisé par des distances interatomiques C-C variant de 1,393(4) Å à 1,365(4), Å avec une valeur moyenne  $\langle C-C \rangle = 1,379(4)$  Å. On constate que les angles de liaisons sont caractérisés par une valeur moyenne  $\langle C-C-C \rangle = 119,98(3)^\circ$ . Les distances et les angles de ce cycle benzénique sont comparables à ceux rencontrés dans d'autres structures similaires déjà étudiés [8-10].

Le groupement ammonium possède une géométrie tétraédrique déformée. Il s'écarte du plan moyen du cycle benzénique seulement de 0,003 Å. Nous discuterons dans le prochain chapitre la technique de diffraction de neutrons et son apport à la détermination précise des paramètres structuraux des atomes d'hydrogène. La longueur de liaisons N(1)-C(4) est de 1,475(3) Å, cette valeur est en bon accord avec celle trouvée dans la structure de  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$  décrite précédemment. On peut encore remarquer que parmi les angles du cycle benzénique, seulement l'angle de liaisons C(3)-C(4)-C(5) possède une valeur supérieur à 120 ° (122,0(2) °). Cette observation pourrait refléter la tendance des électrons  $\pi$  du cycle à ce déplacer vers l'atome d'azote protoné du groupement ammonium –  $NH_3^+$ .

L'atome de carbone du groupement carboxylique C(1) a une hybridation  $sp^2$  déformée avec les distances moyennes suivantes: C1-C2 = 1,480(3) Å, C1-O1 = 1,319(3) Å et C1=O2 = 1,211(3) Å et les angles O1-C1-O2 = 122,9(2) °, O1-C1-C2 = 115,4(2) ° et O2-C1-C2 = 121,6(2) °.

Les caractéristiques géométriques de ces cations (Tableaux 9 et 10) concordent avec celle de  $NH_3C_6H_4COOH^+$  dans la structure de  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$ .

**Tableau 9.** Les distances (Å) dans le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

Atome1	Atome2	Distance (Å)
C(1)	O(1)	1,319(3)
C(1)	O(2)	1,211(3)
C(1)	C(2)	1,480(3)
N(1)	C(4)	1,475(3)
C(2)	C(3)	1,393(4)
C(2)	C(7)	1,382(4)
C(3)	C(4)	1,368(3)
C(4)	C(5)	1,382(4)
C(5)	C(6)	1,385(4)
C(6)	C(7)	1,365(4)
<b>Distance C-C moyenne: 1,391(4)</b>		



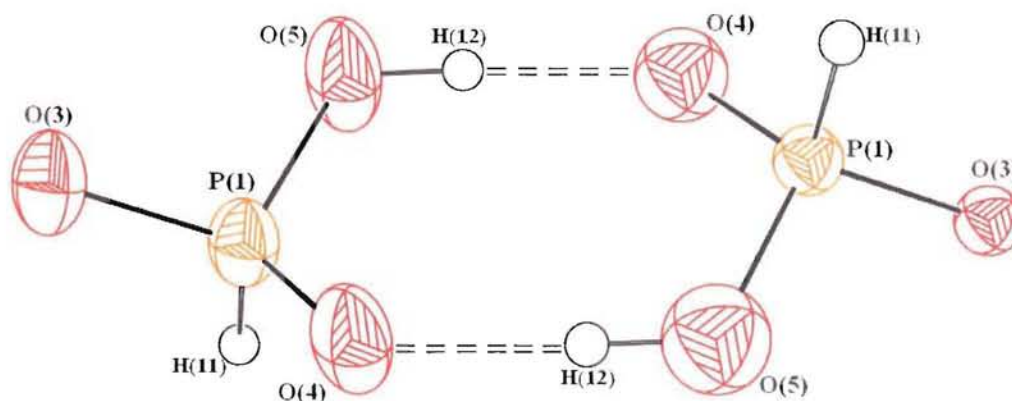
**Tableau 10.** Les angles de liaisons (°) dans le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
O(1)	C(1)	O(2)	122,9(2)
O(1)	C(1)	C(2)	115,4(2)
O(2)	C(1)	C(2)	121,6(2)
C(1)	C(2)	C(3)	120,0(2)
C(1)	C(2)	C(7)	119,0(2)
N(1)	C(4)	C(3)	118,8(2)
N(1)	C(4)	C(5)	119,2(2)
C(3)	C(2)	C(7)	120,5(2)
C(2)	C(3)	C(4)	118,2(2)
C(3)	C(4)	C(5)	122,0(2)
C(4)	C(5)	C(6)	118,7(3)
C(5)	C(6)	C(7)	120,5(3)
C(2)	C(7)	C(6)	120,0(2)
<b>Angle C-C-C moyen : 119,98(3)</b>			

### II- 3- 2-c- Les liaisons hydrogènes

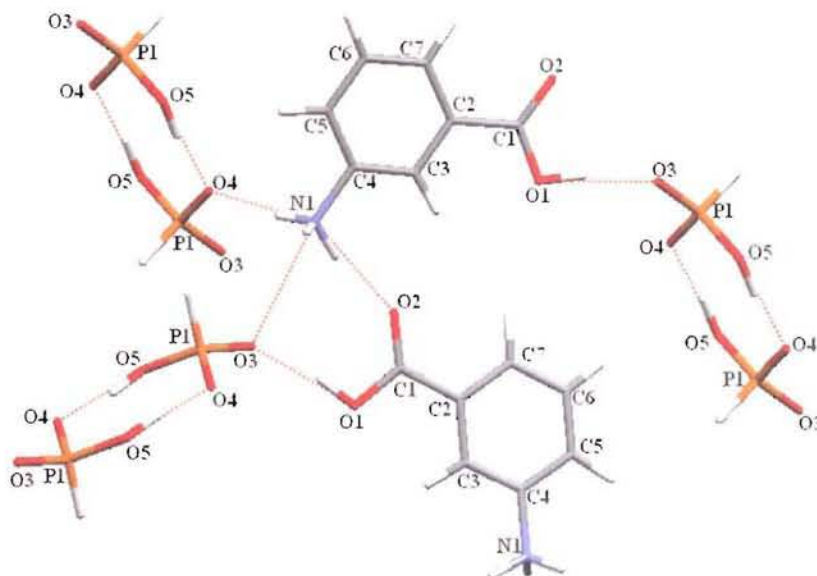
Le composé m-CPAMP présente un type de réseau de liaisons hydrogène, identique à celui observé précédemment dans m-CPADP. En effet, trois types de liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de la structure.

De fortes interactions par pont hydrogène ( $O5...O4 = 2,5124(2)$  Å) sont observées entre les groupements  $H_2PO_3^-$  et forment ainsi des dimères de formule  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$  (Figure 11). A l'intérieur de ces dimères la distance P-P n'est que de  $4,1714(2)$  Å.



**Figure 11.** Les dimères  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$ .

Les deux substituants  $-NH_3^+$  et  $-COOH$  en position méta du cycle benzénique permettent de former des liaisons avec trois dimères  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$  différents. En effet, par son groupe  $-NH_3^+$  le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$  participe à deux liaisons hydrogène avec deux groupements  $H_2PO_3^-$  ( $N1...O4 = 2,576(2)$  Å et  $N1...O3 = 2,873(2)$  Å) (Figure 12). Le groupement  $-COOH$  est pour sa part donneur d'une liaison hydrogène forte avec l'oxygène O(3) du groupement  $H_2PO_3^-$  ( $O1...O3 = 2,589(3)$  Å). L'interconnexion entre les cations  $NH_3C_6H_4COOH^+$  est assurée par une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène H10 du groupement  $-NH_3^+$  et le doublet libre de l'oxygène O(2) du groupement  $-COOH$  ( $N1...O2 = 2,778(2)$  Å).



**Figure 12.** Les interactions interatomiques dans m-CPAMP  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont donnés dans le **Tableau 11**.

**Tableau 11.** La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O5-H12...O4	0,977(3)	1,577(3)	2,512(4)	177,9(3)
O1-H1...O3	0,767(2)	1,896(2)	2,589(3)	150,1(2)
N1-H8...O4	1,005(4)	1,759(2)	2,576(2)	173,1(2)
N1-H10...O2	1,007(8)	1,704(5)	2,778(2)	173,9(2)
N1-H9...O3	0,975(7)	1,932(1)	2,873(2)	161,2(2)

## II- 4- Comparaison des deux structures

Le **m-CPAMP** et le **m-CPADP** sont deux composés isostructuraux. La différence de paramètres est seulement de  $\left|\frac{\Delta a}{a}\right|=0,42\%$ ,  $\left|\frac{\Delta b}{b}\right|=2,33\%$ ,  $\left|\frac{\Delta c}{c}\right|=0,68\%$ ,  $\left|\frac{\Delta\beta}{\beta}\right|=2,01\%$  et  $\left|\frac{\Delta V}{V}\right|=2,13\%$ . Les deux sels cristallisent dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. Les deux structures sont formées d'alternances de couches anioniques  $H_2PO_4^-$  ou  $H_2PO_3^-$  et cationiques  $NH_3C_6H_4COOH^+$ . La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires de types O-H...O et N-H...O.

Les groupements  $H_2PO_4^-$  et  $H_2PO_3^-$  possèdent des géométries tétraédriques déformées, caractérisées par deux types de liaisons P-O: des liaisons P-O courtes correspondantes aux atomes d'oxygène terminaux, et des distances P-OH plus longues relatives aux oxygènes non terminaux (groupement hydroxyle).

Les interactions intermoléculaires par liaisons hydrogène entre les cations et les anions sont analogues dans le m-CPADP et m-CPAMP. En effet, les anions  $H_2PO_4^-$  et  $H_2PO_3^-$  sont accepteurs de trois liaisons hydrogène, deux avec des groupements ammonium de deux cations différents et une avec le groupement carboxylique d'un troisième cation. Les cations sont reliés entre eux par une seule liaison hydrogène entre les groupements  $-NH_3^+$  et  $-COOH$ .

Dans le m-CPAMP, l'interconnexion entre les groupements  $H_2PO_3^-$  s'effectue par une liaison hydrogène forte et centrosymétrique O5...O4 de longueur 2,512(4) Å pour former des dimères  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$ . Tandis que dans le m-CPADP, les groupements  $H_2PO_4^-$  sont liés d'une part par une liaison hydrogène forte O5...O4 de longueur 2,606(2) Å entre deux molécules reliées par un centre de symétrie pour former des dimères  $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$  comme dans le cas de m-CPAMP, et d'autre part par une autre liaison hydrogène de longueur 2,715(2) Å pour former des chaînes  $[(H_2PO_4)]_n^-$  le long de l'axe **b**.

En conclusion, les deux complexes ont des paramètres structuraux similaires. Le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$  possède les mêmes caractéristiques géométriques dans les deux complexes. Quant aux anions minéraux, ils présentent deux arrangements différents. Les mêmes types de liaisons hydrogène assurent la cohésion entre les cations et les anions dans les deux sels.

### III- Structure cristalline de DL2- Ammonium Butyrique dihydrogèmonophosphate $NH_3C_3H_6COOH^+ .H_2PO_4^-$ .

#### III- 1- Synthèse et caractérisations spectroscopiques.

Les monocristaux du DL-2- ammonium butyrique dihydrogèmonophosphate  $NH_3C_3H_6COOH^+ .H_2PO_4^-$  sont obtenus par évaporation lente, à température ambiante, d'un mélange d'une solution d'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  et de l'acide DL-2-amino butyrique  $NH_2C_3H_6COOH$  dans des proportions stœchiométriques. Les monocristaux obtenus sont transparents et de forme prismatique. Ils sont caractérisés par un point de fusion de 408 K.

Comme pour les composés précédents, le spectre IR (Figure 13) de ce composé montre un certain nombre de bandes de vibrations caractéristiques du groupement dihydrogèmonophosphate (région 1200-900  $cm^{-1}$ ), ces bandes permettent d'obtenir des informations sur la greffe du groupement dihydrogèmonophosphate sur la matrice organique  $NH_2C_3H_6COOH$ .

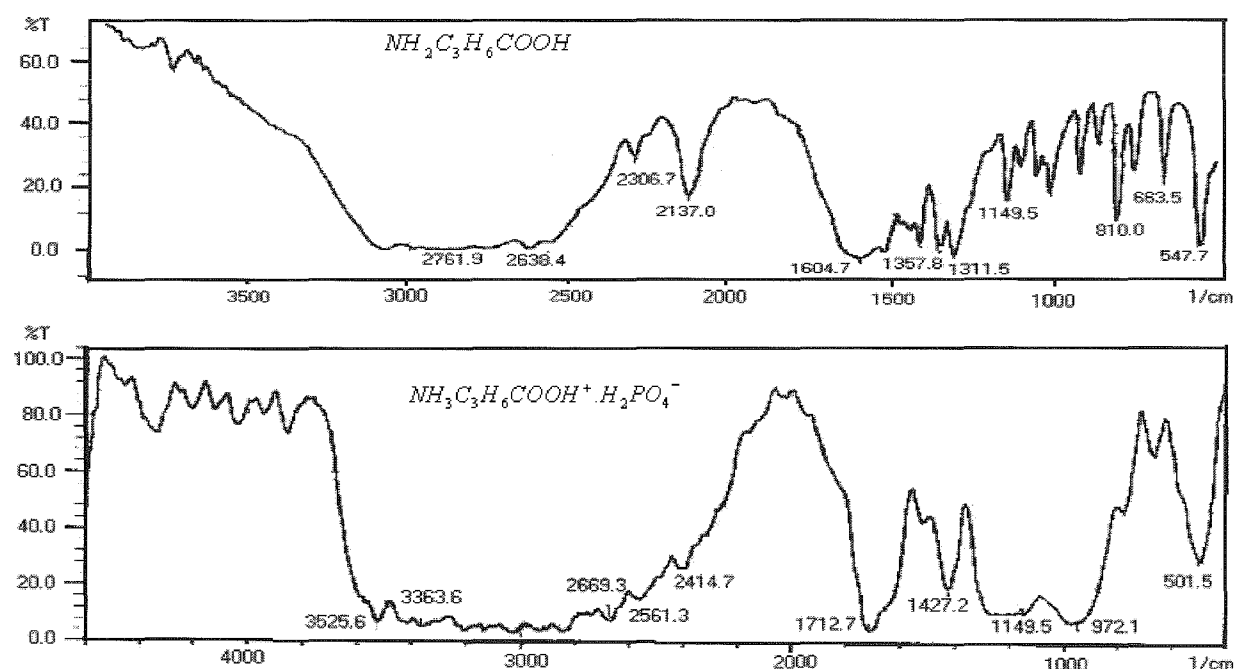


Figure 13. Spectre IR de (a) :  $NH_2C_3H_6COOH$  et (b)  $NH_3C_3H_6COOH^+ .H_2PO_4^-$ .

Les résultats de l'analyse spectroscopique par IR ont été confirmés par la suite par des mesures RMN. Les mesures RMN du proton (**Figure 14-a**), effectuées sur ce composé, nous a permis de localiser l'ensemble des protons de la matrice organique. Les trois protons du groupement  $-NH_3^+$  sont représentés par le pic de résonance à 8,168 ppm. Les protons des groupements  $-CH_3$ ,  $-CH_2$  et  $-CH$  sont caractérisés respectivement par le triplet à 1 ppm, le multiplet entre 1,6 et 1,8 ppm et le triplet autour de 3,64 ppm. Dû à son caractère labile, le proton du groupement carboxylique  $-COOH$  n'a pas pu être localisé. Le spectre RMN  $^{13}C$  (**Figure 14-b**), révèle l'ensemble des atomes de carbone de la matrice organique  $NH_2C_3H_6COOH$ . La présence du groupement carboxylique est confirmée par le signal de résonance à 174,784 ppm. Sur le spectre RMN du  $^{31}P$  (**Figure 14-c**), il apparaît un pic de résonance à 17,492 ppm indiquant la présence des groupements dihydrogèmonophosphate dans la structure.

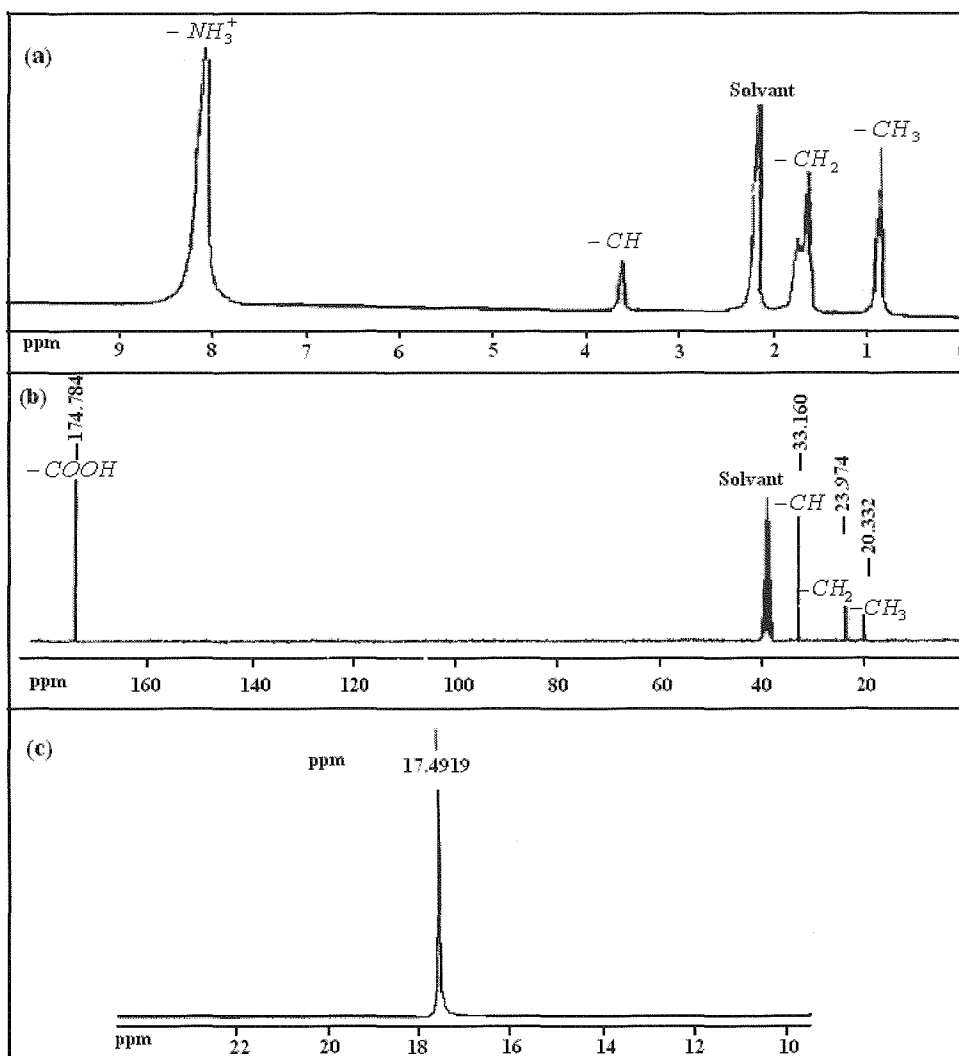


Figure 14. Spectre RMN de  $NH_3C_3H_6COOH^+.H_2PO_4^-$  : a)  $^1H$ , b)  $^{13}C$  et c)  $^{31}P$ .

### III- 2- Étude structurale

#### III- 2- 1- Enregistrement des intensités

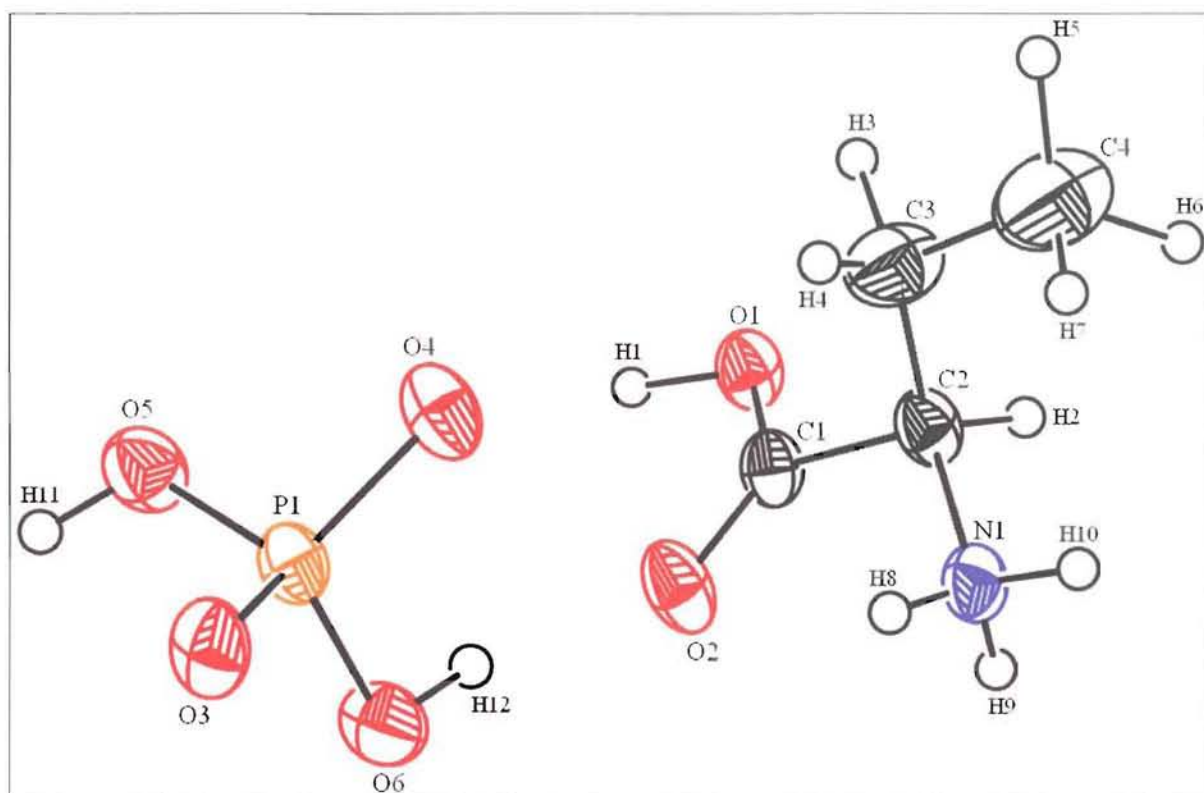
Nous rappelons que les intensités diffractées, utilisées pour l'affinement, ont été mesurées un monocristal prismatique de dimensions  $0,25 \times 0,2 \times 0,15 \text{ mm}^3$  dans les mêmes conditions que les deux premiers composés (**m-CPADP** et **m-CPAMP**). Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **Tableau 12**.

**Tableau 12.** Données cristallographiques et conditions de mesures de  $\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$

Température de collecte (K)	293(2)
Formule chimique	$\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{N O}_6 \text{P}$
Masse molaire	201,12
Radiation/ longueur d'onde (Å)	$\text{K}_\alpha \text{ Mo} / 0,71073$
Monochromateur	Graphite
Groupe d'espace / système cristallin	$\text{P2}_1/\text{c} / \text{Monoclinique}$
Paramètres de maille (Å, °)	$a = 10,565(2)$ $b = 10,061(2)$ $c = 8,966(2)$ $\beta = 111,80(4)$
Volume (Å <sup>3</sup> )	884,9(3)
Z	4
$\mu_{\text{exp}}$ (mm <sup>-1</sup> )	0,307
Dimensions (mm)	0,25 x 0,20 x 0,15
Couleur/ forme	transparent / prismatique
$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\text{min}} ; \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,104; 0,703
Indices de Miller	$-13 < h < 14, 0 < k < 14, 0 < l < 12$
Réflexions mesurées	2560
Réflexions uniques	2062 [R(int) = 0,021]
Complétude $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\text{max}}$	99,5 %
Réflexions [ $I > 2\sigma(I)$ ] / paramètres	2062 / 156
Goodness of Fit GoF ( $F^2$ )	1,043
Facteur d'accord [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,035$ $wR2 = 0,099$
Pondération	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0971P)^2 + 0,0189P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

### III- 2- 2- Résolution et affinement de la structure

La structure (**Figure 15**) a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme Sir [1]. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène, ont été affinés dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique par les méthodes de moindres carrés à l'aide du programme LSMF, ont conduit à un facteur d'accord de 0,067 pour les 2062 réflexions indépendantes conservées pour l'affinement. Dans une deuxième étape, les affinements ont été poursuivis en tenant compte de l'anisotropie de l'agitation thermique des atomes autres que les atomes d'hydrogène. Quatre cycles d'affinement ont réduit l'indice R à la valeur 0,048. A ce stade de l'affinement, une série différence, établie en utilisant toutes les réflexions, permet de localiser sans ambiguïté tous les atomes d'hydrogène. Les derniers cycles d'affinement, en introduisant tous les atomes d'hydrogène auxquels on a attribué des coefficients d'agitation thermique isotrope ont abaissé l'indice R à la valeur 0,035. Les résidus de la densité électronique les plus importants ne dépassent pas  $0,41 \text{ e.Å}^{-3}$ . Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux données dans *les Tables Internationales de cristallographie (1974)* pour les atomes neutres.

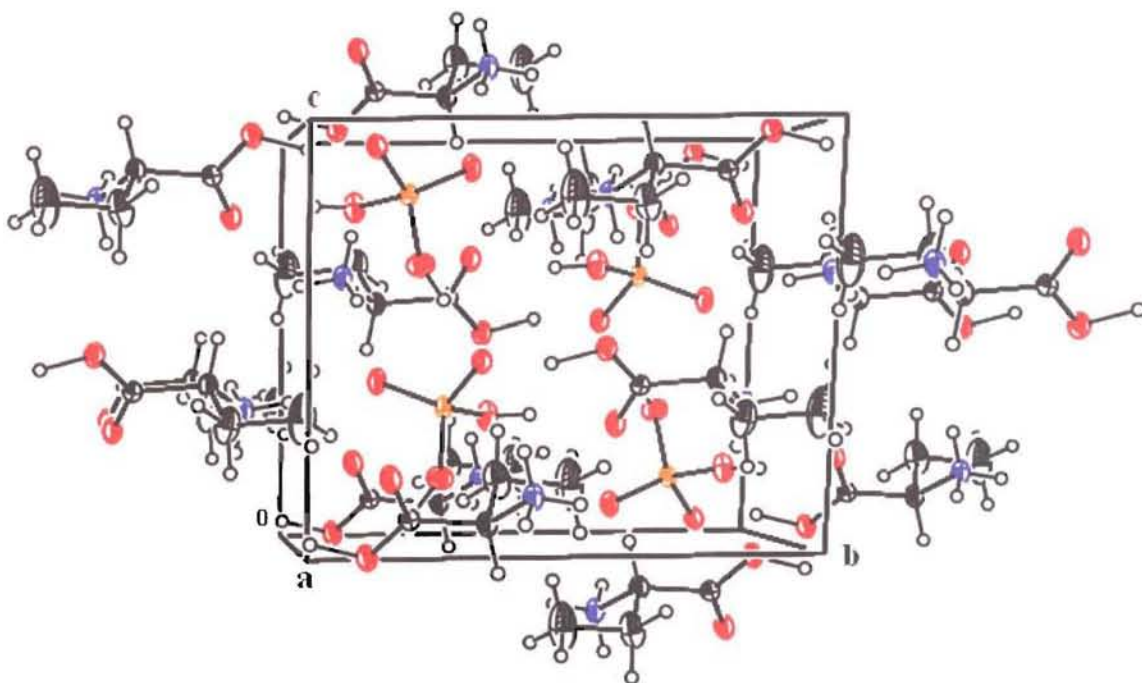


**Figure 15.** Vue Ortep de la molécule du composé  $\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$

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

### III- 2- 3- Description et discussion de la structure

La **Figure 16** représente la projection de la structure cristalline de  $NH_3C_3H_6COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$  dans le plan (bc). Les groupements anioniques forment des chaînes en zigzag qui se développent suivant la direction de l'axe **c** en alternance avec les couches des groupements organiques  $NH_3C_3H_6COOH^+$ . L'enchaînement des groupements  $H_2PO_4^-$  est assuré par des liaisons hydrogène cristallographiquement symétriques P-O...O-P. Les cations organiques assurent l'interconnexion entre les chaînes phosphatés le long de l'axe **b** par des liaisons hydrogène de type O...O et N...O. Un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène assure la cohésion et la stabilité de la structure.



**Figure 16.** Vue de la structure de  $NH_3C_3H_6COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$  suivant l'axe **a**.



### III- 2- 3-a- L'anion dihydrogèmonophosphate $H_2PO_4^-$

Les dimensions de l'anion  $H_2PO_4^-$  sont reportées dans le **Tableau 13**. Bien que les distances P-O et P-OH soient de l'ordre de celles que l'on rencontre habituellement dans les groupements  $H_2PO_4^-$ , nous remarquons des différences notables dans les longueurs de liaisons individuelles P-O et P-OH probablement dues aux liaisons hydrogène. Les angles O-P-O mettant en jeu les oxygènes terminaux O(T) et non terminaux O(H) présentent des variations notables de  $114,30(6)^\circ$  à  $105,19(6)^\circ$ . Ces angles cependant peuvent être classés en trois groupes suivant la nature de l'oxygène, lié ou non à un hydrogène acide. Nous remarquons que la présence d'un groupement hydroxyle qui se caractérise par un allongement de liaison P-O conduit à une diminution de l'angle de liaison O-P-O.

**Tableau13.** Les distances (Å) et les angles de liaisons ( $^\circ$ ) dans le groupement  $H_2PO_4^-$ .

P1	O3	O4	O5	O6
O3	1,4872(10)	2,5301(13)	2,5293(14)	2,4858(14)
O4	114,30(5)	1,5245(10)	2,4494(13)	2,5159(14)
O5	112,26(6)	105,19(5)	1,5588(10)	2,5227(14)
O6	108,70(5)	108,71(5)	107,41(6)	1,5713(10)

### III- 2- 3- b- Les cations organiques $NH_3C_3H_6COOH^+$

Ils sont situés entre les chaînes anioniques formées par les groupements  $H_2PO_4^-$ , ces cations se présentent sous forme de chaînes carbonées prolongées suivant la direction de l'axe c. Les distances C-C observées varient entre  $1,508(3)$  Å et  $1,543(2)$  Å avec une distance moyenne  $\langle C-C \rangle = 1,5213(3)$  Å. Les angles de liaisons C-C-C varient de  $109,39(11)^\circ$  à  $113,70(11)^\circ$ . Le groupement méthyle forme un tétraèdre régulier avec des angles de liaisons H-C4-H qui varient de  $108,4(3)^\circ$  à  $110,6(3)^\circ$  avec une valeur moyenne de  $109,7(3)^\circ$ . Le groupement carboxylique possède une géométrie  $sp^2$ . Les distances C1=O2 et C1-O1 sont respectivement de  $1,229(2)$  Å et  $1,292(2)$  Å. L'angle de liaisons O1-C1-O2 est de  $125,7(2)^\circ$ . Le groupement ammonium constitue un tétraèdre distordu avec des angles de liaisons variant de  $107,6(15)^\circ$  à  $116,1(2)^\circ$ . Le **Tableau 14** indique les principales distances interatomiques et angles de liaisons dans le cation organique  $NH_3C_3H_6COOH^+$ .

**Tableau 14.** Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le cation  $NH_3C_3H_6COOH^+$ .

Atome1	Atome2	Distance (Å)
C(1)	O(1)	1,292(2)
C(1)	O(2)	1,228(2)
C(1)	C(2)	1,512(2)
N(1)	C(2)	1,485(2)
C(2)	C(3)	1,544(2)
C(3)	C(4)	1,509(3)

Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
O(1)	C(1)	O(2)	125,7(1)
O(1)	C(1)	C(2)	114,2(1)
O(2)	C(1)	C(2)	120,2(1)
C(1)	C(2)	C(3)	109,4(1)
N(1)	C(2)	C(1)	108,4(1)
N(1)	C(2)	C(3)	112,1(1)
C(2)	C(3)	C(4)	113,5(2)

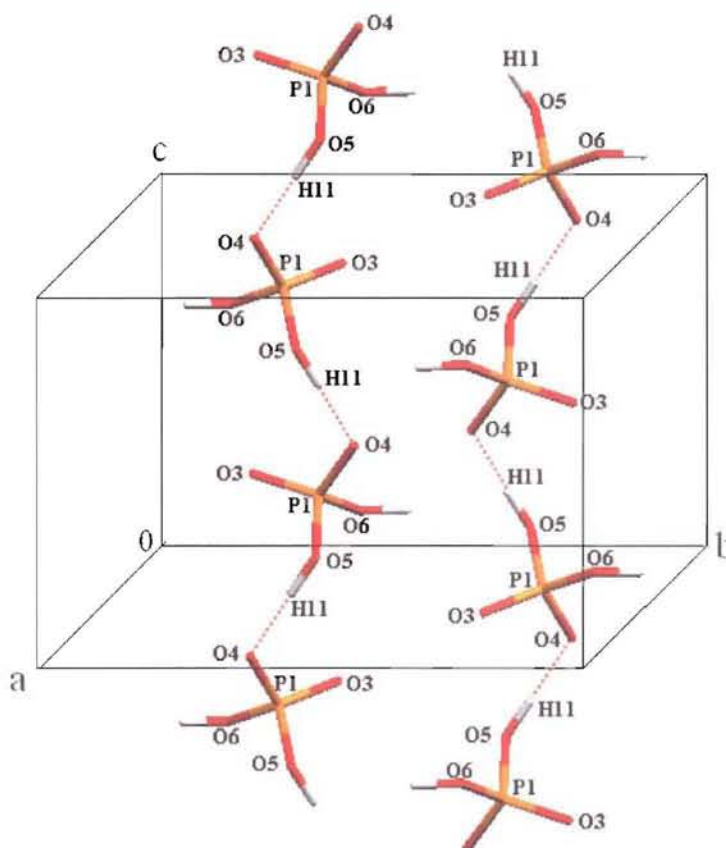
### III- 2- 3-c- Les liaisons hydrogène.

La structure cristalline de  $NH_3C_3H_6COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$  contient six donneurs et seulement quatre accepteurs engagés dans les liaisons par pont hydrogène: trois N(H) et trois O(H) comme donneurs et quatre atomes d'oxygène comme accepteurs. Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène dans cet assemblage sont données dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15.** La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
<b>O1-H1...O4</b>	1,11(3)	1,37(2)	2,463(2)	170(3)
<b>O5-H11...O4</b>	0,93(3)	1,72(3)	2,653(2)	175(2)
<b>O6-H12...O2</b>	1,00(3)	1,66(3)	2,655(2)	175(3)
<b>N1-H8...O3</b>	0,89(2)	1,90(2)	2,745(2)	160(2)
<b>N1-H9...O3</b>	0,78(2)	2,03(2)	2,782(2)	163(2)
<b>N1-H10...O1</b>	0,79(2)	2,25(2)	3,013(2)	161,4(2)

Les groupements dihydrogèmonophosphate  $H_2PO_4^-$  sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène cristallographiquement symétriques de type P-O...O-P. Chaque groupement  $H_2PO_4^-$  est connecté à ses deux voisins par une liaison hydrogène forte O4...O5 = 2,653(2) Å pour former des chaînes  $[(H_2PO_4)]_n^-$  le long de l'axe c (Figure 17).



**Figure 17.** Les chaînes  $[(H_2PO_4)]_n^-$  formées par les interactions entre les groupements  $H_2PO_4^-$ .

Le groupement carboxylique n'est pas ionisé, son atome d'hydrogène H1 est connecté à l'oxygène O4 du groupement  $H_2PO_4^-$  par une liaison hydrogène intramoléculaire forte O1...O4 = 2,463(2) Å (Figure 18). L'environnement de l'atome O4 explique que la distance P—O4 soit plus longue que P—O3 car il participe dans des liaisons hydrogène plus fortes.

Chaque groupement ammonium partage au moyen de ses protons (H8, H9 et H10) trois liaisons par pont hydrogène du type N-H...O, deux avec les atomes d'oxygène de deux groupement  $H_2PO_4^-$  appartenant respectivement à deux chaînes distinctes (N1...O3<sup>(i)</sup> = 2,746(2) Å et N1...O3<sup>(ii)</sup> = 2,782(2) Å), et la troisième avec l'oxygène du groupement

carboxylique (N1...O1 = 3,013(2) Å) et assure ainsi la connexion entre les cations organiques (Figure 18).

Les liaisons hydrogène entre les groupements  $H_2PO_4^-$  et le groupement carboxylique (O6...O2) d'une part et le groupement ammonium (O3...N1) d'autre part assurent l'interconnexion entre les chaînes  $[(H_2PO_4)]_n^-$ .

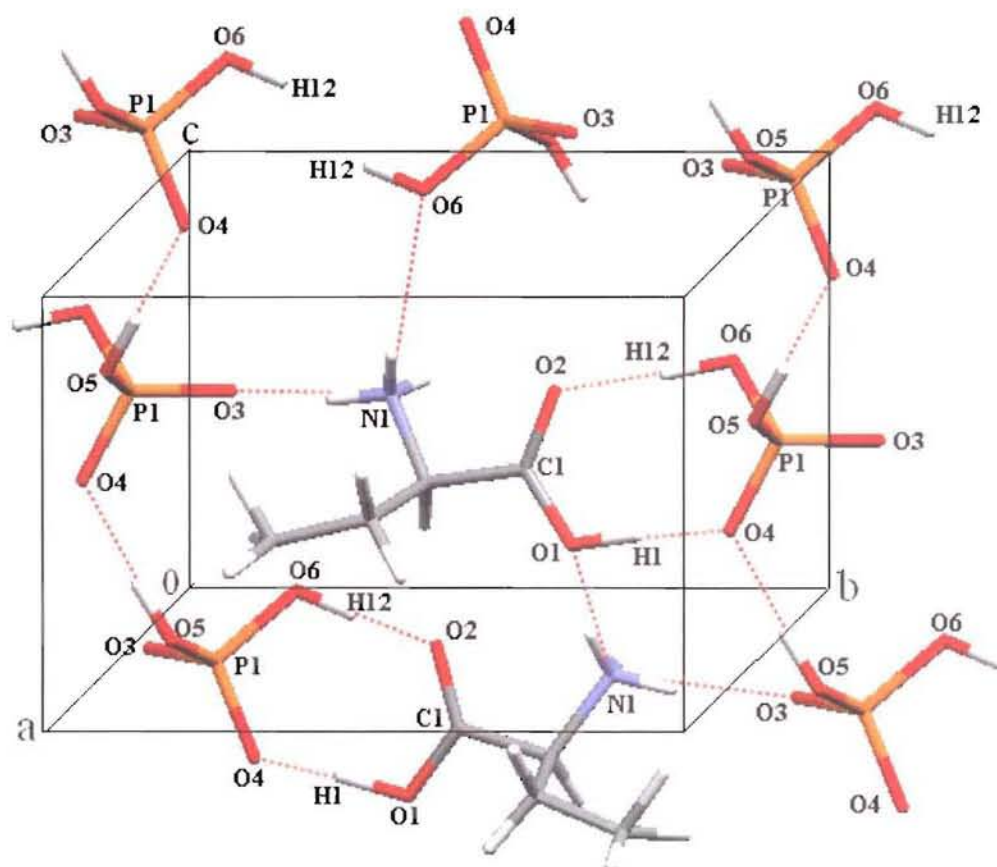


Figure 18. Le réseau de liaisons hydrogène dans  $NH_3C_3H_6COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$ .

#### IV- Conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons présenté la synthèse de trois nouveaux composés hybrides à base d'acides aminés. Ces matériaux nouveaux ont été caractérisés par des analyses préliminaires en utilisant la spectrométrie de vibration IR et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN.

Nous avons également appris à résoudre les structures cristallines par diffraction des rayons X sur monocristal en déterminant les structures de ces complexes hybrides. Les trois composés cristallisent dans la même classe de symétrie (2/m) du système monoclinique. Ils présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

La structure du composé  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$  est formée de feuillets constitués par les cations organiques  $NH_3C_6H_4COOH^+$  entre lesquels se situent les anions minéraux dihydrogèmonophosphate  $H_2PO_4^-$ . Ces ions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes et forment d'une part des chaînes  $[(H_2PO_4)]_n^-$  le long de l'axe **b** et d'autre part, des dimères de formule  $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$  à  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ . La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O.

La structure du composé  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$  est similaire à celle du  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$ . Elle est formée par une alternance de couches anioniques  $H_2PO_3^-$  et cationiques  $NH_3C_6H_4COOH^+$ . Les ions hydrogènéphosphite liés entre eux par des liaisons hydrogène centrosymétriques fortes donnent naissance à des dimères de formule  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$ . Les cations  $NH_3C_6H_4COOH^+$  sont insérés entre les dimères anioniques, la cohésion entre les cations et les anions est assurée par les liaisons hydrogène issues des groupements ammonium  $-NH_3^+$  et carboxylique  $-COOH$  en position méta du cycle benzénique.

Dans la structure cristalline du composé  $NH_3C_3H_6COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$ , les groupements anioniques  $H_2PO_4^-$  forment des chaînes en zigzag qui se développent suivant la direction de l'axe **c** en alternance avec les couches des groupements organiques  $NH_3C_3H_6COOH^+$ . L'enchaînement des groupements  $H_2PO_4^-$  est assuré par des liaisons hydrogène

cristallographiquement symétriques P-O...O-P. Les cations organiques assurent l'interconnexion entre les chaînes phosphatés le long de l'axe **b** par des liaisons hydrogène de type O...O et N...O. Ces cations sont liés entre eux par une liaison hydrogène faible établie entre les groupements ammonium et carboxylique.

## **V- Références bibliographiques**

- [1] Burla, M. C. Carmalli, M. Cascarano, G. Giaccovazzo, C. Polidori, G. Spgna, R and Vittorbo, D. SIR 1990. (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 389-393.
- [2] Johnson, C. K. (1976). ORTEP II. Report ORNL-5738, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- [3] Blessing, R. H. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 613-621.
- [4] Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A and Guitel, J. C. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 99-102.
- [5] Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A and Guitel, J. C. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1968-1972.
- [6] Masse, R and Durif, A. *Z. Kristallographie.* (1990). **190**, 19-32.
- [7] E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, S. Veintemillas, A. Cousson and W. Paulus. (1996). *Acta Cryst.* **B52**, 519-534.
- [8] Soumhi, E. H. Jouini, T. (1995) *Acta Cryst.* **C51**, 1883-1885.
- [9] Ould Abdellahi, M and Jouini, T. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 924-926.
- [10] B. Trojette, B. Hajem, A. Driss, A and Jouini, T. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1867-1869.
- [11] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993b). *Z. Kristallogr.* **208**, 257-258.
- [12] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. (2000a). *Acta Cryst.* **C56**, 1132-1135.
- [13] Paixao, J. A. Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. (2000b). *Z. Kristallog. NCS.* **215**, 352-354.
- [14] Harrison, W. T. A. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o1577-o1579.
- [15] Ando, O., Ashida, T., Sasada, Y. & Kukudo, M. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 172-173.
- [16] Rao, S. T. (1969). *Z. Kristallogr.* **128**, 339-341.
- [17] Mallikarjunan, M. & Rao, S. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 296-303.
- [18] Blasio, B. D., Napolitano, G. & Pedone, C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 542-545.
- [19] Dalhus, B. & Gorbitz, C. H. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 1759-1761.
- [20] Pandiarajan, S., Sridhar, B. & Rajaram, R. K. (2001). *Acta Cryst.* **E57**, o466-o468.
- [21] Alagar, M. Krishnakumar, R. V. Mostad, A and Natarajan, S. (2001). *Acta Cryst.* **E57**, o1102-o1104.
- [22] Srinivasan, N., Sridhar, B. & Rajaram, R. K. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o95-o897.
- [23] Sridhar, B., Srinivasan, N., Dalhus, B. & Rajaram. R. K. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o28-o30.

- [24] Anitha, K. Annavenus, S. Sridhar, B and Rajaram, R. K. (2004).Acta Cryst. **E60**, o1722-o1724.
- [25] Anitha, K. Sridhar, B and Rajaram, R. K. (2004).Acta Cryst. **E60**, o1530-o1532.
- [26] Li, M. C. Lin, M. C. S. Li, Y. Q. He, L and Jin, Z. M. (2006). Acta Cryst. **E62**, o2235-o2236.
- [27] Otwinowski, Z and Minor, W. Methods in Enzymology, (1996) **276**, Macromolecular Crystallography, part A., 307, edited by C. W. Carter Jr. & R. M. Sweet, New York Academic Press.
- [28] Sheldrick, G. M. (1990). SHELXS. Acta Cryst. **A46**,467-473.
- [29] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993f). Z. Kristallogr. **207**, 111–120.
- [30] Idrissi, A. K., Saadi, M., Rafiq, M. & Holt, E. M. (2002). Acta Cryst. **C58**, o604–o605.
- [31] Gordon, L. E. & Harrison, W. T. A. (2003). Acta Cryst. **E59**, o195–o197.
- [32] Sundaralingam, M and Putkey, E. F. (1970). Acta Cryst. **B26**, 790-800.
- [33] Ravikumar, B. S., Sridhar, B. & Rajaram, R. K. (2002). Acta Cryst. **E58**, o879-o881
- [34] Brown, I. D. (1976). Acta Cryst. **A32**, 24-31.



## Partie B. Les composés hybrides à base de guanine

Nous allons étudier dans cette partie une nouvelle famille de composés hybrides à base de phosphate (ou phosphite). Cette famille est constituée de la guanine ( $C_5H_5N_5O$ ) comme cation organique. Nous présentons l'analyse de façon détaillée de la géométrie des structures et les conformation de trois nouveaux composés synthétisés au LCM<sup>3</sup>B.

### I- 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 [1]. Ainsi, nous pouvons citer les études thermodynamiques et les mesures spectroscopiques par IR et UV sur les formes tautomériques dans les bases puriques et pyrimidiques [2-9]. Lee *et al* [10-12] ont montré par RMN de proton que la guanine et la cytosine peuvent exister dans un milieu aqueux à température ambiante sous leurs formes tautomériques lactim et imino avec un taux de 15 % (Figure 19). Kwiatkowski, *et al* [13], ainsi que Topal, *et al* [14] ont établi que ces deux formes peuvent exister dans les conditions physiologiques.

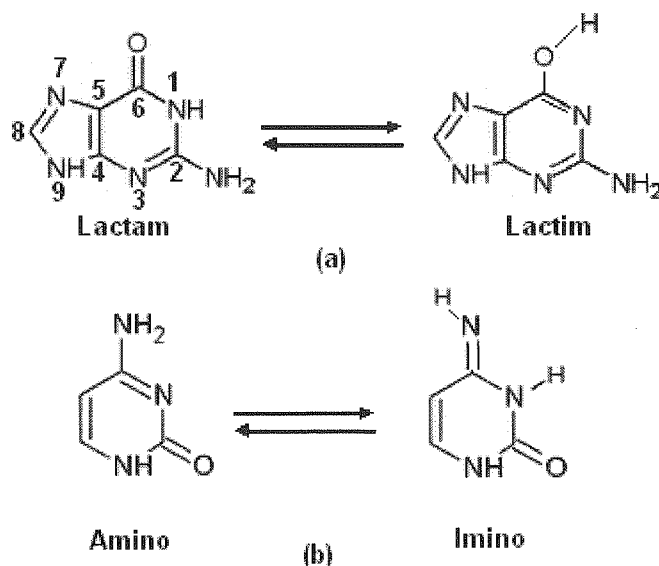


Figure 19. Les formes tautomériques dans (a) guanine, (b) cytosine

Au cours de ces dernières années les études théoriques sur le tautomérisme dans les bases azotées se multiplient afin de mettre en évidence leurs réactivités dans les différentes

formes chimiques [15-17]. Récemment Cohen *et al* [18] ainsi que Slósarek *et al* [19] ont montré la contribution des formes tautomériques de l'adénine dans les processus de transformations génétiques.

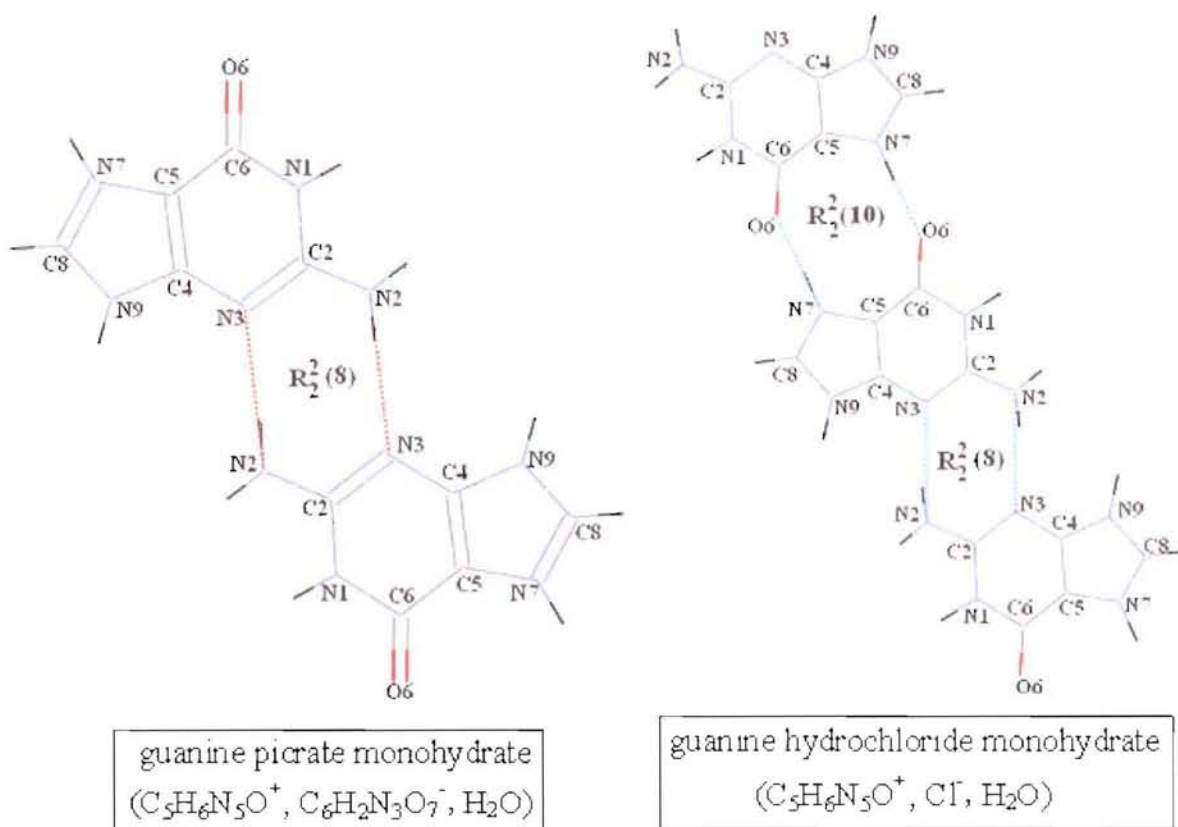
Cependant, bien que ces composés suscitent l'intérêt de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, peu de résultats ont été obtenus jusqu'à présent sur les composés hybrides à base de guanine à l'état cristallin. En effet, dans les recherches bibliographiques que nous avons effectuées sur la base de données cristallographiques « *Cambridge Data Bank, version 5.27 Novembre 2005* », seulement 9 composés hybrides à base de guanine sont connus. Tous les composés sont centrosymétriques dont 7 appartiennent au système cristallin monoclinique, un triclinique, et un orthorhombique. La première structure a été rapportée en 1951 par J. M. Broomhead [20] à partir des mesures sur chambre de clichés de Weissenberg et concerne le composé guanine hydrochloride monohydrate ( $C_5H_6N_5O^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2O$ ). Notons que Maixner & Zachova [21] ont étudié la même structure en 1991 afin de localiser tous les atomes d'hydrogène qui manquaient dans le modèle proposé par Broomhead. La structure de guanine hydrochloride dihydrate ( $C_5H_6N_5O^+$ ,  $Cl^-$ ,  $2 H_2O$ ) a été caractérisée par Iball & Wilson en 1963 [22]. Quelques années plus tard, Thewalt *et al* [23] ont déterminé la structure de la guanine monohydrate ( $C_5H_6N_5O$ ,  $H_2O$ ). La structure est semblable à celle de 8-Azaguanine monohydrate décrite par Macintyre *et al* [24] et Sletten *et al* [25]. En 1975, Bugg [26] a étudié les deux composés, guanine picrate monohydrate ( $C_5H_6N_5O^+$ ,  $C_6H_2N_3O_7^-$ ,  $H_2O$ ) et 6-thioguanine picrate monohydrate ( $C_5H_6N_5S^+$ ,  $C_6H_2N_3O_7^-$ ,  $H_2O$ ). Les deux composés sont iso-structuraux et les différences structurales les plus importantes s'établissent aux niveaux des longueurs des liaisons hydrogène qui font intervenir l'atome de soufre. L'auteur a montré que l'activité chimiothérapique de 6-thioguanine picrate est due à la substitution de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle dans la guanine picrate monohydrate par le soufre. La structure de guanine hydrogène phosphate 2,5 hydrate ( $C_5H_6N_5O^+$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $2,5 H_2O$ ) a été rapporté en 1986 par Low, J. N *et al* [27]. Dans cette étude, il a été montré que la guanine est protonée sur le site N7 en se basant sur les travaux de Taylor & Kennard [28]. Une autre structure à base de guanine et de chlore, la guanine dichloride ( $C_5H_6N_5O^{2+}$ ,  $2 Cl^-$ ), a été étudiée par Dubravka, M. C & Kresimir, S [30]. Les différences entre cette structure et celle de guanine hydrochloride monohydrate [21] sont observées au niveau du cycle pyrimidine et sont dues à la double protonation de la guanine sur le site N3. Deux autres structures où la guanine est diprotonée sont rapportées, guanine bi-nitrate bi hydrate ( $C_5H_6N_5O^{2+}$ ,  $2 NO_3^-$ ,  $2 H_2O$ ) [31] et guanine sulfate hydrate ( $C_5H_6N_5O^{2+}$ ,

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O) [32]. Dans ces deux structures aucun contact n'est observé entre les cations guaninium.

Nous avons classé les composés à base de guanine selon leur degré de protonation en trois catégories : Monoprotoné à N7, diprotoné à N7 et N3 et non protoné. Ces molécules s'associent entre elles par l'intermédiaire de plusieurs types d'interconnexions.

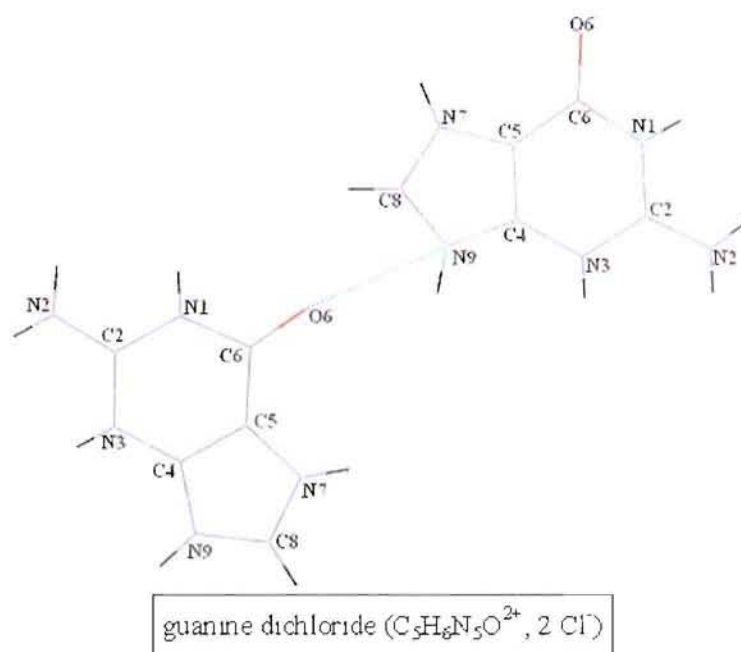
Dans le cas monoprotoné [20-23, 26-27, 29], les cations guaninium sont connectés entre eux via deux types de liaisons hydrogène centrosymétriques (**Figure 20**) :

- 1)  $R_2^2(8)$  N3...N2 relativement faibles.
- 2)  $R_2^2(10)$  O6...N7 fortes et  $R_2^2(8)$  N3...N2 relativement faibles.



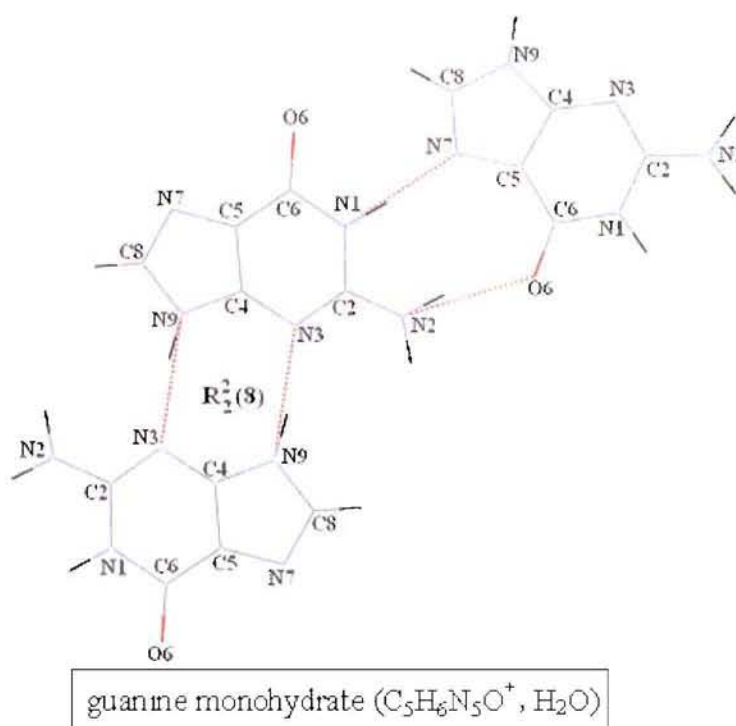
**Figure 20.** Les liaisons hydrogène inter guaninium dans le cas monoprotoné.

Dans le cas diprotoné [30-32], un seul contact par pont hydrogène O6...N9 est observé dans la structure de guanine dichloride (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sup>2+</sup>, 2 Cl<sup>-</sup>) [30] (**Figure 21**).



**Figure 21.** Les liaisons hydrogène inter guaninium dans le cas diprotoné.

Dans le cas de la guanidine non protonée [23], trois liaisons hydrogène faibles assurent la connexion entre les cations guaninium (**Figure 22**): 1)  $R_2^2(8)$  N3...N9, 2) N1...N7, 3) O6...N2



**Figure 22.** Les liaisons hydrogène inter guaninium dans le cas nonprotoné.

La bibliographie des composés hybrides à base de guanidine est donnée en annexes 3 et 4.

Les composés hybrides à base de guanine sont moins étudiés que les acides aminés. Nous avons donc étendu nos investigations aux systèmes guanine-phosphite (ou phosphate). Nous avons ainsi déterminé les structures cristallines de trois nouveaux complexes : guaninium hydrogènephosphite monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$  (I), guaninium hydrogènephosphite bihydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$  (II) et guaninium dihydrogèmonophosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$  (III).

Cette étude a pour but outre l'analyse des caractères structuraux de ces composés, l'effet possible de la protonation de l'atome d'azote (N7) de la guanine sur la conformation de cette molécule. La connaissance précise des modèles de cette base et de leurs interactions devrait permettre d'expliquer certains mécanismes réactionnels.

## II- Partie expérimentale.

### II-1- Synthèses.

Les cristaux des complexes [guaninium hydrogènephosphite monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$  et guaninium hydrogènephosphite bihydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$ ] ont été obtenus par lent refroidissement d'une solution équimolaire de guanine  $C_5H_6N_5O$  et d'acide phosphoreux  $H_3PO_3$ . Une semaine plus tard, des cristaux transparents ont été alors isolés de la solution afin de les protéger d'une possible dégradation superficielle. Quant au composé guaninium dihydrogèmonophosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$ , les premiers cristaux sont apparus après 9 mois de cristallisation.

La synthèse chimique de ces matériaux ne permet pas de mettre en évidence de façon sûre, le point de fixation de l'anion minéral sur la matrice organique comme dans les composés étudiés précédemment (**partie 1**).

### II-2- Mesures des données de diffraction des rayons X.

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de 15 images de diffraction mesurées avec la radiation  $K\alpha$  de Molybdène, sélectionnée par un monochromateur au graphite, sur un diffractomètre automatique à quatre cercles de type Xcalibur-Saphir2 équipé d'un dispositif cryogénique à jet d'azote gazeux de la compagnie Oxford Cryosystems.

Les mesures des intensités diffractées de ces composés ont été réalisées à basse température (100 K) dans les mêmes conditions. Afin d'assurer une bonne complétude des

données de diffraction, le balayage sur les pics de Bragg a été effectué par rotation de  $1^\circ$  de l'angle  $\omega$  du cristal avec 8 valeurs différentes de l'angle  $\varphi$ . Le temps d'exposition aux rayons X par cliché de diffraction lors des collectes était de 10 secondes. Le contrôle des intensités diffractées a été réalisé par comparaison des réflexions multiples à partir des premières images de diffraction répétées à la fin de la collecte des données. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de la polarisation. Les corrections d'absorption ont été effectuées par les méthodes numériques basées sur l'indexation des faces en utilisant le programme ABSORB [33].

### **II-3- Détermination des structures cristallines.**

La détermination des structures cristallines a été conduite de la même façon. Les trois modèles de guanine furent déterminés par les méthodes directes [34]. Nous avons effectué des cycles d'affinement par méthode de moindres carrés sur les coordonnées et les paramètres d'agitation isotrope, puis nous avons tenu compte de l'agitation anisotrope de tous les atomes à l'exception des atomes d'hydrogène. Par série différence, nous avons pu localiser les positions de tous les atomes d'hydrogène. Ceux-ci ont été introduits dans l'affinement et affectés d'un facteur de température isotrope. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont extraits des *Tables Internationales de cristallographie*. Les principales données expérimentales sont résumées dans le **Tableau 16**.

**Tableau 16.** Données cristallographiques et conditions de mesures et d'affinement de :  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$  (I),  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$  (II) et  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$  (III).

Composé	(I)	(II)	(III)
Température (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Formule chimique	$C_5H_{10}N_5O_5P$	$C_5H_{12}N_5O_6P$	$C_5H_{10}N_5O_6P$
Masse molaire (g/mol)	251,15	269,17	267,15
Radiation/ longueur d'onde (Å)	K $\alpha$ Mo/ 0,73071	K $\alpha$ Mo/ 0,73071	K $\alpha$ Mo/ 0,73071
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /n (No 14)
Paramètres de maille (Å, °)	a = 4,9700(2) b = 12,7506(7) c = 15,0499(8) $\beta$ = 92,29(4)	a = 4,6812(4) b = 24,0561(15) c = 9,5186(7) $\beta$ = 99,77(7)	4,5414(3) 12,5774(6) 18,1485(9) 93,69(5)
Volume (Å <sup>3</sup> )	952,96(8)	1056,35(14)	1034,48(10)
Z	4	4	4
$d_{cal}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1,751	1,692	1,715
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,308	0,291	0,296
Dimensions (mm <sup>3</sup> )	0,40 x 0,15 x 0,10	0,40 x 0,15 x 0,10	0,42 x 0,10 x 0,07
$(\sin\theta / \lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,703	0,703	0,703
Indices de Miller	h = -6 → 6 k = 0 → 17 l = 0 → 21	h = -5 → 6 k = -33 → 33 l = -13 → 13	h = -6 → 5 k = -17 → 17 l = -25 → 25
Réflexions mesurées	13648	31247	42941
Réflexions [I ≥ 2σ(I)]	2727	2911	2971
R(int)	0,041	0,0402	0,0628
Complétude [( $\sin\theta / \lambda$ ) <sub>max</sub> ]	99,9 %	99,8 %	99,8 %
Correction d'absorption	ABSORB [33]	ABSORB [33]	ABSORB [33]
T <sub>max</sub> , T <sub>min</sub>	0,98-93	0,97-0,84	0,98-0,87
Affinement (moindres carrés)	(F <sup>2</sup> )	(F <sup>2</sup> )	(F <sup>2</sup> )
Réflexions /parameters	2727/ 185	2911/ 202	2971/ 194
Goodness Of Fit (GOF) (F <sup>2</sup> )	1,147	1,166	1,110
Facteur d'accord [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0430 wR2 = 0,1047	R1 = 0,0399 wR2 = 0,0957	R1 = 0,0422 wR2 = 0,1061

### III- Description des structures cristallines.

#### III- 1- Structure cristalline de guaninium hydrogènephosphate monohydrate.



La figure 23, montre que la structure moléculaire du composé guaninium hydrogènephosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$  est constituée d'un groupement hydrogènephosphate  $H_2PO_3^-$ , un cation guaninium  $C_5H_6N_5O^+$  et d'une molécule d'eau  $H_2O$ .

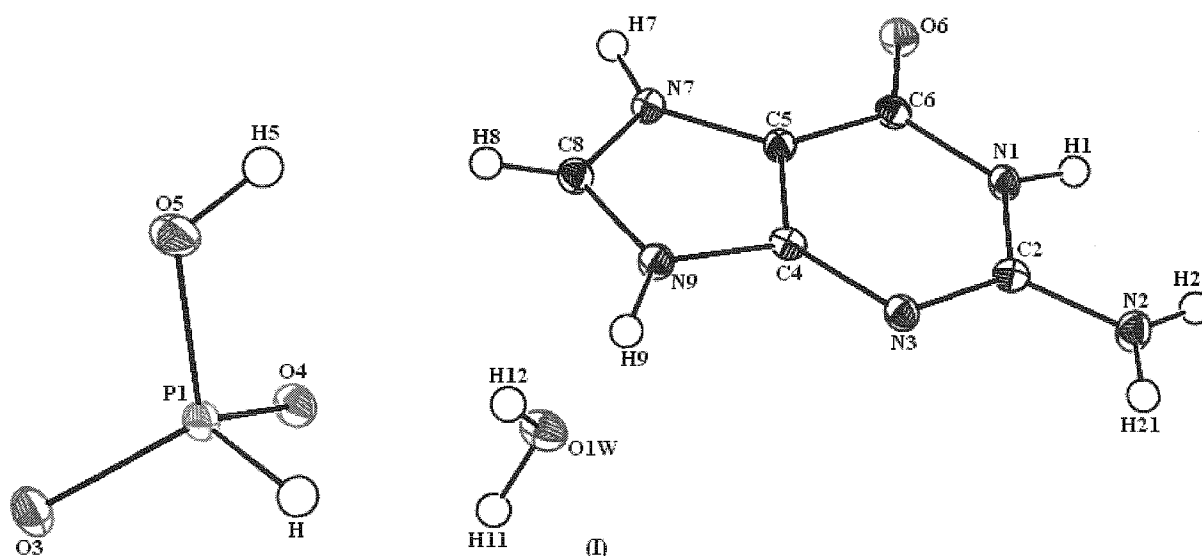


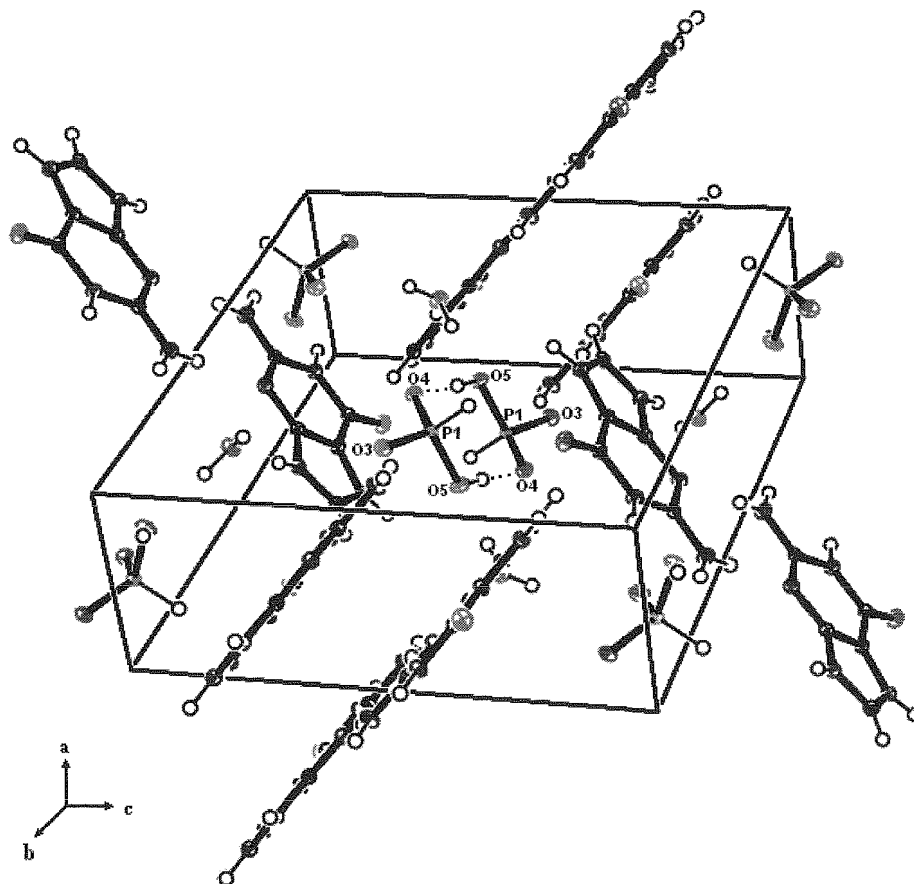
Figure 23. Vue Ortep [35] de la molécule du composé guaninium hydrogènephosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50 % de probabilité (100 K).

La structure de ce complexe peut être décrite comme un arrangement tridimensionnel de couches organiques orthogonales, formées des cations guaninium  $C_5H_6N_5O^+$ , en alternance avec des couches inorganiques, formées des anions  $H_2PO_3^-$  et des molécules d'eau. Comme dans la structure du composé (**m-CPAMP**), l'arrangement moléculaire de ce complexe montre que les groupements  $H_2PO_3^-$  forment des dimères de



formules  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$  (**Figure 24**). Les couches organiques et inorganiques sont liées entre elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O.

La molécule d'eau vient se placer en pont entre les cations guaninium et les dimères  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$  réalisant un système complexe de liaisons hydrogène assurant la jonction entre les différentes couches.



**Figure 24.** Vue en perspective de la structure de guaninium hydrogènephosphite monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$ .

### III-1-1- L'anion hydrogènephosphite $H_2PO_3^-$

Les dimensions de l'anion hydrogènephosphite  $H_2PO_3^-$  sont reportées dans le **Tableau 17**. Les courtes distances P—O permet de différencier les oxygènes terminaux O3 et O4. Les longueurs de liaisons correspondant aux oxygènes terminaux varient de 1,490(1) Å pour P1—O3 à 1,523(1) Å pour P1—O4; ces variations significatives, doivent être reliées à la nature de l'environnement des oxygènes

terminaux O3 et O4. L'angle de liaison O-P-O, mettant en jeu les oxygènes terminaux, est supérieur de 6° environ à ceux qui mettent en jeu le groupement hydroxyle (OH).

**Tableau 17.** Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement  $H_2PO_3^-$ .

<b>Composé <math>C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O</math> (I)</b>				
<b>P1</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>	<b>H</b>
<b>O3</b>	<b>1,490(1)</b>	2,552(1)	2,510(2)	2,260(2)
<b>O4</b>	115,81(6)	<b>1,523(1)</b>	2,523(1)	2,252(2)
<b>O5</b>	109,73(4)	108,87(6)	<b>1,579(1)</b>	2,247(2)
<b>H</b>	109,2(10)	108,2(10)	104,4(10)	<b>1,26(2)</b>
<b>Composé <math>C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O</math> (II)</b>				
<b>P1</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>	<b>H</b>
<b>O3</b>	<b>1,504(1)</b>	2,570(2)	2,546(2)	2,248(1)
<b>O4</b>	116,72(6)	<b>1,514(1)</b>	2,483(2)	2,255(2)
<b>O5</b>	111,68(6)	107,14(6)	<b>1,572(1)</b>	2,272(2)
<b>H</b>	107,6(9)	108,7(10)	104,2(9)	<b>1,28(2)</b>

### III- 1- 2- Les cations guaninium $C_5H_6N_5O^+$

La base guanine se présente dans le cristal, sous la forme tautomérique cétonique. Après la réaction avec l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ), seul le groupe imino N7 de la partie imidazole est protoné. Les distances interatomiques et les angles de valence indiqués dans le **Tableau 18** sont en bon accord avec les valeurs déjà publiées [20-23].

**Tableau 18.** Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le cation guaninium.

**1-Cycle pyrimidine**

Distance (Å)	(I)	(II)	(III)
C6-N1	1,391(2)	1,395(2)	1,383(2)
N1-C2	1,376(2)	1,375(2)	1,380(2)
C2-N3	1,334(2)	1,336(2)	1,331(2)
N3-C4	1,349(2)	1,351(2)	1,349(2)
C4-C5	1,384(2)	1,382(2)	1,387(2)
C5-C6	1,425(2)	1,426(2)	1,417(2)
C6-O6	1,235(2)	1,234(2)	1,247(2)
C2-N2	1,336(2)	1,341(2)	1,333(2)
N1-H1	0,84(2)	0,84(3)	0,90(2)
N2-H21	0,88(2)	0,88(2)	0,82(2)
N2-H22	0,84(2)	0,89(2)	0,88(2)
Angle de liaison (°)	(I)	(II)	(III)
C6-N1-C2	126,0(1)	125,7(1)	125,2(1)
N1-C2-N3	123,4(1)	123,5(1)	123,2(1)
C2-N3-C4	112,2(1)	112,4(1)	113,0(1)
N3-C4-C5	127,7(1)	127,4(1)	127,2(1)
C4-C5-C6	120,0(1)	120,3(1)	119,5(1)
C5-C6-N1	110,4(1)	110,5(1)	111,8(1)

**2-Cycle imidazole**

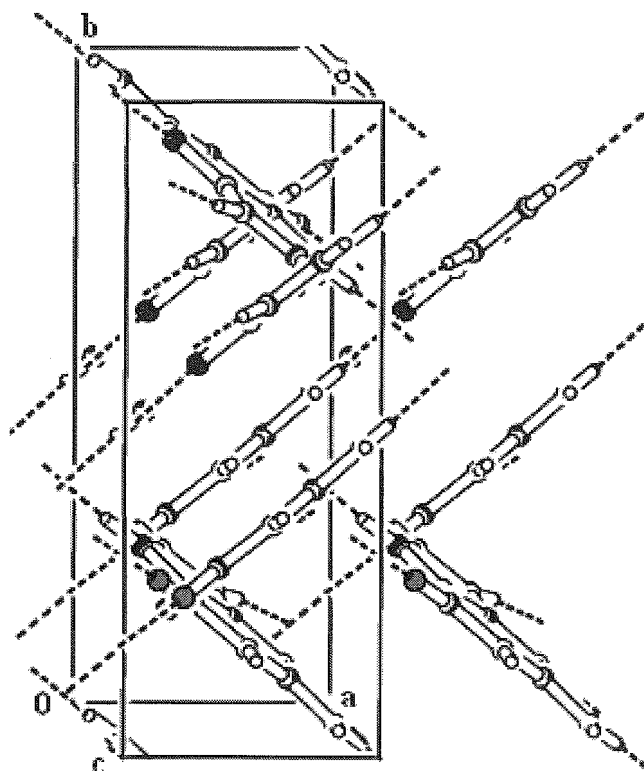
Distance (Å)	(I)	(II)	(III)
C5-N7	1,386(2)	1,385(2)	1,389(2)
N7-C8	1,327(2)	1,326(2)	1,321(2)
C8-N9	1,345(2)	1,350(2)	1,347(2)
N9-C4	1,376(2)	1,382(2)	1,376(2)
N7-H7	0,92(3)	0,91(3)	0,92(3)
N9-H9	0,91(3)	0,87(3)	0,94(2)
C8-H8	0,89(2)	0,95(2)	0,89(2)
Angle de liaison (°)	(I)	(II)	(III)
C5-N7-C8	107,9(1)	107,4(1)	107,3(1)
N7-C8-N9	110,1(1)	110,5(1)	111,0(1)
C8-N9-C4	108,1(1)	107,6(1)	107,5(1)
N9-C4-C5	106,8(1)	106,6(1)	106,7(1)
N7-C5-C4	107,1(1)	107,7(1)	107,4(1)

Les angles en N7 et N9 sont équivalents, la base peut être considérée comme un système plan pseudo-aromatique.

Comme dans la plupart des dérivés de la purine, la base est pliée autour de la liaison C4-C5, ce que l'on peut observer en reportant l'angle dièdre entre les cycles imidazole et pyrimidine ( $2,2^\circ$ ). Cette pliure entre les deux cycles s'observe également dans les composés guaninium hydrate [23], guaninium picrate monohydrate [26] et guaninium hydrogènephosphate 2,5 hydrates [27].

Les groupements exocyclique amino (N2) et carbonyle (O6) se trouvant légèrement hors du plan moyen de la base guaninium défini par le cycle à six chaînons. Le déplacement de ces deux groupements de  $-0,068(1)$  Å et  $+0,018(1)$  Å respectivement n'entraîne aucune interaction entre les couches cationiques.

Les bases purine forment des couches perpendiculaires (**Figure 25**). Ce phénomène s'observe également dans les composés guanine hydrochloride monohydrate [21], guanine hydrochloride dihydrate [22] et guanine hydrobromide monohydrate [29]. Cependant, dans le cas des nucléosides [36], les bases guaninium s'empilent en feuillets sensiblement parallèles avec une distance interplanaire de l'ordre de  $3,2 - 3,4$  Å.

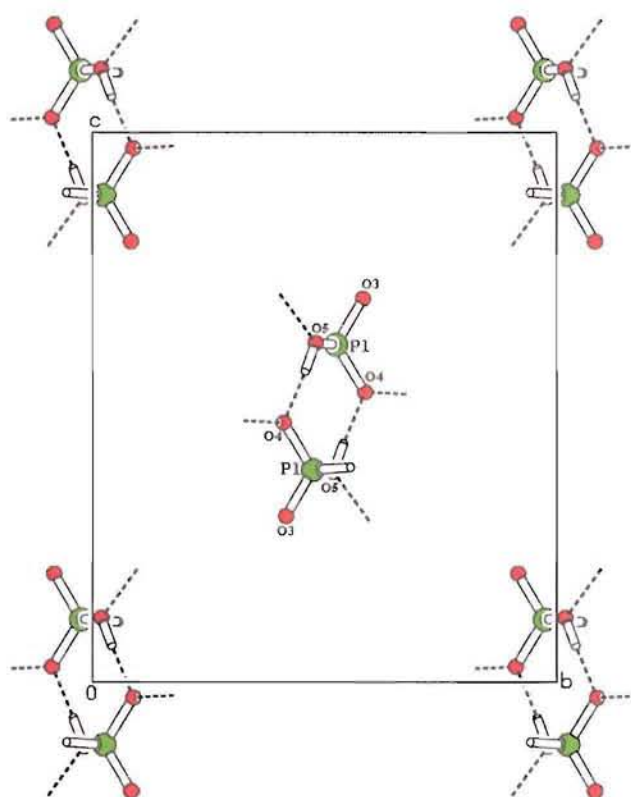


**Figure 25.** L'arrangement en couches perpendiculaires des cations guaninium.

### III-1-3- Les liaisons hydrogène

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O et N-H...N. Ces liaisons engagent la molécule d'eau O1W, les atomes d'oxygène du groupement hydrogènephosphite ainsi que les groupements imino et amino du cation organique (**Tableau 19**).

L'interaction anion-anion entre les groupements hydrogènephosphite donne naissance au dimère de formule  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$ . Ces dimères sont construits à partir de deux tétraèdres  $H_2PO_3^-$  liés entre eux par une liaison hydrogène forte de type  $R_2^2(8)$  [O4...O5 = 2,535(2) Å] (**Figure 26**).



**Figure 26.** Les dimères  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$ .

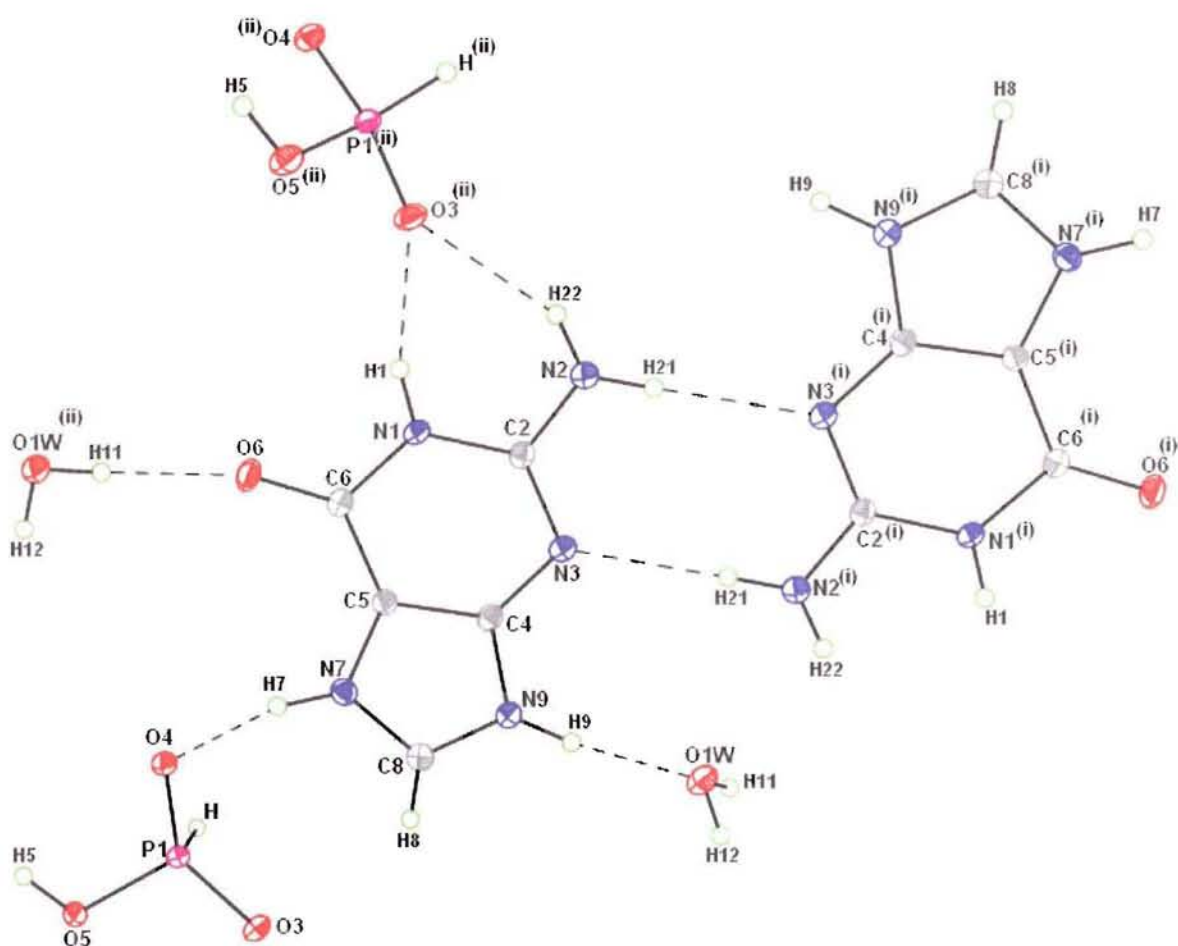
Les dimères sont connectés aux couches cationiques par trois liaisons hydrogène, deux liaisons fortes impliquant les groupements imino N7 et N1 (N7...O4 = 2,698(2) Å, N1...O3 = 2,714(2) Å) et une faible entre le groupement amino N2 et l'atome d'oxygène O3 (N2...O3 = 2,967(2) Å) (**Figure 27**).

Tableau 19. La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

Composé (I)				
O5-H5...O4 <sup>(i)</sup>	0,88(3)	1,66(3)	2,535(2)	177(3)
N7-H7...O4 <sup>(ii)</sup>	0,92(3)	1,80(3)	2,698(2)	165(2)
N9-H9...O1W	0,91(3)	1,80(3)	2,702(2)	170(2)
N1-H1...O3 <sup>(iii)</sup>	0,84(2)	1,91(2)	2,714(2)	160(2)
O1W -H12...O5 <sup>(i)</sup>	0,88(3)	1,88(3)	2,755(2)	176(2)
O1W -H11...O6 <sup>(iv)</sup>	0,90(3)	1,92(3)	2,817(2)	172(3)
N2-H22...O3 <sup>(iii)</sup>	0,84(3)	2,24(3)	2,967(2)	145(2)
N2-H21...N3 <sup>(v)</sup>	0,88(3)	2,14(2)	3,022(2)	178(2)
Composé (II)				
O5-H5...O4 <sup>(i')</sup>	0,83(3)	1,74(3)	2,559(2)	173(4)
N7-H7...O1W <sup>(iii')</sup>	0,91(3)	1,75(3)	2,658(2)	177(3)
N9-H9...O3 <sup>(iii')</sup>	0,87(2)	1,85(2)	2,721(2)	172(2)
O1W -H11...O6 <sup>(iv')</sup>	0,79(2)	1,95(2)	2,730(2)	169(3)
N1-H1...O2W	0,84(3)	1,96(3)	2,774(2)	164(3)
O2W -H24...O3 <sup>(v')</sup>	0,82(3)	2,00(3)	2,814(2)	170(3)
O2W -H23...O4 <sup>(i')</sup>	0,83(3)	2,07(3)	2,874(2)	164(3)
O1W -H12...O4 <sup>(vi')</sup>	0,81(3)	2,18(3)	2,907(2)	151(3)
N2-H21...N3 <sup>(iii')</sup>	0,88(2)	2,09(2)	2,971(2)	179(1)
N2-H22...O3 <sup>(ii')</sup>	0,89(2)	2,59(2)	3,127(2)	120(2)
N2-H21...O2W <sup>(iii')</sup>	0,89(2)	2,38(2)	3,131(2)	142(2)
Composé (III)				
O3-H3...O1 <sup>(i'')</sup>	0,90(3)	1,67(3)	2,567(1)	174(2)
O4-H4...O6 <sup>(ii'')</sup>	0,85(3)	1,75(3)	2,592(1)	169(3)
N7-H7...O2 <sup>(iii'')</sup>	0,92(3)	1,74(3)	2,651(2)	173(3)
N9-H9...O1W <sup>(iv'')</sup>	0,94(2)	1,73(2)	2,665(2)	170(2)
O1W -H12...O1 <sup>(v'')</sup>	0,85(3)	1,90(3)	2,737(1)	168(3)
N1-H1...O2	0,90(2)	1,85(2)	2,751(1)	172(2)
O1W -H11...O3 <sup>(vi'')</sup>	0,78(4)	2,06(4)	2,824(1)	165(3)
N2-H22...O1	0,88(2)	1,96(2)	2,838(2)	175(2)
N2-H21...N3 <sup>(vii'')</sup>	0,82(2)	2,20(2)	3,016(2)	178(3)

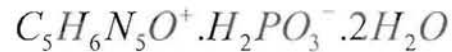
Outre les interactions avec les dimères  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$ , la cohésion entre les bases guaninium est assurée par une liaison hydrogène centrosymétrique faible de type  $R_2^2(8)$  ( $N2...N3 = 3,022(2) \text{ \AA}$ ) (**Figure 27**). Ce type de liaison se trouve également dans les composés guanine picrate monohydrate [26] et guanine hydrogènephosphate 2,5 hydrates [27].

La molécule d'eau O1W est impliquée dans trois liaisons hydrogène. Elle est liée aux cations guaninium par deux liaisons hydrogène  $N9...O1W$  et  $O1W...O6$  de longueurs respectives  $2,702(2)$  et  $2,817(2) \text{ \AA}$  d'une part, et au groupement  $H_2PO_3^-$  par l'intermédiaire de l'interaction  $O1W...O5$  ( $2,755(2) \text{ \AA}$ ) d'autre part (**Figure 27**).

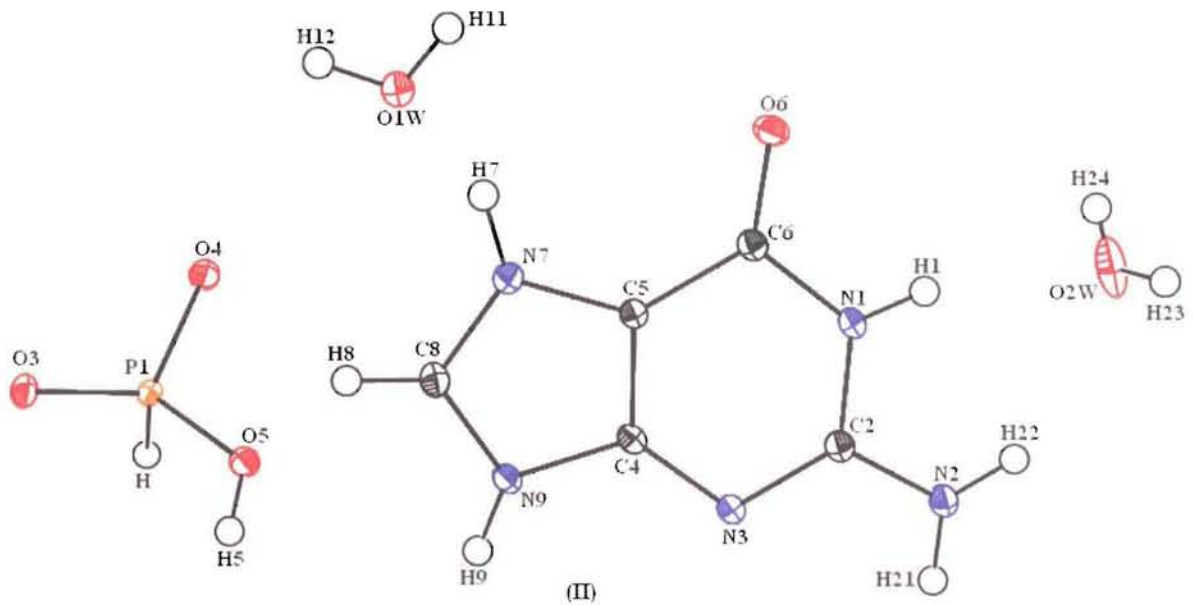


**Figure 27.** Les liaisons hydrogène dans le composé guaninium hydrogènephosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$ .

### III- 2- Structure cristalline de guaninium hydrogènephosphate bihydrate



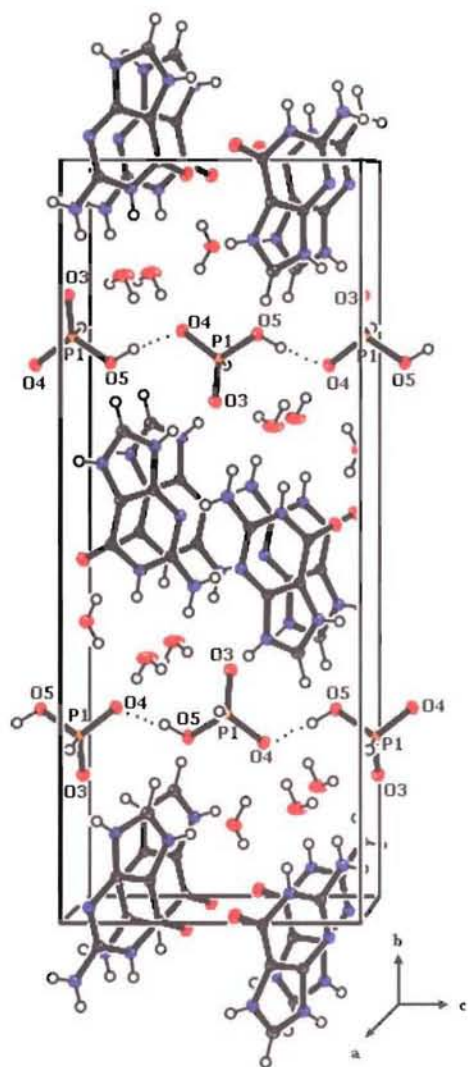
La structure cristalline du composé guaninium hydrogènephosphate bihydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$  est constituée à partir de tétraèdres anioniques  $H_2PO_3^-$  et des matrices organiques  $C_5H_6N_5O^+$  (**Figure 28**).



**Figure 28.** Vue Ortep [35] de la molécule du composé guaninium hydrogènephosphate bihydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50 % de probabilité (100 K).

L'arrangement atomique peut être décrit comme une alternance de couches anioniques et organiques parallèles au plan (100). Les couches inorganiques sont formées de chaînes  $[(H_2PO_3)]_n^-$  qui se développent selon la direction [001] à  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{3}{4}$ . Chaque chaîne résulte de l'association des anions  $H_2PO_3^-$  par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type O-H...O (**Figure 29**). Une couche organique contient des cations guaninium  $C_5H_6N_5O^+$  liés entre eux par liaisons hydrogène de type N-H...N. Un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène assure la cohésion entre les deux types de couches.





**Figure 29.** Vue en perspective de la structure de guaninium hydrogènephosphate bihydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$ .

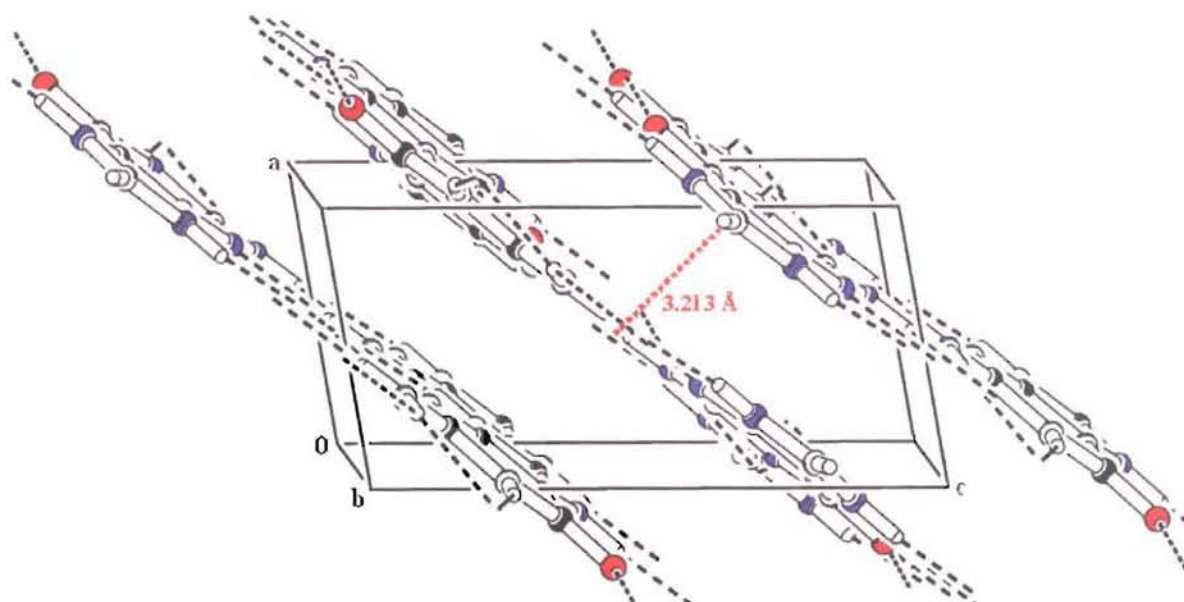
### III- 2- 1- L'anion hydrogènephosphate $H_2PO_3^-$

L'anion hydrogènephosphate  $H_2PO_3^-$  possède une géométrie tétraédrique distordue (**Tableau 17**). Au sein des tétraèdres  $H_2PO_3^-$ , on relève deux types de liaisons P—O caractéristiques des groupements  $H_2PO_3^-$  comparables à ceux observées dans le composé guaninium hydrogènephosphate monohydrate (**I**).

### III- 2- 2- Les cations guaninium $C_5H_6N_5O^+$

Comme nous l'avons vu dans le composé guaninium hydrogènephosphate monohydrate (**I**), le cation guaninium est monoproté sur le site N7. Les cycles pyrimidine et imidazole sont proches de la planéité, l'angle dièdre entre eux est seulement de  $0,35^\circ$ . Les distances au plan moyen, des groupements amino (N2) et carbonyle (O6) sont de  $0,052(1)$  Å et  $-0,025(1)$  Å respectivement.

Les longueurs de liaisons présentes dans le cation ne sont pas significativement différentes de celles de leurs homologues respectives dans le composé guaninium hydrogènephosphate monohydrate (**I**) (**Tableau 18**). Le raccourcissement de la liaison C2-N2 ( $1,341(2)$  Å) paraît en relation avec la conjugaison des électrons  $\pi$  du cycle pyrimidine d'une part et avec les liaisons hydrogène (N2...N3) et (N2...O3) d'autre part. Les cations guaninium s'empilent en feuillets parallèles avec une distance interplanaire de  $3,213$  Å (**Figure 30**). Malgré cette courte distance, les couches cationiques n'établissent aucun contact entre elles.

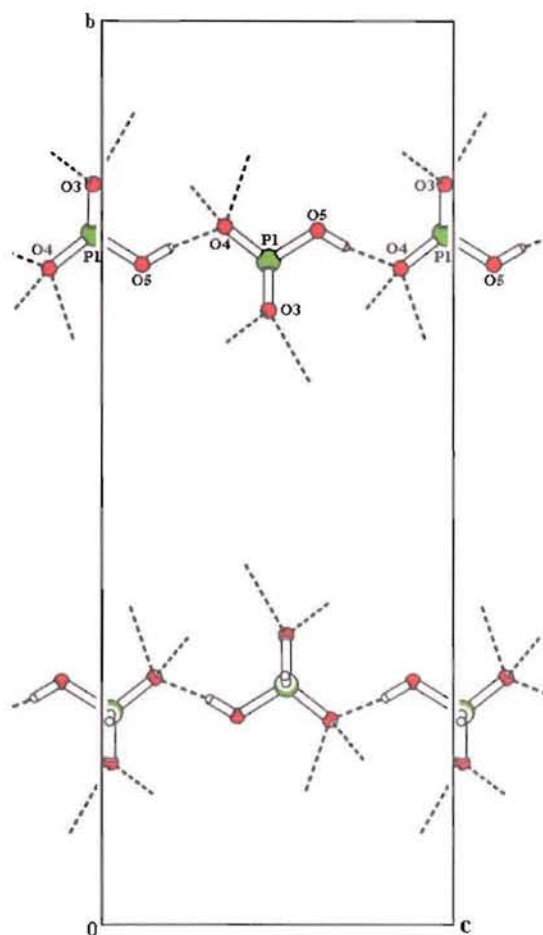


**Figure 30.** L'arrangement des cations guaninium.

### III- 2- 3- Liaisons hydrogène

Ce composé présente un réseau de liaisons hydrogène assurant la stabilité et la cohésion de la structure (**Tableau 19**). On note encore une similarité de l'arrangement atomique de la partie minérale avec le composé DL-2- ammonium butyrique

dihydrogèmonophosphate  $NH_3C_3H_6COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$ . Cette dernière est formée de chaînes  $[(H_2PO_3)]_n^-$  à  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{3}{4}$  générées à partir des interactions fortes entre les groupements  $H_2PO_3^-$  ( $O5 \dots O4 = 2,5588(16) \text{ \AA}$ ) (**Figure 31**).



**Figure 31.** Les chaînes  $[(H_2PO_3)]_n^-$  à  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{3}{4}$ .

Chaque groupement  $H_2PO_3^-$  est relié à deux molécules de guaninium par deux liaisons hydrogène, une liaison forte établie entre le groupement imino N9 et l'atome d'oxygène O3 ( $N9 \dots O3 = 2,7205(16) \text{ \AA}$ ), cet oxygène est engagé dans une liaison hydrogène faible avec le groupement amino N2 ( $N2 \dots O3 = 3,1265(16) \text{ \AA}$ ) (**Figure 32**).

Les molécules guaninium s'associe entre elles par deux liaisons hydrogène identiques ( $N2 \dots N3 = 2,9709(19) \text{ \AA}$ ) pour former des couches parallèles à la diagonale du plan (ac).

Le réseau de liaisons hydrogène obtenu est bien défini (**Figure 32**), on peut y remarquer:

- que les atomes d'oxygène terminaux O3 et O4 de l'anion  $H_2PO_3^-$  sont accepteurs de trois liaisons hydrogène (Tableau 19).
- Les atomes d'oxygène des molécules d'eau O1W et O2W, ont un environnement différent. La molécule O1W est liée à deux cations guaninium  $C_5H_6N_5O^+$  et un anion  $H_2PO_3^-$  et joue à la fois le rôle de donneur de deux liaisons hydrogène (O1W...O6 = 2,730(2) Å; O1W...O4 = 2,907(2) Å) et d'accepteur d'une liaison hydrogène forte (N7...O1 = 2,658(2) Å). La molécule O2W est liée à deux groupements  $H_2PO_3^-$  différents (O2W...O3 = 2,814(2) Å; O2W...O4 = 2,874(2) Å) et accepte deux liaisons hydrogène faibles de deux cations guaninium (N1...O2W = 2,774(2) Å; N2...O2W = 3,130(2) Å).

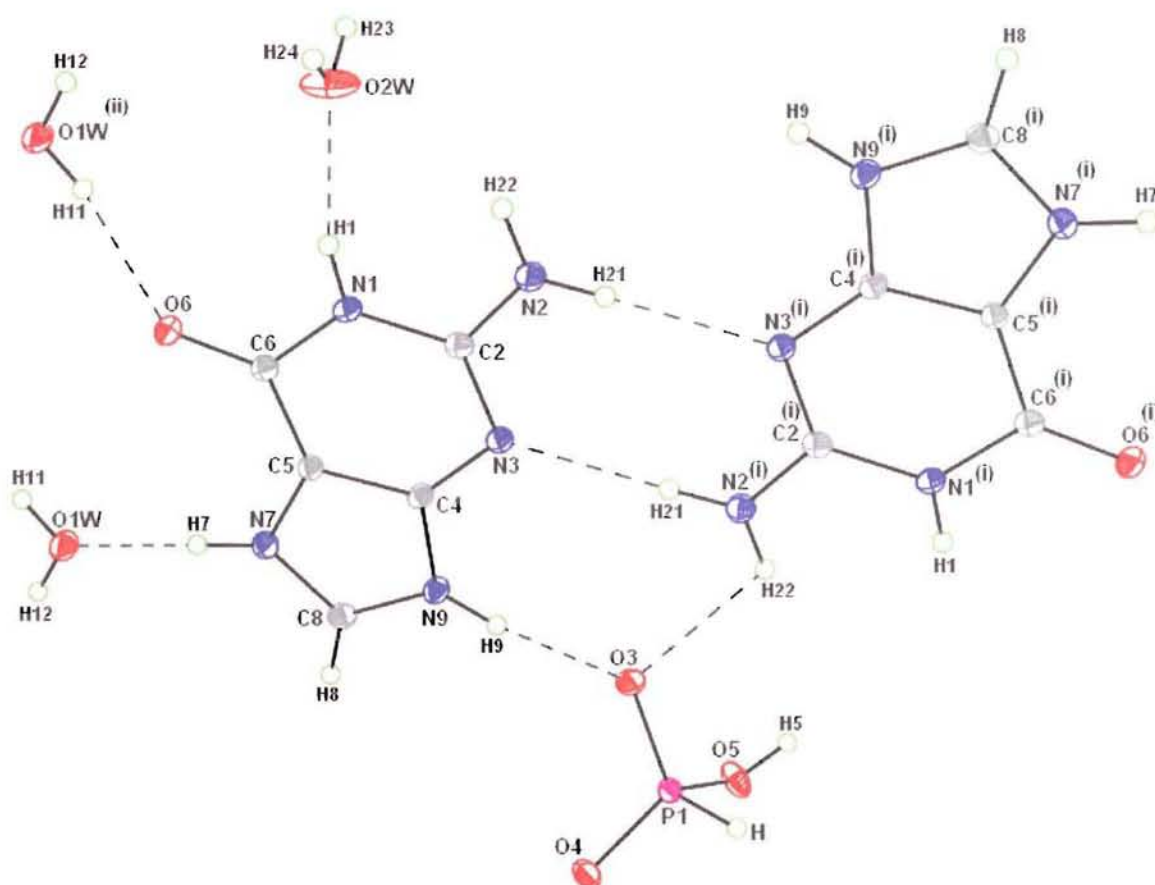
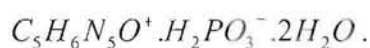
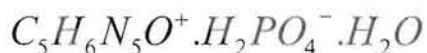


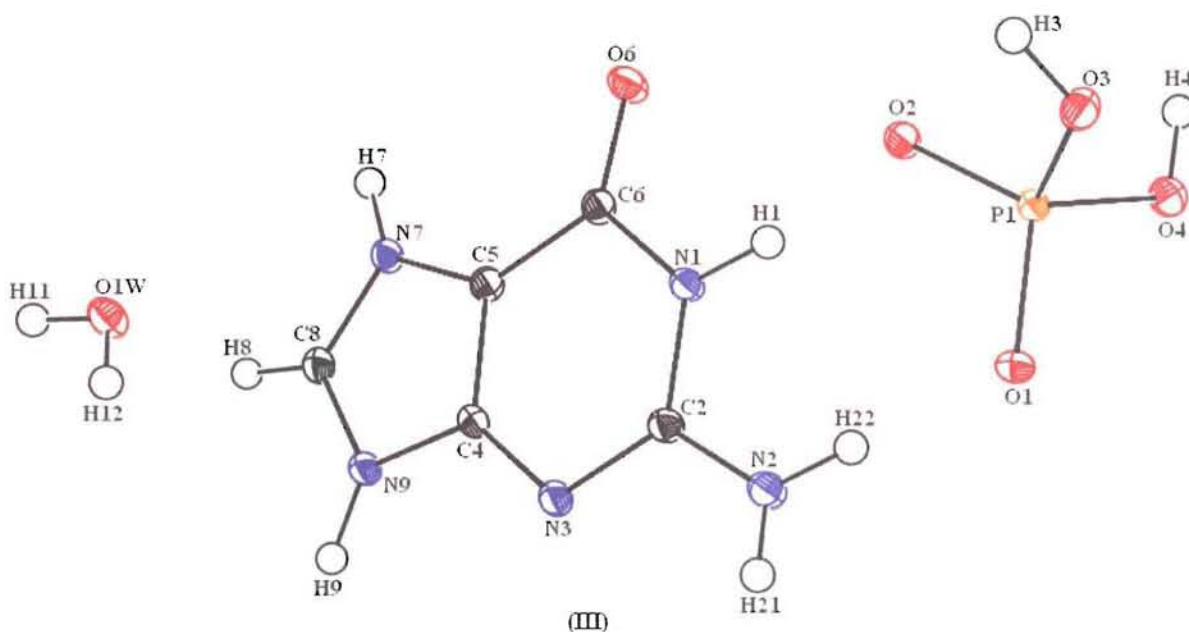
Figure 32. Les liaisons hydrogène dans le composé guaninium hydrogènephosphite bihydrate



### III- 3- Structure cristalline de guaninium dihydrogèmonophosphate monohydrate



Afin de rechercher éventuellement d'autres conformations possibles des dérivés de la guanine, nous avons entrepris l'étude structurale du composé guaninium dihydrogèmonophosphate monohydrate, de formule  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$  (Figure 33).



**Figure 33.** Vue Ortep [35] de la molécule du composé guaninium dihydrogèmonophosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50 % de probabilité (100 K).

L'arrangement moléculaire de cette structure est constitué de couches d'anions dihydrogèmonophosphate  $H_2PO_4^-$  et de molécules d'eau alternant avec des couches de cations organiques  $C_5H_6N_5O^+$  (Figure 34). Les deux types de couches sont connectées au moyen de liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O mettant en jeu des atomes d'oxygène de l'anion  $H_2PO_4^-$  et les atomes d'hydrogène du cations guaninium. Les molécules d'eau participent à l'organisation structurale en couplant les couches organiques et

les groupements anioniques par des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont de caractère fort ou faible selon le type d'interaction.

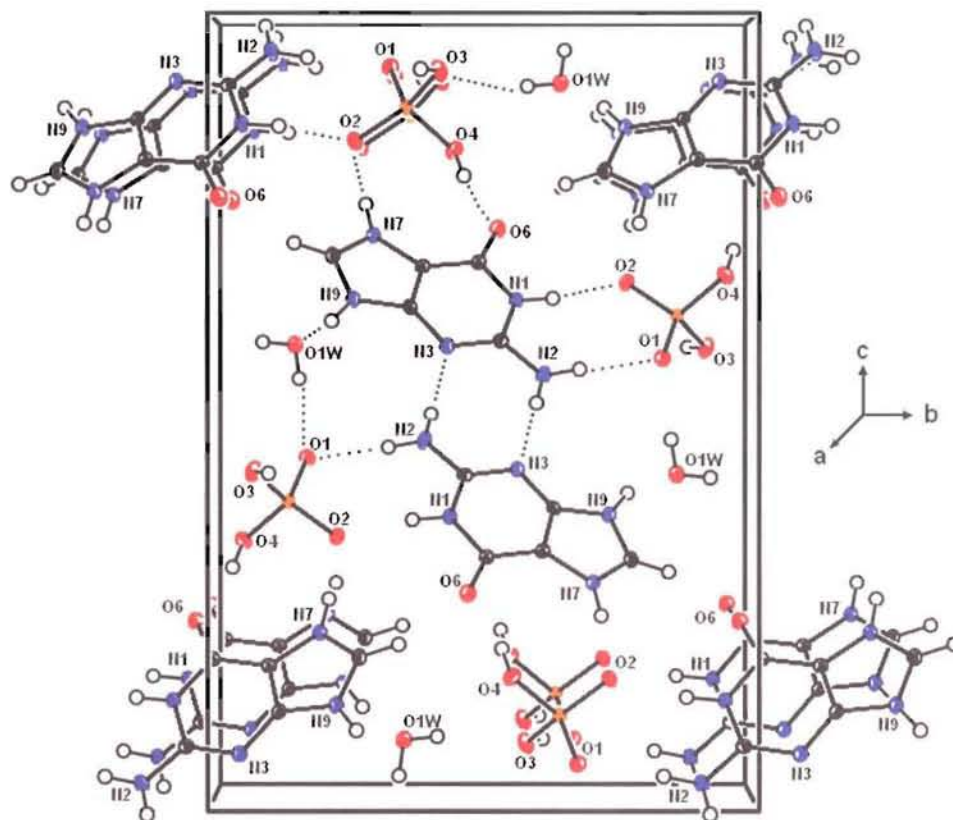


Figure 34. Vue en perspective de la structure de guaninium dihydrogèmonophosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$ .

### III- 3- 1- L'anion dihydrogèmonophosphate $H_2PO_4^-$

Le groupement dihydrogèmonophosphate présente une géométrie comparable à celles décrites précédemment dans les structures des composés (**m-CPADP**) et DL2 amino butyrique dihydrogèmonophosphate. L'anion  $H_2PO_4^-$  se présente sous forme d'acide avec une géométrie tétraédrique distordue (**Tableau 20**) caractérisée par deux types de liaisons P—O.

Deux liaisons courtes P=O [P—O1 = 1,509(1) Å, et P—O2 = 1,510(1) Å] correspondent aux oxygènes terminaux, et deux liaisons longues P—OH [P—O3 = 1,572(1) Å, et P—O4 = 1,573(1) Å] correspondent aux atomes d'oxygène non terminaux.

**Tableau 20.** Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement  $H_2PO_4^-$ .

P1	O3	O4	O5	O6
O3	<b>1,509(1)</b>	2,533(1)	2,531(1)	2,466(1)
O4	114,01(6)	<b>1,510(1)</b>	2,523(1)	2,546(1)
O5	110,49(6)	109,84(6)	<b>1,572(1)</b>	2,485(2)
O6	106,30(6)	111,32(6)	104,42(6)	<b>1,573(1)</b>

Les angles de liaisons O—P—O dont les valeurs comprises entre 114,01(6)° et 104,42(6)° sont en accord avec celle rencontrées dans d'autres anions dihydrogèmonophosphate [37-39].

Bien que la géométrie de l'anion  $H_2PO_4^-$  s'accorde très bien avec celles trouvées dans la littérature, il n'en demeure pas moins que la déformation du tétraèdre  $H_2PO_4^-$  est certainement due aux liaisons hydrogène.

### III- 3- 2- Les cations guaninium $C_5H_6N_5O^+$

La réaction de la base guanine avec l'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) conduit à la protonation du groupement N7 de la partie imidazole. Les groupements amino (N2) et carbonyle (O6) sont situés de part et d'autre du plan moyen de la base guaninium, le premier à -0,008(1) Å, le second à 0,014(1) Å. Les cycles imidazolyle et pyrimidine font entre eux un angle de 3,68 °. Le fait a déjà été observé dans le cas des composés (II) et (III), et peut être expliqué par les liaisons hydrogène fortes entre les groupements imino N1 et amino N2 avec un anion  $H_2PO_4^-$  d'une part, et les interactions entre les groupements imino N9 et N7 avec la molécule d'eau O1W et l'anion  $H_2PO_4^-$  d'autre part. Toutes ces interactions sont au dessus du plan moyen de la base guanine ce qui l'empêche d'être plane.

Les molécules guaninium présentent un arrangement analogue à celui observé dans le composé guaninium hydrogènéphosphite bihydrate (II), elles sont réparties dans des couches parallèles à la diagonale du plan (ac), séparées de 3,6105 Å (Figure 35). Les longueurs de liaisons sont du même ordre de grandeur que leurs homologues dans les composés (I) et (II) (Tableau 18).

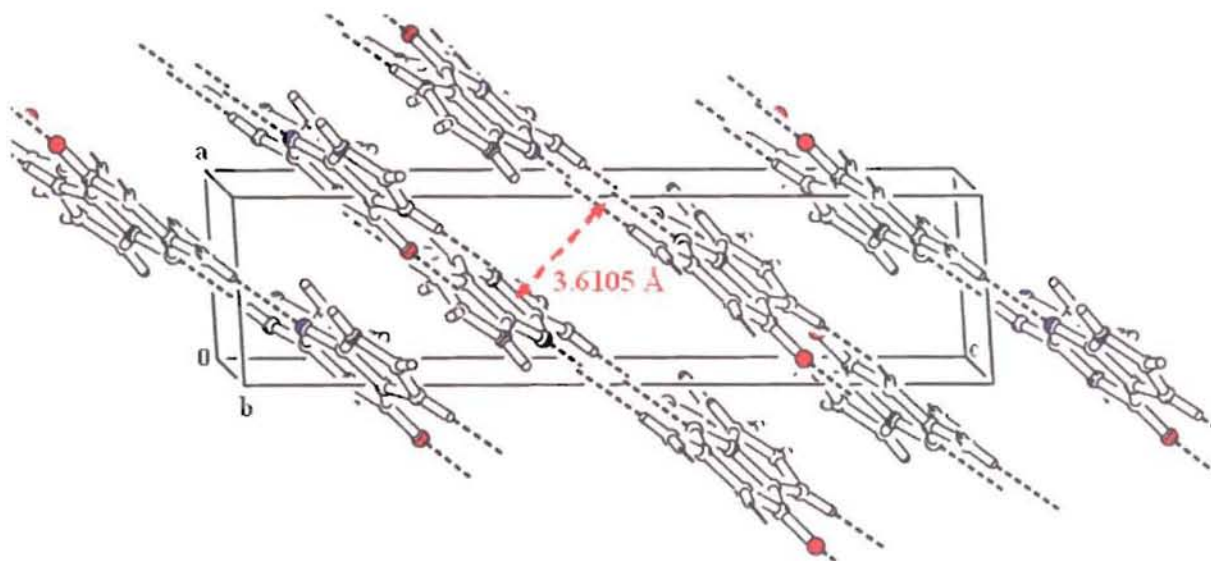


Figure 35. Les couches des cations guaninium.

### III- 3- 3- Les liaisons hydrogène

La cohésion cristalline se trouve assurée par quatre types de liaisons hydrogène : anion-anion, anion-cation cation-cation et des interactions faisant intervenir la molécule d'eau. Les distances et les angles de liaisons décrivant le réseau de liaisons hydrogène, représenté en tirets sur la figure 37, sont rassemblés dans le Tableau 19.

Les groupements  $H_2PO_4^-$  sont liés entre eux par l'intermédiaire d'une forte liaison hydrogène ( $O3...O1 = 2,5673(13) \text{ \AA}$ ) de manière à former des chaînes  $[(H_2PO_4)]_n^-$  le long de l'axe a (Figure 36).

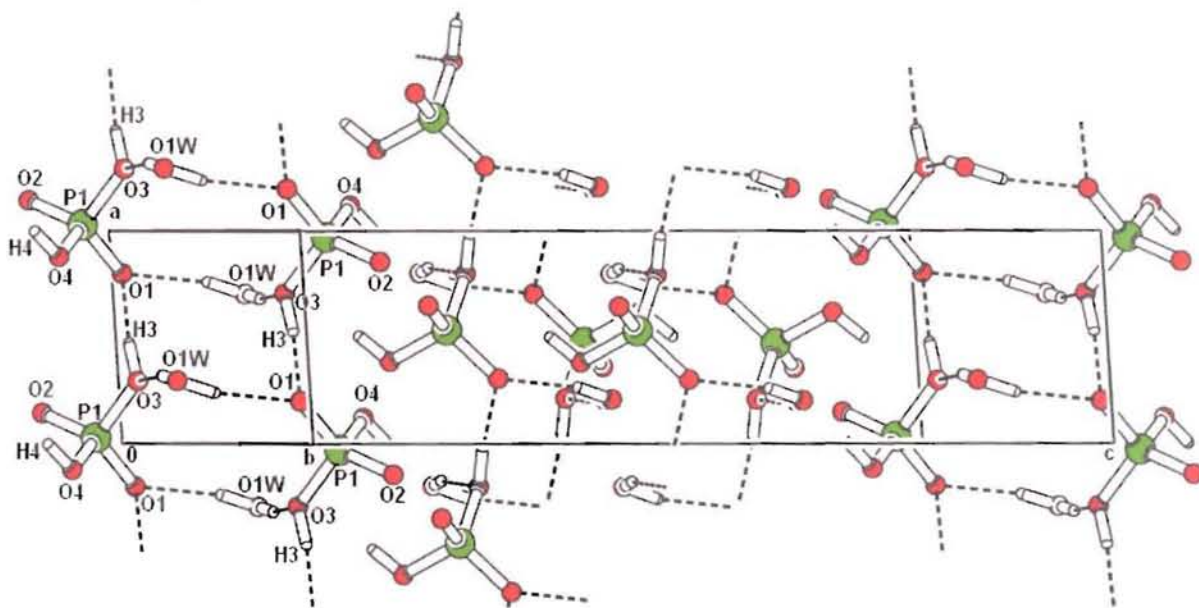


Figure 36. L'arrangement des groupements  $H_2PO_4^-$ .



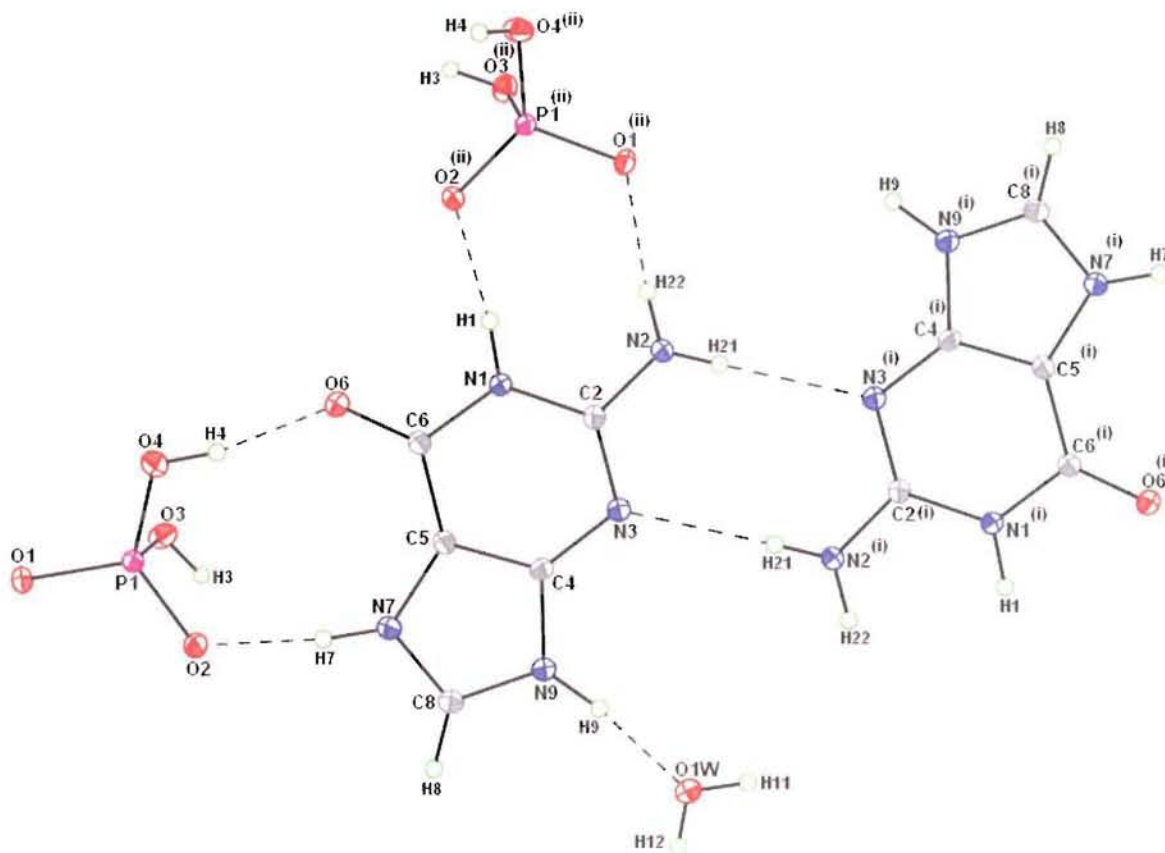
Par ailleurs, chaque anion  $H_2PO_4^-$  est d'une part donneur d'une liaison hydrogène forte au groupement carbonyle O6 de la molécule guaninium avec une distance O4...O6 de 2,592(1) Å, et d'autre part accepteur de trois liaisons hydrogène des groupements imino N7 et N1 et amino N2 avec des distances N7...O2, N1...O2 et N2...O1 de 2,651(2) Å, 2,751(2) Å et 2,838(2) Å respectivement. On constate que ce type d'arrangement est très similaire à celui rencontré dans le composé (II).

Les interactions entre les molécules guaninium constituent le troisième mode d'association moléculaire dans le cristal. Chaque molécule de guaninium est reliée à deux voisins par deux liaisons hydrogène identiques : N3...N2 = 3,016(2) Å). Ces molécules s'associent entre elles pour former des couches parallèles à la diagonale du plan (ac). Des contacts identiques sont présents également dans les structures des composés guaninium hydrogènephosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$  (II) et guaninium hydrogènephosphate bihydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$  (III).

La molécule d'eau O1W se greffe, d'une part, à une molécule guaninium par une liaison hydrogène forte du type N-H...O (N9...O1W = 2,665(2) Å) et, d'autre part, à deux groupements  $H_2PO_4^-$  appartenant à deux chaînes successives par l'intermédiaire des liaisons hydrogène du type O1W-H...O1 (O1W...O1 = 2,737(1) Å et O1W...O3 = 2,824(1) Å), assurant ainsi la cohésion entre les couches de l'édifice cristallin. Dans cette situation, le groupement  $H_2PO_4^-$  se trouve engagé, par l'intermédiaire de tous ces atomes d'oxygène, dans des liaisons hydrogène appartenant à un autre groupement  $H_2PO_4^-$ , à quatre cations organiques et deux molécules d'eau (Tableau 19).

Parmi toutes les liaisons hydrogène, six sont courtes (Tableau 19) et considérées fortes selon le critère portant sur les distances O...O, N...O et N...N inférieures ou égale à 2,75 Å [40-41]. Le domaine de variation des distances N(O)...O(N) est considérable: de 2,567(1) Å à 3,016(2) Å à cause de l'existence, dans les liaisons hydrogène, de deux types de donneurs : N(O)—H forts et N(O)—H faibles.

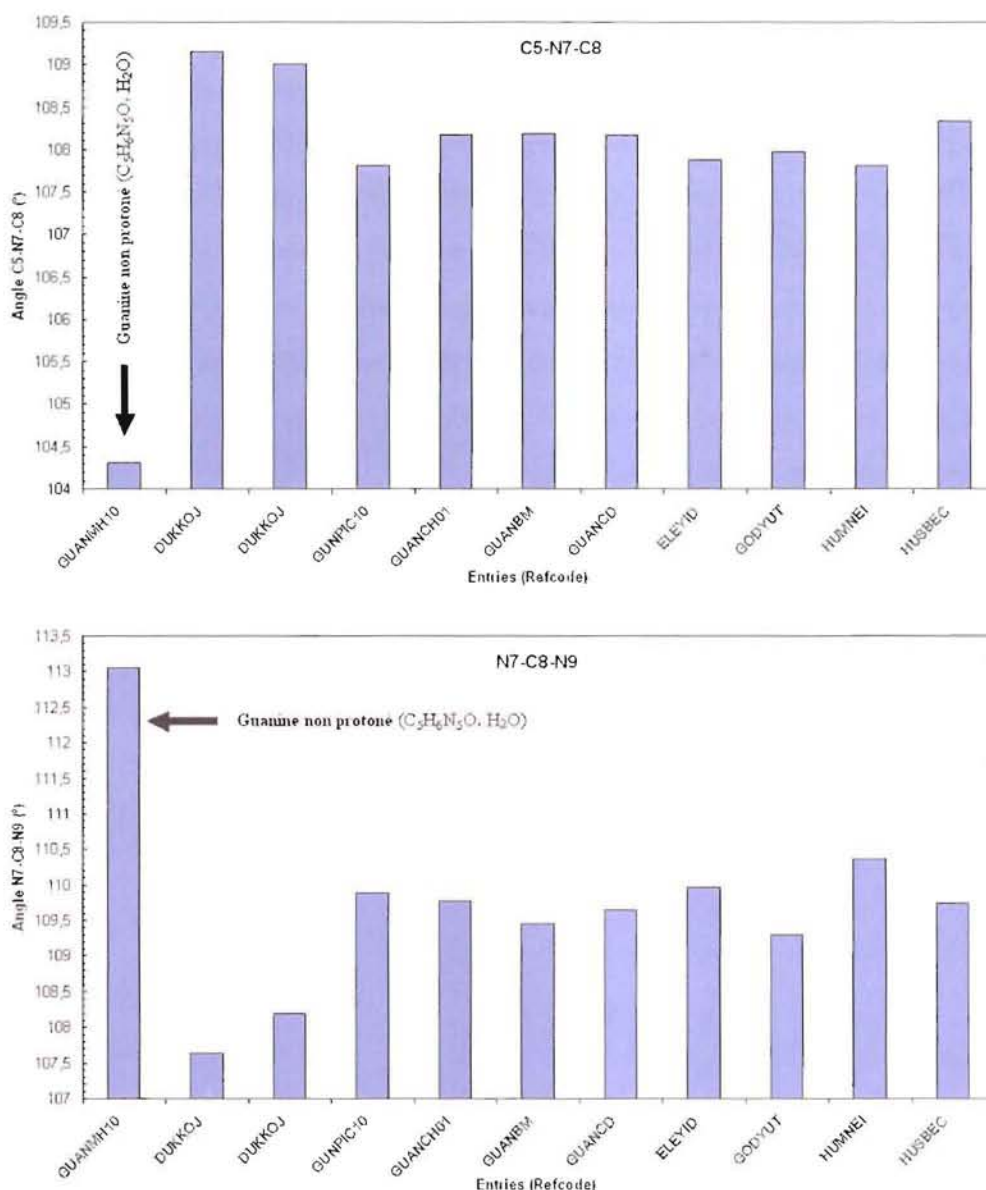
La structure contient 7 donneurs (trois OH et quatre NH) et six accepteurs (quatre O, un OW et un N). L'atome d'oxygène du groupement carbonyle O6 et la molécule d'eau O1W jouent le rôle de simple accepteur, alors que les atomes oxygène terminaux O1 et O2 du groupement  $H_2PO_4^-$  interviennent comme triple et double accepteurs respectivement. Ce fait est en accord avec la force relative des liaisons hydrogène dans lesquelles sont engagés les atomes simples ou multiples accepteurs.



**Figure 37.** Les liaisons hydrogène dans le composé guaninium dihydrogèmonophosphate monohydrate  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$ .

#### IV- Discussion.

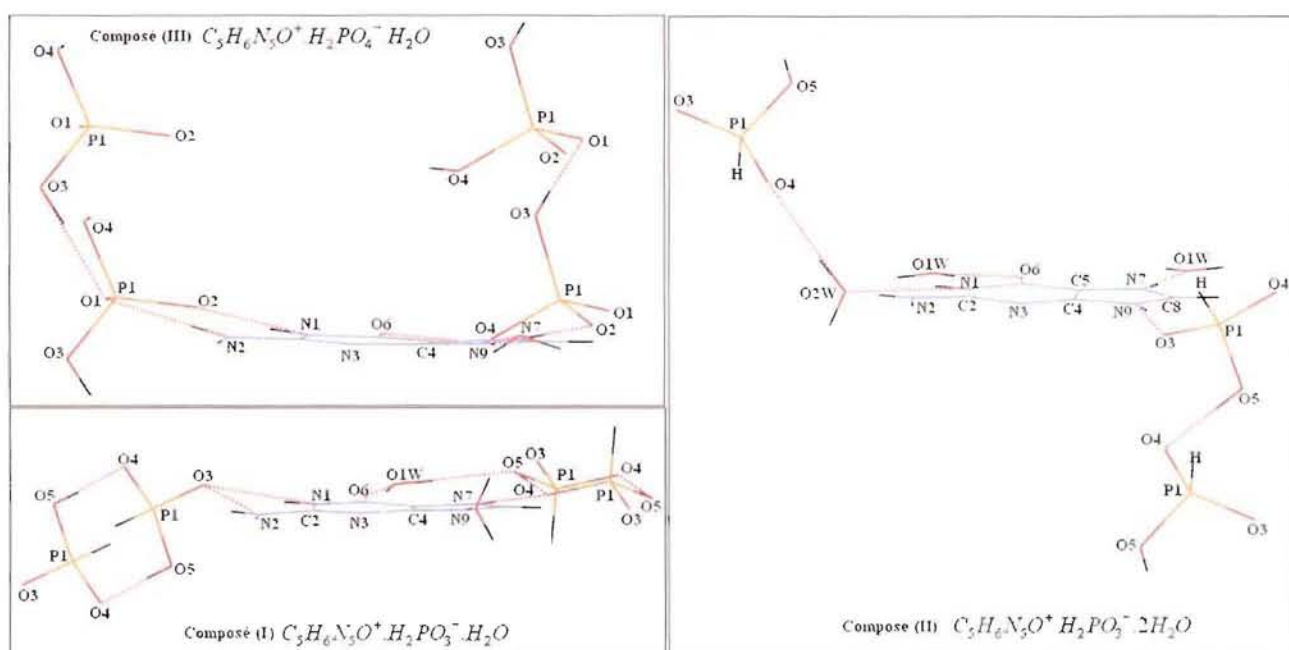
L'étude structurale des ces composés permet d'apporter quelques éléments de discussion. Les structures cristallines sont très voisines, comme le montrent les paramètres de mailles et les **figures 27, 32 et 37**. La protonation de la base guanine a eu lieu sur le site N7 dans les trois structures. L'effet de cette protonation se traduit par une augmentation de l'angle endocyclique C5-N7-C8 de  $3,23^\circ$  en passant de  $104,31(1)$  dans le cas non protoné [23] à  $107,57(12)^\circ$  dans nos composés. En conséquence de cet élargissement, l'angle N7-C8-N9 se réduit de  $2,50^\circ$ . Ces valeurs sont comparables à celles décrites précédemment dans des structures similaires répertoriées dans la base de données cristallographiques « *Cambridge Data Bank* » (Figure 38).



**Figure 38.** L'effet de la protonation du site N7 sur les angles de liaisons C5-N7-C8 et N7-C8-N9.

L'examen comparatif des longueurs de liaisons P—O et les angles O—P—O dans les groupements hydrogènephosphite  $H_2PO_3^-$  et dihydrogèmonophosphate  $H_2PO_4^-$  montre des valeurs comparables. On y observe notamment que plus la distance P—O est raccourcie plus l'angle O—P—O est ouvert. Les molécules guaninium ont des conformations analogues dans les trois composés et s'associent entre elles de la même façon. Elles forment deux liaisons hydrogène identiques établies entre l'atomes d'azote (N2) du groupement amine et l'atome d'azote (N3) du cycle pyrimidine. Ces liaisons forment des dimères  $R_2^2(8)$  caractérisées par des distances N...N et des angles N-H...N relativement faibles (**Tableau 19**). Nous observons également que les bases guaninium présentent un repliement entre les

deux hétérocycles autour de la liaison C4-C5. Les angles dièdres entre les deux hétérocycles valent respectivement dans les trois composés  $2,2^\circ$ ,  $0,35^\circ$  et  $3,68^\circ$ . Les différences entre ces repliements s'expliquent par les interactions moléculaires d'une part et par la nature de l'anion d'autre part. En effet, on observe sur la **figure 39** que, dans les composés guaninium hydrogènephosphite monohydrate (**I**) et guaninium dihydrogèmonophosphate monohydrate (**III**) les interactions par pont hydrogène entre les groupements imino (N7, N9 et N1) et amino (N2) avec les anions minéraux sont du même côté de la molécule guaninium, par contre dans le composé guaninium hydrogènephosphite bihydrate (**II**), ces interactions sont de part et d'autre du plan moyen de la base guaninium.



**Figure 39.** La position des liaisons hydrogène par rapport au plan moyen de la base guaninium dans les trois composés.

Outre les interactions interanion, nous constatons que les liaisons hydrogène les plus fortes dans les trois composés sont celles observées entre les anions et les groupements imino (N7 et N9) de la partie imidazolyle de la base guaninium (**Tableau 19**).

Les molécules d'eau participent à l'organisation structurale en couplant les couches organiques et les groupements anioniques par des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont de caractère fort ou faible selon le type d'interaction. Dans ce contexte, il est intéressant de noter que dans les trois composés les molécules d'eau sont liées par le biais d'une liaison hydrogène forte aux groupements imino (N7 ou N9) de la partie imidazolyle (**Tableau 19**).

#### IV- 1- Comparaison des structures des composés (I) et (II).

Les deux composés cristallisent dans la même classe de symétrie et admettent le même groupe spatial. La comparaison de la structure du composé guaninium hydrogènephosphate monohydrate (I), avec celle du composé guaninium hydrogènephosphate bihydrate (II) montre que ce dernier renferme les mêmes entités: un cation guaninium monoprotoné, un groupement hydrogènephosphate  $H_2PO_3^-$  et deux molécules d'eau au lieu d'une seule dans le composé (I). Les distances interatomiques et les angles de liaisons dans les deux composés sont également comparables. On note encore la similarité entre les types de liaisons hydrogène assurant la stabilité et la cohésion des deux structures.

Malgré cette similitude, les deux composés présentent une importante différence, l'une au niveau de l'arrangement des groupements hydrogènephosphate, l'autre au niveau de l'arrangement des cations guaninium. Dans le composé (I), les groupements  $H_2PO_3^-$  forment entre eux une liaison hydrogène centrosymétrique forte de type  $R_2^2(8)$  donnant lieu à la formation de dimères  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$ , tandis que dans le composé (II), ils génèrent par l'intermédiaire d'une forte interaction de type (O-H...O) des chaînes  $[(H_2PO_3)]_n^-$ . Dans le composé (I), les bases guaninium forment des couches perpendiculaires. Cependant, dans le composé (II), elles s'empilent en feuillets parallèles avec une distance interplanaire de 3,213 Å. La différence essentielle entre la structure du composé (I) et celle du composé (II) provient de la position de l'anion  $H_2PO_3^-$ . En effet, dans le composé (I) l'interaction entre la partie imidazole et l'anion  $H_2PO_3^-$  est caractérisée par une liaison hydrogène forte entre le site N7 et l'atome d'oxygène O4 du groupement  $H_2PO_3^-$  (N7...O4 = 2,6978(2) Å), par contre, dans la structure de (II), le groupement  $H_2PO_3^-$  forme une liaisons hydrogène forte avec le site

N9 (N9...O3 = 2,721(2) Å). Cette conformation ne se retrouve dans aucune des molécules de guanine étudiées jusqu'au présent, et semble donc être exceptionnelle et pourrait être reliée à l'activité de la base guanine. L'explication de l'origine de cette interaction repose sur la compétition entre deux facteurs:

- L'un d'origine moléculaire, consécutif à la présence simultanée dans la molécule de deux formes tautomériques N7-H et N9-H. La molécule de guanine est donc le siège d'une forte interaction dipolaire ainsi que d'une importante délocalisation électronique en raison de la présence sur l'atome d'azote N7 d'un doublet libre se conjuguant avec les électrons mobiles du cycle imidazole.
- L'autre d'origine intermoléculaire, dû essentiellement à l'existence d'un réseau de fortes liaisons hydrogène.

#### V- Affinement des atomes d'hydrogène

Les résultats de l'affinement structural à partir des données de diffraction de rayons X de tous les composés étudiés dans ce chapitre, indiquent que les positions affinées des atomes d'hydrogène conduisent à des distances O—H et N—H comprises entre 0,74(3) Å et 1,11(3) Å (**Tableaux 5, 11, 15 et 19**) soit des valeurs moyennes  $\langle \text{O-H} \rangle = 0,86$  Å et  $\langle \text{N-H} \rangle = 0,897$  Å. Etant donné que les rayons X nous informent sur le centre de gravité du nuage électronique et que pour les atomes d'hydrogène celui-ci est polarisé vis-à-vis de l'atome porteur (C, N, O ou P), il n'est pas étonnant de trouver des distances plus courtes que celles déterminées à partir de la diffraction des neutrons qui en moyenne valent respectivement 1,074(1), 1,029(3), 1,022(9) et 1,404(10) Å pour les distances C—H, N—H, O—H et P—H. Les positions des atomes d'hydrogène sont donc biaisées dans le cas présent par la déformation de la densité électronique dans la liaison X—H, ayant pour conséquence de sous-estimer les distances réelles X—H.

Pour tenir compte des écarts dus à l'imprécision de localisation des atomes d'hydrogène, nous proposons une nouvelle méthode d'affinement des atomes d'hydrogène. Cette approche est basée sur l'utilisation des dipôles qui consistent à conserver l'orientation de la liaison X—H (X étant l'atome porteur) et à déplacer l'atome d'hydrogène sur cette droite pour le positionner à la distance neutrons. Dans le cadre de l'étude des interactions par pont hydrogène, cette méthode permet une meilleure précision et une amélioration significative du modèle comme l'indiquent les valeurs consignées dans le **tableau 20**.

**Tableau 20.** Les résultats des affinements des atomes d'hydrogène.

**1- m-CPADP**  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$

Liaisons	Affinement IAM (Å)	Affinement Dipolaire (Å)	Distance Neutrons (Å)	Uiso (H) IAM (Å)	Uiso (H) Dipolaire(Å <sup>2</sup> )
O5—H11	0,86(3)	0,96(3)	1,022(9)	0,044(5)	0,057(5)
O6—H12	0,85(3)	0,97(3)	1,022(9)	0,044(5)	0,048(5)
O1—H1	0,82(2)	0,96(2)	1,025(9)	0,043(5)	0,045(5)
N1—H8	0,92(2)	0,99(2)	1,068(8)	0,028(4)	0,028(4)
N1—H9	0,92(3)	0,97(3)	1,035(8)	0,030(4)	0,033(4)
N1—H10	0,91(2)	0,98(2)	1,071(8)	0,022(3)	0,019(3)
C3—H3	0,97(2)	1,02(2)	1,083(8)	0,018(3)	0,018(3)
C5—H5	1,04(2)	1,08(2)	1,078(9)	0,020(3)	0,020(3)
C6—H6	0,99(2)	1,05(2)	1,090(9)	0,023(4)	0,022(3)
C7—H7	0,96(2)	1,04(2)	1,092(8)	0,019(3)	0,018(3)

**2- m-CPAAP**  $NH_3C_6H_4COOH^+ \cdot H_2PO_3^-$

Liaisons	Affinement IAM (Å)	Affinement Dipolaire (Å)	Distance Neutrons (Å <sup>2</sup> )	Uiso (H) IAM (Å)	Uiso (H) Dipolaire(Å <sup>2</sup> )
P1—H11	1,32(2)	1,39(2)	1,404(10)	0,028(3)	0,028(3)
O5—H12	1,04(3)	1,07(3)	1,022(9)	0,056(5)	0,057(5)
O1—H1	0,91(3)	0,99(3)	1,025(9)	0,043(4)	0,040(4)
N1—H8	0,92(2)	0,98(2)	1,068(8)	0,029(3)	0,031(3)
N1—H9	0,91(2)	0,95(2)	1,035(8)	0,032(4)	0,037(4)
N1—H10	0,89(2)	1,00(2)	1,071(8)	0,023(3)	0,027(3)
C3—H3	0,96(2)	1,02(2)	1,083(8)	0,024(3)	0,027(3)
C5—H5	0,98(2)	1,04(2)	1,078(9)	0,023(3)	0,026(3)
C6—H6	0,95(2)	1,02(2)	1,090(9)	0,019(3)	0,020(3)
C7—H7	0,98(2)	1,04(2)	1,092(8)	0,018(3)	0,019(3)

**3-  $NH_3C_3H_6COOH^+ \cdot H_2PO_4^-$**

Liaisons	Affinement IAM (Å)	Affinement Dipolaire (Å)	Distance Neutrons (Å)	Uiso (H) IAM (Å)	Uiso (H) Dipolaire(Å <sup>2</sup> )
O5—H11	0,88(2)	1,01(2)	1,022(9)	0,031(5)	0,025(5)
O6—H12	0,86(3)	0,96(3)	1,022(9)	0,042(6)	0,048(7)
O1—H1	1,12(3)	1,13(3)	1,094(13)	0,068(8)	0,077(9)
C2—H2	0,97(2)	1,08(2)	1,079(15)	0,028(5)	0,021(5)
N1—H8	0,93(2)	0,99(2)	1,029(3)	0,016(4)	0,016(4)
N1—H9	0,99(2)	1,01(2)	1,029(3)	0,023(5)	0,026(5)
N1—H10	0,97(2)	0,96(3)	1,029(3)	0,029(5)	0,027(5)
C3—H3	0,98(2)	1,04(2)	1,074(1)	0,020(4)	0,023(5)
C3—H4	0,94(2)	1,07(2)	1,074(1)	0,016(4)	0,019(4)
C4—H5	0,96(2)	1,04(2)	1,068(3)	0,029(5)	0,028(5)
C4—H6	1,02(3)	1,12(3)	1,068(3)	0,037(6)	0,031(5)
C4—H7	1,01(2)	1,06(2)	1,068(3)	0,032(5)	0,035(6)

4-  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$

Liaisons	Affinement IAM (Å)	Affinement Dipolaire (Å)	Distance Neutrons (Å)	Uiso (H) IAM (Å)	Uiso (H) Dipolaire(Å <sup>2</sup> )
P1—H	1,28(2)	1,40(2)	1,404(10)	0,006(3)	0,012(3)
O5—H5	0,89(3)	1,02(3)	1,022(9)	0,041(5)	0,047(6)
N1—H1	0,89(2)	0,97(2)	1,029(5)	0,023(4)	0,033(5)
N2—H21	0,90(3)	1,01(3)	1,018(3)	0,020(4)	0,030(4)
N2—H22	0,92(2)	1,04(2)	1,018(3)	0,023(4)	0,033(5)
N7—H7	0,92(2)	1,06(2)	1,029(5)	0,028(4)	0,036(5)
C8—H8	0,97(2)	1,08(2)	1,080(3)	0,0000(27)	0,006(3)
N9—H9	1,00(3)	1,06(3)	1,029(5)	0,029(5)	0,031(5)
O1W—H11	0,80(3)	0,96(3)	0,957(4)	0,026(4)	0,047(6)
O1W—H12	0,88(3)	1,04(3)	0,957(4)	0,038(5)	0,053(6)

5-  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$

Liaisons	Affinement IAM (Å)	Affinement Dipolaire (Å)	Distance Neutrons (Å)	Uiso (H) IAM (Å)	Uiso (H) Dipolaire(Å <sup>2</sup> )
P1—H	1,26(1)	1,38(1)	1,404(10)	0,027(2)	0,029(3)
O5—H5	0,91(2)	1,01(2)	1,022(9)	0,055(4)	0,064(4)
N1—H1	0,88(2)	0,99(2)	1,029(5)	0,030(3)	0,040(3)
N2—H21	0,88(2)	1,01(2)	1,018(3)	0,035(3)	0,042(3)
N2—H22	0,87(2)	0,97(2)	1,018(3)	0,027(2)	0,034(3)
N7—H7	0,91(1)	1,02(2)	1,029(5)	0,031(3)	0,035(3)
C8—H8	0,91(1)	1,01(1)	1,080(3)	0,025(2)	0,026(2)
N9—H9	0,91(2)	0,98(2)	1,029(5)	0,028(3)	0,031(3)
O1W—H11	0,81(2)	0,92(2)	0,957(4)	0,040(3)	0,043(3)
O1W—H12	0,88(2)	1,03(2)	0,957(4)	0,045(3)	0,056(4)
O2W—H23	0,85(3)	0,96(3)	0,957(4)	0,060(4)	0,073(5)
O2W—H24	0,84(2)	0,96(2)	0,957(4)	0,043(3)	0,048(4)

6-  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$

Liaisons	Affinement IAM (Å)	Affinement Dipolaire (Å)	Distance Neutrons (Å)	Uiso (H) IAM (Å)	Uiso (H) Dipolaire(Å <sup>2</sup> )
O3—H3	0,78(3)	0,94(3)	1,022(9)	0,058(7)	0,060(7)
O4—H4	0,82(3)	0,97(3)	1,022(9)	0,042(6)	0,054(6)
N1—H1	1,02(3)	1,10(2)	1,029(5)	0,042(6)	0,047(6)
N2—H21	0,91(3)	0,95(3)	1,018(3)	0,010(5)	0,0042(46)
N2—H22	0,86(2)	1,03(2)	1,018(3)	0,021(4)	0,030(5)
N7—H7	0,99(3)	0,93(3)	1,029(5)	0,043(6)	0,046(6)
C8—H8	1,01(2)	1,10(2)	1,080(3)	0,011(4)	0,022(4)
N9—H9	0,89(3)	0,95(3)	1,029(5)	0,044(6)	0,041(5)
O1W—H11	0,77(3)	0,86(3)	0,957(4)	0,052(7)	0,055(7)
O1W—H12	0,78(3)	0,92(3)	0,957(4)	0,029(5)	0,041(6)



## VI- Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie les structures cristallines de trois nouveaux composés hybrides à bases de guanine  $[(C_5H_6N_5O^+.H_2PO_3^-.H_2O)$  (I),  $(C_5H_6N_5O^+.H_2PO_4^-.H_2O)$  (II) et  $(C_5H_6N_5O^+.H_2PO_4^-.H_2O)$  (III). L'affinement structural a été effectué à partir de données de diffraction des RX sur monocristaux et à basse température (100 K). Les trois composés cristallisent dans la classe de symétrie 2/m du système monoclinique. Le composé (I) et (II) admettent le groupe spatial  $P2_1/c$  quant au composé (III), il cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Les trois structures cristallines sont très voisines et peuvent être décrites par un arrangement des couches cationiques formées par les matrices organiques Guaninium  $(C_5H_6N_5O)^+$  en alternance avec des entités anioniques des groupements phosphite  $(H_2PO_3)^-$  ou phosphate  $(H_2PO_4)^-$ . Un réseau de liaisons hydrogène assure la cohésion de l'édifice cristallin et la jonction des différentes entités cristallines.

La protonation de la base guanine a eu lieu sur le site N7 dans les trois composés. Les molécules guaninium ont des conformations analogues dans les trois structures et s'associent entre elles de la même façon, avec la formation des dimères  $R_2^2(8)$  caractérisées par des distances N...N relativement faibles. Quant aux groupements minéraux  $(H_2PO_3)^-$  (ou  $(H_2PO_4)^-$ ) ils forment des dimères  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$  dans le composé (I) et des chaînes  $[(H_2PO_3)]_n^-$  (ou  $[(H_2PO_4)]_n^-$ ) dans les composés (II) et (III) respectivement.

Cette étude a permis également de mettre en évidence et pour la première fois l'interaction directe entre les anions  $(H_2PO_3)^-$  (ou  $(H_2PO_4)^-$ ) et le site N7 du cycle imidazolyle. L'origine de ces interactions pourrait être expliquée par l'existence de deux formes tautomériques (N7-H) et (N9-H) dans la base guanine.

Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, nous envisageons d'effectuer des mesures de diffractions neutroniques en utilisant des anions deutéré.

## VII- Références bibliographie

- [1] Watson, J. D. & Crick, F. H. C. (1953). *Nature* (London). **171**, 737-738.
- [2] Kenner, G. W. & Reese, C. B. & Todd, A. R. (1955). *J. Chem. Soc.*, 855.
- [3] Kokko, J. P. & Mandell, L. & Goldstein, J. H. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1042.
- [4] Katritzky, A. R. & Waring, A. J. (1963). *J. Chem. Soc.*, 3046.
- [5] Miles, H. T. & Howard, F. B. & Frazier, J. (1963). *Science*, **142**, 1458.
- [6] Becker, E. D. & Miles, H. T. & Bradley, R. B. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5575.
- [7] Brown, D. M. & M. Hewlins, J. E. (1968). *J. Chem. Soc.*, 2050.
- [8] Wolfenden, R. V. (1969). *J. Mol. Biol.* **40**, 307.
- [9] Schweizer, M. P. & Hollis, D. P. (1969). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **158**, 256.
- [10] Lee, G. C. Y. & Prestegard, J. H. & Chan, S. I. (1971). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **43**, 435.
- [11] Lee, G. C. Y. & Prestegard, J. H. & Chan, S. I. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 951.
- [12] Lee, G. C. Y. & Chan, S. I. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3218.
- [13] Kwiatkowski, J. S. & Pullman, B. (1975). *Adv. Het. Chem.* **18**, 199.
- [14] Topal, M. D. & Fresco, J. R. (1976). *Nature*. **260**, 285.
- [15] Colominas, C. & Luque, F. J. & Orozco, M. (1996). *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6811.
- [16] Barsky, D. & Colvin, M. E. (2000). *J. Phys. Chem. A.* **104**, 8570.
- [17] Yun, H. J. & William, A. G. & Katherine, T. N. & Lawrence, C. S. & Sungu, H. & Doo, S. C. (2003). *J. Phys. Chem. B.* **107**, 344.
- [18] Cohen, B., Hare, P. M. & Kohler, B. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13594-13601.
- [19] Slósarek, G. Kozak, M. Gierszewski, J. and Pietraszko, A. (2005). *Acta Cryst.* **B62**, 102-108.
- [20] Broomhead, J. M. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 92-99.
- [21] Maixner, J. & Zachova, J. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 2474-2476.
- [22] Iball, J. & Wilson, H. R. (1963). *Proc. R. Soc. London.* **288**, 418-429.
- [23] Thewalt, U. & Bugg, C. E. & Marsh, R. E. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2358-2363.
- [24] MacIntyre, W. M., Singh, P. & Werkema, M. S. (1965). *Biophys. J.* **5**, 697.
- [25] Sletten, J. einar Sletten, E. & Jensen, H. L. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1692-1698.
- [26] Bugg, C. E. & Thewalt, U. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 121-127.
- [27] Low, J. N. & Tollin, P. & Young, D. W. (1986). *Acta Cryst.*, **C42**, 1045-1047.
- [28] Taylor, R. & Kennard, O. (1982). *J. Mol. Struct.* **78**, 1-28.

- [29] Wei, C. H. (1977). *Cryst. Struct. Commun.* **6**, 525.
- [30] Dubravka, M. C. & Kresimir, S. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 467–469.
- [31] Bouchouit, K., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bendheif, L., & Merazig, H. (2003). *Acta Cryst.* **E58**, o1397–o1399.
- [32] Cherouana, A., Benali-Cherif, N. & Bendjeddou, L. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o180–o182.
- [33] DeTitta, G. T. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 75-79.
- [34] Sheldrick, G. M. (1990). SHELXS. *Acta Cryst.* **A46**,467-473.
- [35] Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565–566.
- [36] Ducruix, A. & Pascard-Billy, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2250-2256.
- [37] Boukhris, A. & Lecomte, C. & Wyncke, B. & Brehat, F. & Thalal, A. (1994). *J. Phys. Condens. Matter.*, **6**, 2475–2490.
- [38] Benali-Cherif, N. Bendheif, L. Merazig, H. Bouchouit, K and Cherouana, A. (2001). *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **178**, 1-11.
- [39] Benali-Cherif, N. Bendheif, L. Bouchouit, K. Cherouana, A. Bendjeddou. L. & Merazig, H.(2004). *Ann. Chim. Sci. Mat.* **292**, 11–24.
- [40] Brown, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24-31.
- [41] Blessing, R. H. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 613-621.

## CHAPITRE IV

Transition de phase de m-CPAMP

## I- Mise en évidence cristallographique de la transition de phase.

Deux études cristallographiques, par diffraction des RX sur monocristaux du m-CPAMP à 293 K et 100 K, nous ont permis de supposer l'existence d'un changement structural lorsque la température décroît. Ce changement est caractérisé par une variation des paramètres de maille comme l'indique le **tableau 1**. Ce changement induit par la variation de la température permet de postuler l'existence probable de transition structurale. Une étude structurale en fonction de la température s'avère donc indispensable pour confirmer cette hypothèse.

**Tableau 1.** Paramètres de maille du composé m-CPAMP 100(2) K et à 293(2) K.

Paramètres	100(2) K	293(2) K	$\left(\frac{\Delta X}{X}\right) \%$
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	
a (Å)	12,1405(7)	13,036(3)	-6,87
b(Å)	12,4273(9)	11,538(2)	7,7
c(Å)	6,3851(4)	6,6366(13)	-3,8
$\beta(^{\circ})$	100,122(5)	104,73(3)	-4,4
V(Å <sup>3</sup> )	948,35(11)	965,4(3)	-1,77

Le présent chapitre est donc consacré à l'étude de la transition de phase de m-CPAMP. La première partie consiste à étudier les variations de symétrie et du réseau cristallin en fonction de la température. Nous présentons dans un premier temps la variation des paramètres de maille lors de la variation de la température de 100 à 345 K. Les résultats seront comparés par la suite avec ceux des mesures calorimétriques par DSC.

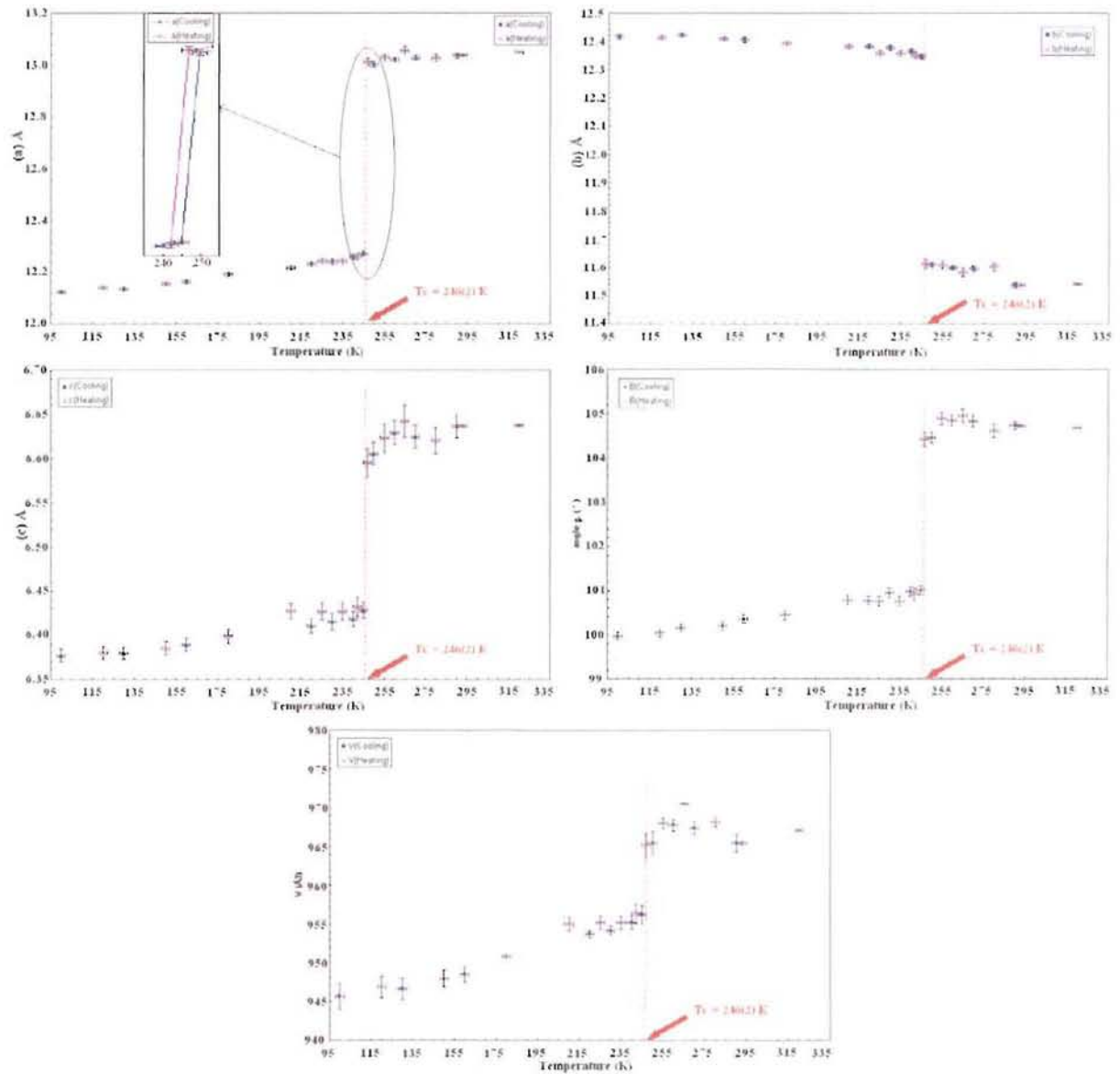
La deuxième partie est consacrée à la description des variations en fonction de la température à l'échelle moléculaire. Nous allons tout d'abord présenter les mesures de diffraction de rayons X et de diffraction de neutrons effectuées pour l'étude précise des deux phases cristallines. Puis, après avoir décrit la structure cristalline de m-CPAMP, nous discuterons les résultats en comparant les structures des deux phases. Dans un deuxième temps nous présentons les variations en fonction de la température des longueurs et des angles de liaisons ainsi que les interactions moléculaires. Nous terminerons cette étude par une analyse approfondie des vibrations thermiques.

La réalisation des mesures précises en fonction de la température nécessite un étalonnage précis de la température. Pour calibrer la température, nous avons utilisé un thermocouple composé de deux fils nus de Chromel-Alumel. Ce thermocouple est ensuite déposé à la position du cristal à une distance de 4 mm du cryostat. Une fois l'étalonnage effectué, la température réelle au niveau du thermocouple ne s'éloigne pas plus de  $\pm 2$  K de celle indiquée par le dispositif d'affichage.

### **I-1- Evolution des paramètres de maille et phénomène d'hystérésis.**

Le suivi des paramètres de maille pour le composé m-CPAMP a été déterminé à partir de 15 images de diffraction collectées en  $\omega$ -scan avec le même cristal en montée et en descente en température (**Figure 1**). Chaque image correspond à un pas d'oscillation de  $1^\circ$  et 10 secondes d'exposition avec différentes valeurs de l'angle  $\varphi$  (0, 90 et  $180^\circ$ ). Nous avons fixé l'angle  $\kappa$  à  $60^\circ$  et aussi la distance cristal-détecteur à 45 mm. La montée (100-320 K) et la descente (320-100 K) en température ont été effectuées avec une vitesse de 15 minutes pour éviter un changement brusque de température qui dans certains cas peut conduire à la cassure du monocristal lors de la transition.

Afin de déterminer avec précision la température de la transition, les paramètres de maille ont été déterminés tous les 10 ou 20 K entre 100 et 210 K et entre 280 et 320 K. Ce pas a été réduit à 5 K pour les températures allant de 210 à 240 K et de 250 à 270 K. Autour de la température critique de la transition le pas a été réduit à 3 K. La figure suivante montre l'évolution de ces paramètres en fonction de la température.



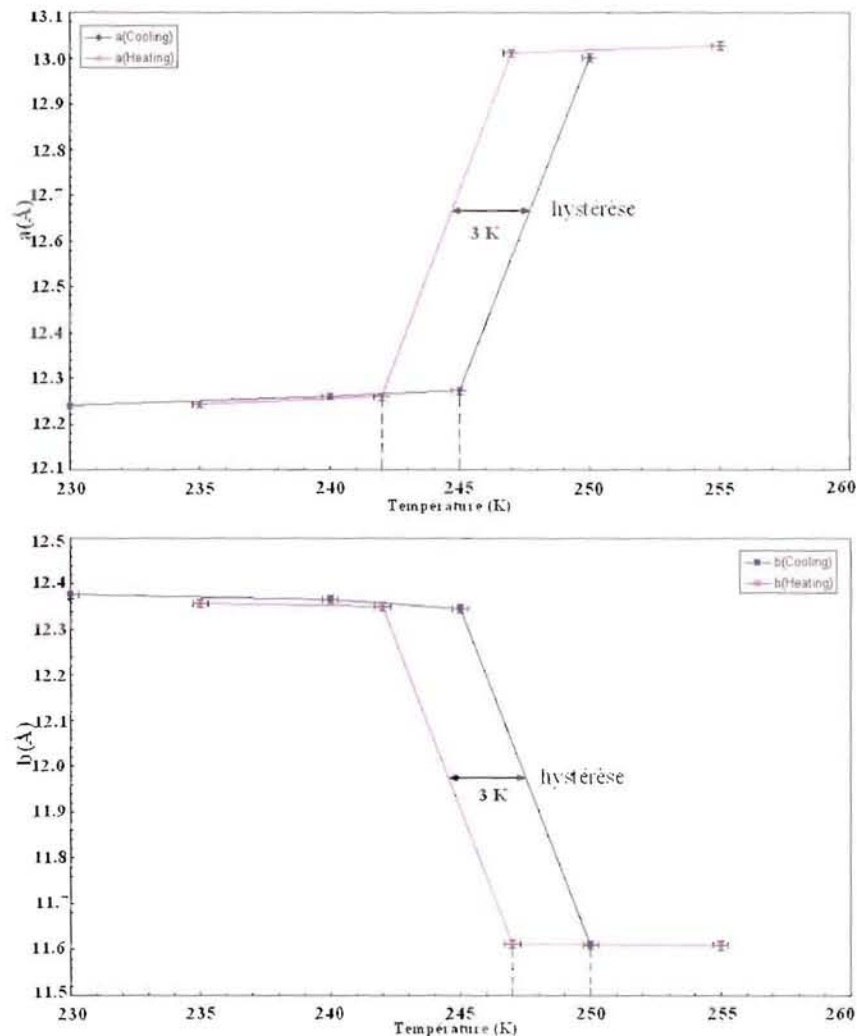
**Figure 1.** Évolution des paramètres de maille de **m-CPAMP** en fonction de la température.

Comme le montre la **figure 1**, nous observons à  $T_c = 246(2) \text{ K}$  une brusque variation des paramètres de maille de part et d'autre avec une hystérésis de 3,6 K. Ces observations sont caractéristiques d'une transition de phase de premier ordre.

Lorsque la température décroît de 320 K vers 100 K nous observons une contraction des paramètres **a** et **c** et de l'angle  $\beta$  et une dilatation du paramètre **b**. La variation des paramètres de maille est caractérisée par une transition abrupte autour de 246(2) K. Il est remarquable de noter la contraction significative du paramètre **a** de  $\frac{\Delta a}{a} = -6,87\%$  ainsi que

la dilation importante du paramètre **b** de  $\frac{\Delta b}{b} = 7,7\%$  par rapport au paramètre **c** dont la contraction est de  $\frac{\Delta c}{c} = -3,8\%$ . D'autre part nous avons observé une diminution importante de l'angle  $\beta$  de  $104,73(3)^\circ$  à  $100,122(5)^\circ$  soit  $\frac{\Delta\beta}{\beta} = -4,4\%$ . Quant au volume de la maille une variation moindre (de  $-1,77\%$ ) a été observée, puisque les paramètres **a** et **b** varient en sens inverse; l'étude de la variation du seul volume n'est donc pas suffisante pour mettre en évidence une transition de phase.

La **figure 2** montre l'hystérésis de 3,6 K déterminé à partir des mesures en montée et en descente en température. La détermination d'un tel phénomène montre la précision des mesures que nous avons effectuées au laboratoire.



**Figure 2.** Hystérésis de 3,6 K observée à partir des variations des paramètres **a** et **b** en fonction de la température.



## I-2- Les coefficients de dilatation/contraction thermique.

À partir des courbes ci-dessus des paramètres **a**, **b** et **c** nous avons déterminé à 100 K et à 293 K respectivement les coefficients de dilatation/contraction thermique  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  et  $\alpha_c$ .

Ces coefficients sont calculés par la relation :

$$\alpha_l = \frac{1}{l_{293}} \mu_l$$

où  $\alpha_l$  représente le coefficient de dilatation/contraction thermique dans la direction  $l$ , et

$\mu_l = \left( \frac{\delta l}{\delta T} \right)$  représente la pente de la courbe de la variation du paramètre  $l$  en fonction de la

température calculée par la relation [1] :

$$l = \mu_l.T + l_0$$

Où  $l_0$  est le paramètre de maille au zéro absolu (0 K) obtenus par extrapolation des droites des paramètres  $l$ . Les calculs nous ont conduits aux valeurs regroupées dans le **Tableau 2**.

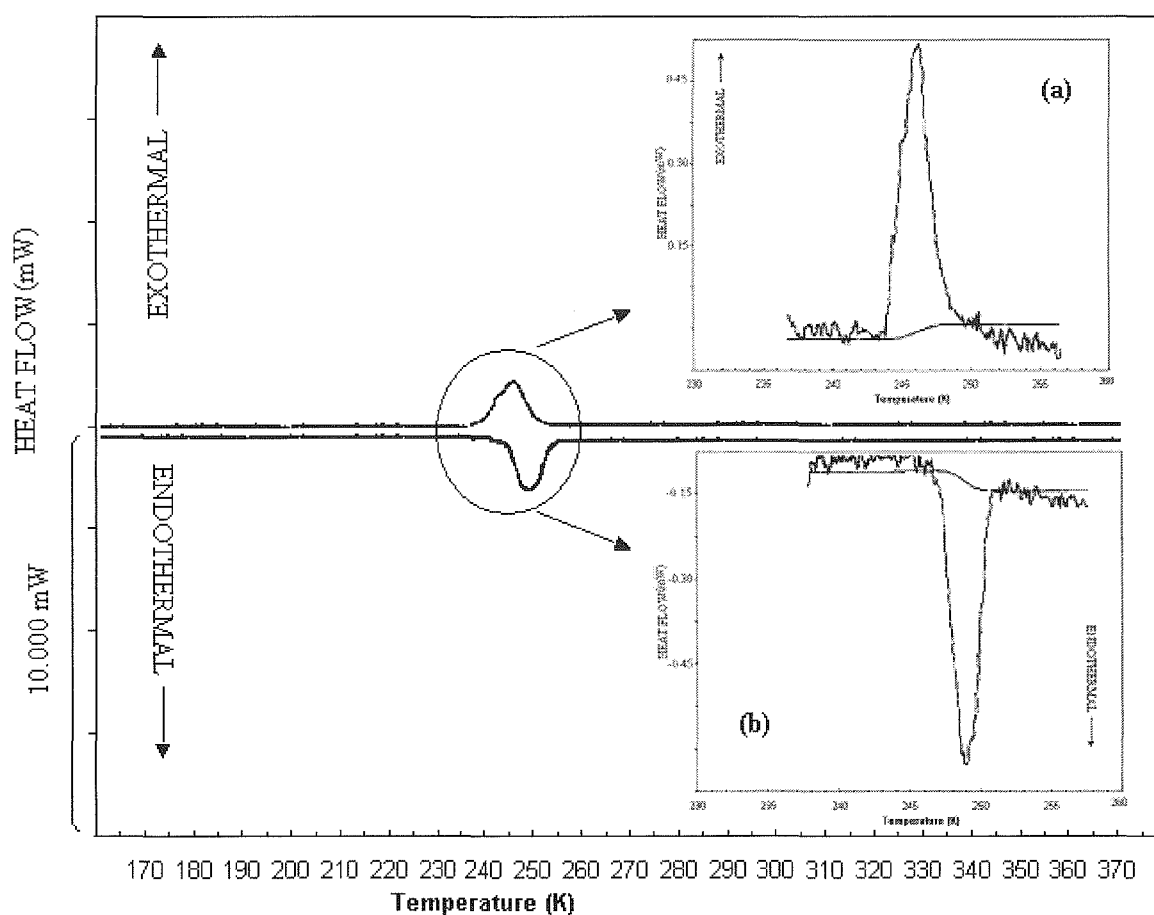
**Tableau 2.** Les coefficients de dilatation/contraction thermique principales dans les deux phases PBT et PHT.

Paramètres	coefficient	100(2) K	293(2) K
<b>a</b>	<b>a<sub>0</sub></b> (Å)	12,01	12,957
	$\mu_a$ ( $10^{-4}$ ) (Å. K <sup>-1</sup> )	10	3
	$\alpha_a$ ( $10^{-5}$ ) (K <sup>-1</sup> )	7,67	2,30
<b>b</b>	<b>b<sub>0</sub></b> (Å)	12,48	11,979
	$\mu_b$ ( $10^{-4}$ ) (Å. K <sup>-1</sup> )	-5	-15
	$\alpha_b$ ( $10^{-5}$ ) (K <sup>-1</sup> )	-4,33	-13
<b>c</b>	<b>c<sub>0</sub></b> (Å)	6,33	6,51
	$\mu_c$ ( $10^{-4}$ ) (Å. K <sup>-1</sup> )	4	4
	$\alpha_c$ ( $10^{-5}$ ) (K <sup>-1</sup> )	6,03	6,03

Ces valeurs montrent clairement que le cristal se comporte différemment en fonction de la température dans les deux phases. En effet, selon la direction **a** le cristal se contracte trois fois plus vite à basse température comme l'indique la diminution du coefficient  $\alpha_a$  de  $7,67 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  à  $2,30 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  lorsque la température augmente de 100 K à 293 K. Inversement, suivant l'axe **b**, le coefficient de dilatation  $\alpha_b$  augmente d'un facteur 3 en passant de  $4,33 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  dans la phase BT à  $13 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  dans la phase HT. Dans la direction **c** aucun changement n'est observé et le coefficient  $\alpha_c$  est le même ( $6,03 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) dans les deux phases.

### I- 3- Comparaison avec les mesures calorimétriques.

La transition a ensuite été analysée par l'analyse enthalpique différentielle (ou DSC: differential Scanning Calorimetry, (**Figure 3**). Quand nous commençons à chauffer m-CPAMP de 173K à 370 K ( $m=30,4$  mg), les cristaux absorbent une quantité de chaleur. Ce gain d'énergie ( $310,58 \text{ cal. mol}^{-1}$ ) apparaît sous la forme d'un grand creux endothermique à la température de la transition de phase  $T_c = 246(2)$  K sur la courbe DSC (**Figure 3**). Quand l'échantillon dans sa nouvelle phase subit un refroidissement vers les températures basses (de 370 vers 170K), le matériau expulse de la chaleur à  $249,6(2)$  K, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer ( $321,55 \text{ cal.mol}^{-1}$ ). Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe DSC (**figure 3**) sous forme d'un pic exothermique. Ces grandeurs révèlent l'accord parfait avec les résultats des mesures cristallographiques tant pour la température de transition que pour l'hystérésis.



**Figure 3.** La courbe DSC du m-CPAMP.

## **II- Effet de la transition sur les distances inter et intramoléculaires.**

Cette partie est consacrée à l'étude des variations inter et intramoléculaires lors de la variation de la température. Après avoir décrit les deux expériences de diffraction X et neutrons, nous discuterons les résultats des deux techniques utilisées. Puis, nous comparerons les deux structures basse et haute température. Nous discuterons ensuite les changements structuraux qui se produisent lors de la variation de la température de 100 K à 345 K.

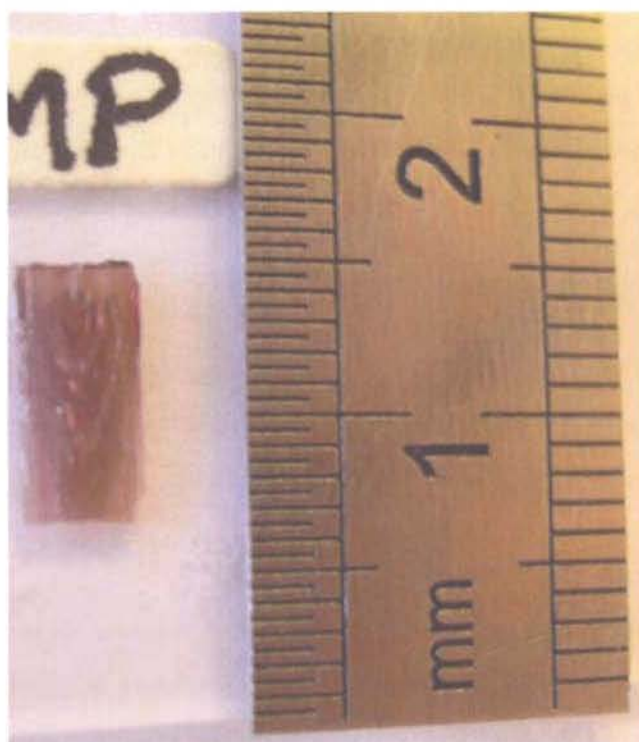
### **II- 1- Mesures des données de diffraction des rayons X.**

Un cristal de dimension 0,4 x 0,4 x 0,2 mm<sup>3</sup> a été utilisé pour les études structurales à 100 K et à l'ambiante (293 K). Les intensités des réflexions de Bragg ont été mesurées aux rayons X, avec la radiation K<sub>α</sub> du molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), sur un diffractomètre automatique à quatre cercles de type Xcalibur-Sapphire2 équipé d'un dispositif cryogénique à jet d'azote gazeux de la compagnie Oxford Cryosystems. Le détecteur est placé à une distance de 45 mm du cristal. Le balayage des pics de Bragg a été effectué par rotation de l'angle  $\omega$  du cristal de 1° avec 8 valeurs différentes de l'angle  $\varphi$  afin d'assurer une bonne complétude des données de diffraction. Le contrôle des intensités diffractées a été réalisé par comparaison des réflexions multiples à partir des premières images de diffraction répétées à la fin de la collecte des données. La matrice d'orientation et les paramètres de maille ont été déterminés par affinement par moindres carrés des positions angulaires. Les intensités mesurées ont été intégrées avec le logiciel CrysAlis [2]. Après indexation des différentes faces de cristal sur le goniomètre du diffractomètre à l'aide du programme CrysAlis [2], une correction d'absorption a été effectuée sur les intensités par intégration numérique [3] et les intensités ont été moyennées avec le programme SORTAV [4]. Les intensités ont aussi été corrigées des facteurs de Lorentz et de la polarisation.

### **II- 2- L'expérience de diffraction neutronique.**

Nous avons étudié la structure du m-CPAMP par diffraction de neutrons thermiques à la température ambiante (293 K) et à 100 K. Nous avons choisi ces deux températures pour étudier la structure du m-CPAMP dans les deux phases cristallines. Ainsi par diffraction neutronique on connaîtra la localisation précise des atomes d'hydrogène ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique. Ceci est important pour l'étude des liaisons hydrogène et pour rechercher l'éventuelle existence d'un double puits de potentiel pour les protons qui relient deux groupements phosphite voisins.

Les données de diffraction des neutrons ont été collectées et intégrées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA, CNRS Saclay) sur un cristal de dimensions  $7 \times 5 \times 0,7 \text{ mm}^3$  obtenu après de nombreuses tentatives de recristallisation du m-CPAMP (**Figure 4**). La croissance cristalline a été conduite par évaporation la plus lente possible d'une solution saturée dans laquelle était suspendu un germe monocristallin. Nous rappelons que le cristal utilisé pour les mesures de diffraction neutronique, provient de la même préparation que celui utilisé pour l'expérience de diffraction des rayons X.



**Figure 4.** Cristal du m-CPAMP utilisé pour l'expérience de diffraction neutronique.

### **II- 2- 1- Enregistrement des données à 100 K.**

L'expérience a été effectuée sur un diffractomètre à quatre cercles, **5C2**, de type Stoe équipé d'un cryostat à l'hélium. Le faisceau de neutrons était monochromatisé à l'aide d'un monocristal de cuivre, taillé parallèlement au plan (220). La longueur d'onde a été sélectionnée à  $\lambda = 0,8308(2) \text{ \AA}$ . Afin d'éviter la dégradation de l'échantillon pendant la collecte, le cristal a été encapsulé dans une feuille d'aluminium et placé dans une atmosphère d'hélium. Ainsi protégé, le cristal a pu être maintenu pendant 11 jours de collecte. Trois réflexions de référence ont été contrôlées toutes les 60 réflexions, aucune dérive n'a été observée. Dans un premier temps, la matrice d'orientation ainsi que les paramètres de maille ont été déterminés et affinés par moindres carrés sur 12 réflexions indépendantes. Ensuite, les paramètres de mailles finaux ont été affinés sur toutes les réflexions mesurées à la fin de la

collecte. L'ensemble de mesures a porté sur 4829 réflexions suivant la méthode pas à pas jusqu'à  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = 0,809 \text{ \AA}^{-1}$ . Les programmes DIF4 et REDU4 du logiciel Stoe & Cie (2000) [5] ont été utilisés pour calculer et intégrer les différentes intensités. Le paramètre d'absorption linéaire, déterminé expérimentalement ( $\mu_{\text{exp}} = 0,16 \text{ mm}^{-1}$ ), à été introduit dans les corrections.

### II- 2- 2- Enregistrement des données à 293 K.

Nous avons également réalisé une mesure de diffraction neutronique à température ambiante dans le but d'obtenir précisément la position et l'agitation thermique des atomes d'hydrogène dans la phase haute température. La mesure a duré une semaine environ. 3595 réflexions ont été enregistrées jusqu'à une résolution  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = 0,731 \text{ \AA}^{-1}$ . Le traitement et la moyenne des réflexions équivalentes ont conduit respectivement à 3181 réflexions uniques avec un facteur de consistance interne  $R_{\text{int}}$  de 0,061. Nous avons regroupé dans le **Tableau 3** les conditions et les résultats des différentes expériences.

### II- 3-Affinement structuraux de m-CPAMP.

La structure a été initialement résolue par les méthodes directes sur la base du modèle déterminé à partir des données de diffraction des rayons X réalisé au laboratoire. Deux affinements structuraux du m-CPAMP ont ensuite été effectués : l'un contre les données de diffraction des neutrons et le second contre les données des rayons X en utilisant un modèle sphérique de densité électronique (IAM). Le groupe de symétrie est  $P2_1/c$  dans les deux phases (PBT et PHT) conformément aux règles d'extinction observées  $0k0$  avec  $k = 2n + 1$ ,  $h0l$  avec  $l = 2n+1$  et à la présence d'un centre de symétrie aussi révélé par les tests de calculs statistiques basés sur les intensités de diffraction. La transition est donc iso structurale puisque ni la symétrie de translation ni le groupe spatial changent.

Les calculs faits pour l'affinement de la structure ont été réalisés à l'aide du programme MoPro [6] qui corrige l'effet de l'extinction secondaire suivant le formalisme développé par Becker & Coppens [7-9]. Nous avons toujours effectué l'affinement des paramètres sur les données aux neutrons en partant des résultats obtenus par diffraction des rayons X. Les amplitudes de diffusion  $b_{\text{coh}}$  pour le calcul aux neutrons sont les suivants ( $H = -3,739 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ;  $C = 6,646 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ;  $N = 9,360 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ;  $O = 5,803 \cdot 10^{-15} \text{ m}$  et  $P = 5,130 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ) [10].

**Tableau 3.** Données cristallographiques et conditions de mesures et d'affinement de l'expérience de diffraction des rayons X et de neutrons du m-CPAMP à 100 K et 293 K.

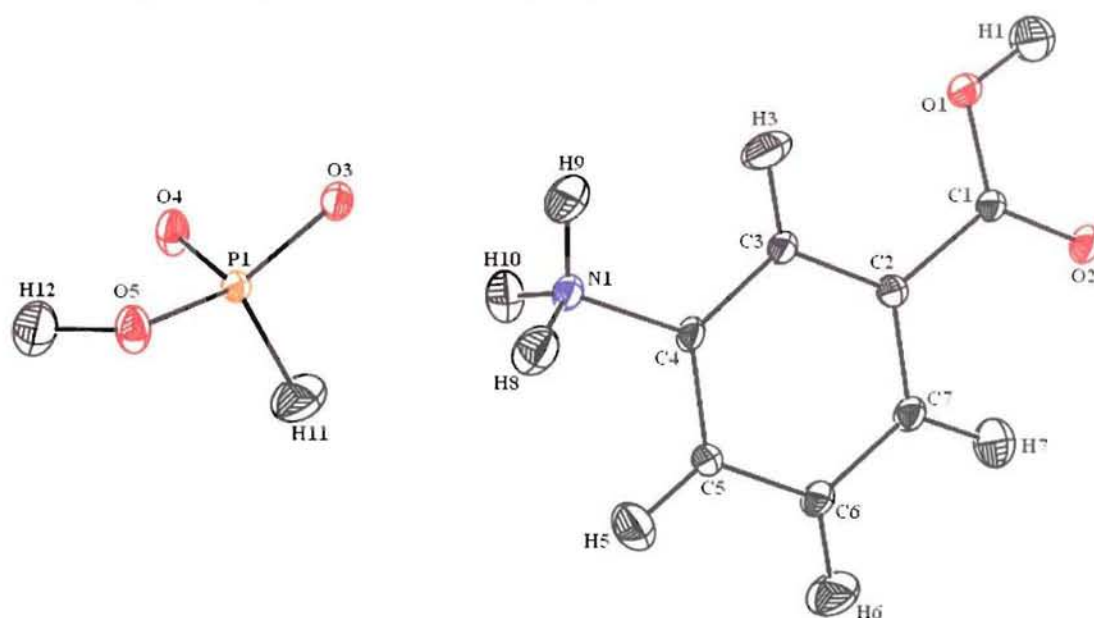
	<b>100(2)</b>	<b>100(2)</b>	<b>293(2)</b>	<b>293(2)</b>
Température (K)	<b>100(2)</b>	<b>100(2)</b>	<b>293(2)</b>	<b>293(2)</b>
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P
Masse molaire (g)	219,13	219,13	219,13	219,13
Radiation/ longueur d'onde (Å)	Kα Mo/ 0,73071	Neutrons / 0,8308(2)	Kα Mo/ 0,73071	Neutrons / 0,8308(2)
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)
Paramètres de maille (Å, °)	a = 12,1405(7) b = 12,4273(9) c = 6,3851(4) β = 100,122(5)	a = 12,120(3) b = 12,375(7) c = 6,397(4) β = 100,01(3)	a = 13,036(3) b = 11,538(2) c = 6,637(1) β = 104,73(3)	a = 13,196(6) b = 11,684(7) c = 6,691(4) β = 104,2(6)
Volume (Å <sup>3</sup> )	948,35(11)	944,98(11)	965,4(3)	999,9(2)
Z	4	4	4	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,29	0,16	0,28	0,16
Dimensions (mm <sup>3</sup> )	0,4 x 0,4 x 0,2	7 x 4 x 0,6	0,4 x 0,4 x 0,2	4 x 3,2 x 1,1
(sinθ /λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,7035	0,809	0,7035	0,731
Indices de Miller	h = -17 → 16 k = 0 → 17 l = 0 → 8	h = -19 → 18 k = -20 → 2 l = 0 → 10	h = -17 → 18 k = -16 → 0 l = -9 → 0	h = -18 → 19 k = -16 → 1 l = 0 → 9
Réflexions mesurées	78938	4829	26411	3595
Réflexions [I ≥ 2σ(I)] / R(int)	2731/0,032	1317/0,135	2063/0,041	1215/0,061
Complétude (sinθ /λ) <sub>max</sub> ]	100 %	94,5 %	99,8 %	98,4 %
Correction d'absorption	ABSORB [3]	ABSORB [3]	ABSORB [3]	ABSORB [3]
T <sub>max</sub> , T <sub>min</sub>	0,938; 0,908	0,908-0,54	0,946; 0,896	0,847-0,613
Affinement	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )
Reflexions / contraintes / paramètres	2731 / 0 / 167	2911 / 0 / 218	2063 / 0 / 167	2971 / 0 / 218
Goodness of Fit GOF (F <sup>2</sup> )	1,08	0,901	0,99	0,928
Facteur d'accord [I > 2σ(I)] R1/wR2	0,035/ 0,09	0,046/ 0,0399	0,037/ 0,103	0,072/ 0,132

Après un premier affinement isotrope, basé sur les  $F_o$ , des positions atomiques des atomes autres que l'hydrogène, une synthèse différence de Fourier a été calculée et a permis de localiser les atomes d'hydrogène du motif. L'affinement isotrope a été poursuivi en corrigeant les facteurs de structures observés des effets d'extinction secondaire. A ce stade de l'affinement, on fait intervenir l'agitation thermique anisotrope des atomes. L'affinement final, utilisant les données avec des intensités  $I$  supérieur à  $2(\sigma(I))$ , a été conduit avec une correction d'extinction isotrope de type II. La correction maximale d'extinction est observée pour la réflexion 100; sa valeur est de 0,44. Les distances et les angles sont en accord avec ceux cités dans la littérature [11-12]. Les **Tableaux 4 et 5 (Annexe 5)** donnent les paramètres de position de cet arrangement, les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans les **Tableaux 6 et 7 (Annexe 5)**.

## II- 4- Résultats et description des structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X.

### II- 4- 1- Structure de la phase basse température (100 K).

Conformément à la formule proposée, la structure de m-CPAMP obtenue à partir des données de diffraction des rayons X est constituée d'un anion minéral hydrogénophosphite  $H_2PO_3^-$  et d'un cation organique  $NH_3C_6H_4COOH^+$  (**Figure 5**). La cohésion de l'édifice structural est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène qui relie les groupes hydrogénophosphite et les cations organiques.



**Figure 5.** Vue Ortep [13] de la molécule de m-CPAMP  $NH_3C_6H_4COOH^+ .H_2PO_3^-$ .

Les ellipsoïdes sont dessinés pour une probabilité de présence de 50%.



## II- 4- 1- 1- L'anion hydrogènephosphite $H_2PO_3^-$ .

Le groupement  $H_2PO_3^-$  est de symétrie proche de  $C_{3v}$ . L'atome de phosphore possède un environnement pseudo tétraédrique formé par deux atomes d'oxygène terminaux O3 et O4, un groupement hydroxyle H—O5 et l'atome hydrogène H11. La longueur de la liaison P—O(T) est de 1,5157(7) Å et 1,5165(8) Å pour les oxygènes terminaux O3 et O4 respectivement. En revanche, puisque l'oxygène O5 appartient au groupement hydroxyle H—O5, la valeur observée dans ce cas est plus longue, 1,5710(8) Å. La valeur maximale de l'angle de liaisons O-P1-O dans le tétraèdre  $H_2PO_3^-$  est observée pour les oxygènes terminaux (O3-P1-O4 :116,08(4) °) ; quant à la valeur moyenne des angles de liaisons <HO-P-O>, celle-ci est de 109,81(4) °.

Les distances et les angles de liaisons dans le groupement  $H_2PO_3^-$  (Tableau 8) sont identiques à ceux déjà rencontrés dans d'autres hydrogènephosphite connus [14-17 et chapitre 3].

**Tableau 8.** Distances (Å) et les angles de liaisons (°) obtenus par diffraction des rayons X dans le groupe  $H_2PO_3^-$ .

100(2) K (PBT)				
P1	O3	O4	O5	H11*
O3	1,5157(7)	2,572(1)	2,497(1)	2,293(2)
O4	116,08(4)	1,5165(8)	2,555(1)	2,277(2)
O5	107,94(4)	111,67(4)	1,5710(8)	2,285(2)
H11*	108,3(7)	107,6(7)	104,6(7)	1,31(2)
293(2) K (PHT)**				
P1	O3	O4	O5	H11*
O3	1,493(1)	2,559(2)	2,447(2)	2,230(2)
O4	117,79(7)	1,495(1)	2,521(1)	2,252(2)
O5	106,46(7)	111,16(7)	1,559(1)	2,244(2)
H11*	107,3(7)	108,8(7)	104,5(7)	1,25(2)

\* Les distances obtenues par diffraction neutronique sont discutées dans le paragraphe II-4-2. \*\*les distances et angles dans la phase haute température seront discutées paragraphe II-4-4.

#### II- 4- 1- 2- Le cation organique $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

Le cycle benzénique est quasi régulier avec des distances C-C et des angles de liaisons C-C-C variant de 1,391(1) à 1,406(1) Å et de 118,28(9) à 121,94(9) ° respectivement. Les distances observées ne dévient pas de plus de 0,58 % de la valeur moyenne  $\langle C-C \rangle$  de 1,398(1) Å. La même observation s'applique pour les angles de liaisons C-C-C, avec une déviation inférieure à 1,6 % de la valeur moyenne  $\langle C-C-C \rangle$  de 120,00(9) °.

L'atome de carbone C1 du groupement carboxylique possède un environnement  $sp^2$  déformé comme l'indiquent les distances C1=O2 et C1-OH de 1,230(1) Å et 1,324(1) Å respectivement, ainsi que l'angle de liaison O1-C1-O2 de 123,87(9) °.

L'environnement de l'atome d'azote est constitué par un tétraèdre irrégulier avec une distance  $C_{ar} - NH_3^+$  plus longue que la distance  $C_{ar} - NH_2$  ; l'angle de liaison endocyclique C3-C4-C5 est supérieur à 120 °. Ces grandeurs traduisent l'affaiblissement de la conjugaison entre le cycle aromatique et le groupement ammonium  $-NH_3^+$  dû à la protonation par l'acide phosphoreux  $H_3PO_3$ . Le groupement exocyclique  $-NH_3^+$  s'écarte légèrement du plan moyen de cycle aromatique de -0,0178(9) Å, ceci correspond à une déviation de 1 ° de la liaison C4-N1 en dehors du plan moyen du cycle phényle. Le groupement ammonium  $-NH_3^+$  est légèrement décalé du plan moyen de cycle phényle, cette conformation est celle observée dans d'autres structures similaires [18-19], contrairement à la conformation éclipsée observée uniquement dans la structure de m-carboxyphénylammonium sulfate [20]. Dans le **Tableau 9** sont rassemblés les distances interatomiques et les angles de liaisons dans le cation organique  $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

**Tableau 9.** Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) obtenus par diffraction des rayons X dans le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

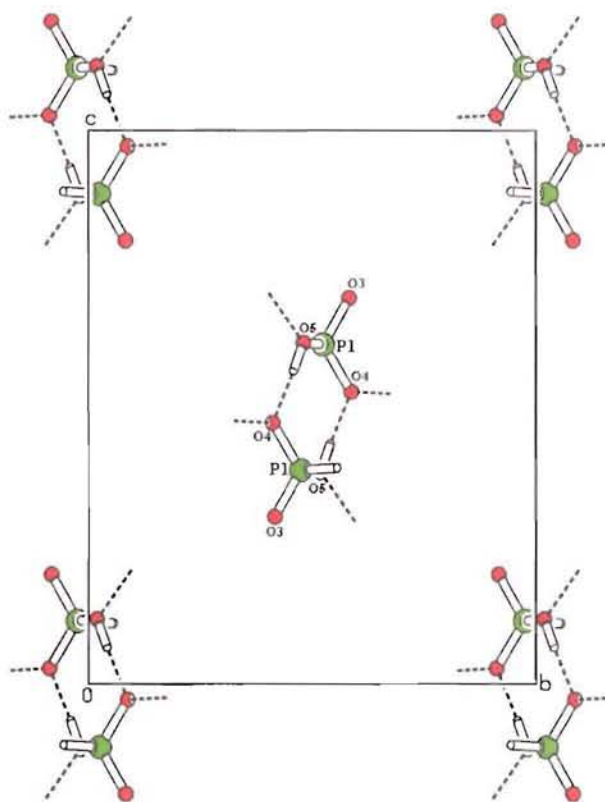
<b>Groupelement carboxylique</b>		
<b>T (K)</b>	<b>100(2)</b>	<b>293(2)</b>
<b>Distance (Å)</b>	<b>(PBT)</b>	<b>(PHT)*</b>
C1-O1	1,324(1)	1,313(2)
C1-O2	1,230(1)	1,217(2)
C1-C2	1,495(1)	1,491(2)
<b>Angle de liaison (°)</b>		
O1-C1-O2	123,87(9)	123,7(1)
O2-C1-C2	121,60(9)	121,4(1)
O1-C1-C2	114,52(8)	114,9(1)
C1-C2-C7	118,14(8)	119,2(1)
C1-C2-C3	121,36(8)	120,4(1)
<b>Angle de torsion (°)</b>	<b>100(2)</b>	<b>293(2)</b>
	<b>(PBT)</b>	<b>(PHT)*</b>
O2-C1-C2-C7	-4,2(1)	1,4(2)
O1-C1-C2-C7	174,61(9)	-180,0(1)
O2-C1-C2-C3	175,79(9)	-177,6(1)
O1-C1-C2-C3	-5,4(1)	1,0(2)
<b>Groupelement ammonium</b>		
<b>T (K)</b>	<b>100(2)</b>	<b>293(2)</b>
<b>Distance (Å)</b>	<b>(PBT)</b>	<b>(PHT)*</b>
C4-N1	1,467(1)	1,466(2)
<b>Angle de liaison (°)</b>		
C3-C4-N1	119,73(8)	119,1(1)
C5-C4-N1	118,30(8)	119,6(1)
<b>Cycle benzénique</b>		
<b>T (K)</b>	<b>100 (PBT)</b>	<b>293 (PHT)*</b>
<b>Distance (Å)</b>		
C2-C3	1,406(1)	1,386(2)
C2-C7	1,400(1)	1,394(2)
C3-C4	1,391(1)	1,382(2)
C4-C5	1,396(1)	1,389(2)
C5-C6	1,394(1)	1,384(2)
C6-C7	1,398(1)	1,378(2)
<C-C> (Å)	<b>1,398(1)</b>	<b>1,386(2)</b>
<b>Angle de liaison (°)</b>		
C7-C2-C3	120,49(9)	120,3(1)
C2-C3-C4	118,28(9)	119,0(1)
C3-C4-C5	121,94(9)	121,3(1)
C4-C5-C6	119,22(9)	119,0(1)
C5-C6-C7	120,05(9)	120,6(1)
C6-C7-C2	120,00(9)	119,8(1)

\* Les distances et angles dans la phase haute température seront discutées paragraphe II-4-4.

### II- 4- 1- 3- Liaisons hydrogène (100K)

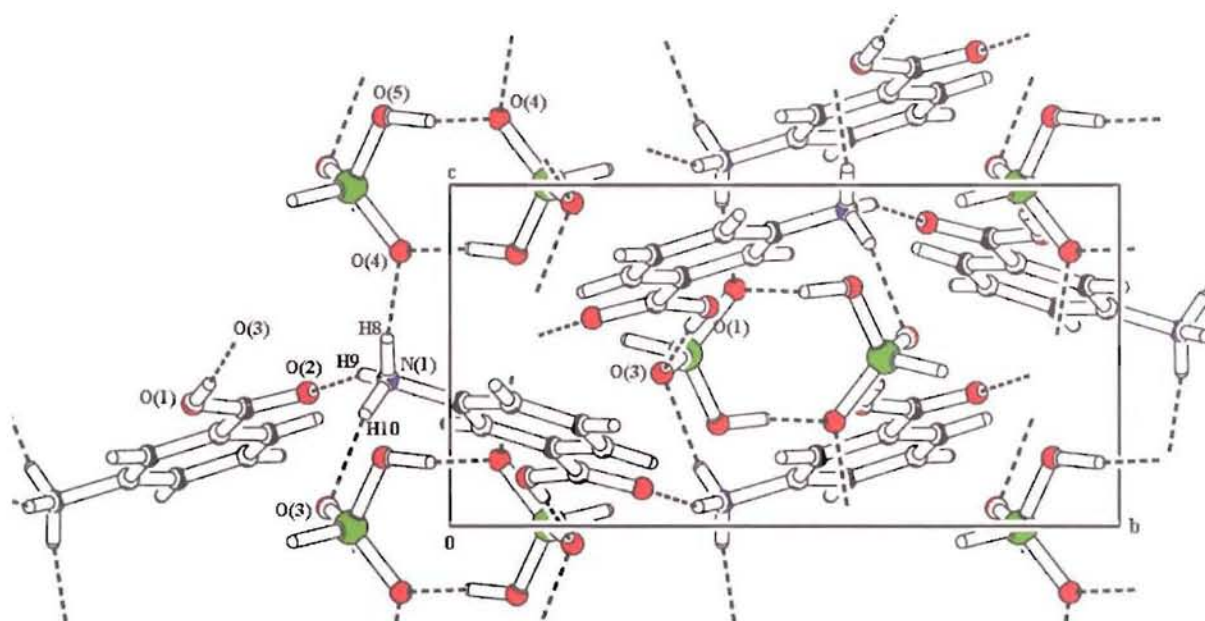
La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont assurées par un réseau de liaisons hydrogène. On distingue trois types de liaisons hydrogène : inter-anion, inter-cation et anion-cation. Le premier type est observé entre les groupements hydrogènephosphite  $H_2PO_3^-$ . Les tétraèdres centrés sur P1 sont liés en paire par des liaisons hydrogène centrosymétriques fortes de type  $R_2^2(8)$  ( $O4...O5 = 2,546(1) \text{ \AA}$ ) et forment ainsi des dimères de formule  $H_4P_2O_6^{2-}$  (**Figure 5**); compte tenu de la force de ces liaisons hydrogène, les distances inter anions O—O dans les dimères  $H_4P_2O_6^{2-}$  sont de même grandeur que les distances O—O intra anions et la distance interne P—P observée dans ces dimères est courte,  $4,274(2) \text{ \AA}$ . Ce type d'arrangement a déjà été observé dans quatre autres structures cristallines [14-17].

L'atome hydrogène non acide du groupement  $H_2PO_3^-$  ne participe pas à l'empilement, sa seule interaction est avec l'atome de phosphore. Cette particularité a déjà été constatée dans des structures similaires [14-17].



**Figure 5.** Les liaisons hydrogène interanion  $R_2^2(8)$   $O4...O5$ .

L'interaction des cations organiques avec les oxygènes des groupements  $H_2PO_3^-$  est assurée par les groupements carboxylique ( $-COOH$ ) et ammonium ( $-NH_3^+$ ). Les atomes hydrogène H8 et H9 du groupement ammonium participent à deux liaisons hydrogène avec deux groupement  $H_2PO_3^-$  qui appartiennent à deux dimères  $H_4P_2O_6^{2-}$  différents (N1...O4 = 2,797(1) Å et N1...O3 = 2,810(1) Å), et forment ainsi des chaînes de liaisons hydrogène de type  $C_2^2(2)$  (**Figure 6**). L'interaction d'un cation se réalise via son groupement carboxylique  $-COOH$  avec un groupement  $H_2PO_3^-$  par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène forte qui fait intervenir l'atome d'hydrogène H1 du groupement hydroxyle (O1...O3 de 2,598(1) Å). On constate que cette liaison hydrogène est plus courte que celles observées entre le groupement ammonium et les groupements phosphite. Le groupement ammonium  $-NH_3^+$  est pour sa part donneur via son troisième atome H10 pour former une liaison hydrogène avec l'oxygène O2 du groupement carboxylique (N1...O2 de 2,810(1) Å), et assure ainsi la connexion entre les cations organiques (**Figure 6**).



**Figure 6.** Vue dans le plan (100) du réseau de liaison hydrogène de m-CPAMP [21].

Les distances et les angles de liaison décrivant les liaisons hydrogène observées dans le composé m-CPAMP à 100(2) K sont donnés dans le **Tableau 10**.

**Tableau 10.** Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) obtenue par diffraction des RX

Phase	D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
PBT	O5-H12...O4	0,98(2)	1,57(2)	2,546(1)	173(3)
PHT	O5-H12...O4	0,86(3)	1,71(3)	2,559(2)	168(3)
PBT	O1-H1...O3	0,90(2)	1,71(2)	2,598(1)	172(2)
PHT	O1-H1...O3	0,85(2)	1,78(3)	2,598(2)	161(2)
PBT	N1-H8...O4	0,90(2)	1,91(2)	2,797(1)	171(2)
PHT	N1-H8...O4	0,92(2)	1,86(2)	2,769(2)	171(2)
PBT	N1-H10...O2	0,85(2)	1,98(2)	2,810(1)	165(2)
PHT	N1-H10...O2	0,96(2)	1,84(3)	2,787(2)	166(2)
PBT	N1-H9...O3	0,88(2)	1,96(2)	2,810(1)	162(2)
PHT	N1-H9...O3	0,97(3)	1,94(3)	2,874(2)	159(2)

D : donneur, A : accepteur.

L'ensemble des distances O...O et N...O varie entre 2,546(1) Å et 2,810(1) Å, la force des liaisons hydrogène peut être interprétée selon les critères portant sur les distances O...O et N...O et sur les angles de liaisons O—H...O et N—H...O.

#### II- 4- 2- Discussion des résultats des rayons X et de neutrons à 100 K.

Les résultats consignés dans les **Tableaux 4 et 5 (Annexe 5)**, montrent des différences supérieures aux erreurs statistiques entre les paramètres de position atomique définis aux rayons X et ceux trouvés aux neutrons pour tous les atomes d'hydrogène. Cette observation est bien connue puisque les coordonnées obtenues par diffraction des rayons X correspondent au barycentre du nuage électronique de l'atome; ainsi l'atome d'hydrogène H11 du groupement hydrogènephosphite, apparaît déplacé de 0,0996(7) Å par rapport à la position du noyau observée par diffraction neutronique. De même, on note des différences de 0,1199(9) Å et 0,0429(9) Å pour les atomes d'hydrogène H1 et H12 liés respectivement aux atomes d'oxygène O1 et O5 des groupements hydroxyle (OH). En ce qui concerne les atomes d'hydrogène aromatique et ceux du groupement ammonium  $-NH_3^+$ , on observe respectivement des différences de 0,1357(7) Å et 0,1846(8) Å en moyenne. Ainsi les distances X-H obtenues par rayons X sont plus courtes que celles obtenues par diffraction neutronique comme l'indiquent les **tableaux 11-14 (Annexe 5)**, en accord avec les travaux de

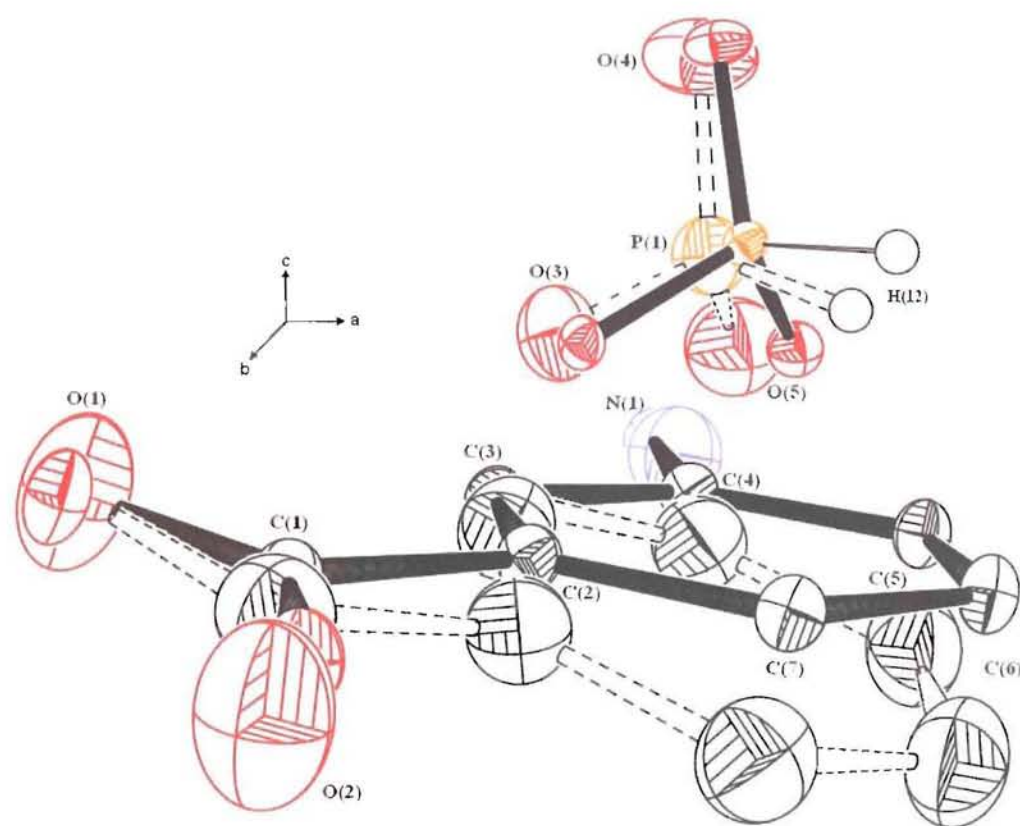
F. Allen [11-12]. Les distances moyennes trouvées aux neutrons et aux rayons X sont respectivement de 1,086(8) Å et 0,95(2) Å pour les distances C—H et 1,058(8) Å et 0,87(2) Å pour les distances N—H. Les distances O—H diffèrent également dans les deux expériences (Tableaux 11 et 12 Annexe 5). On note aussi que la distance P—H11 est trouvée plus courte aux rayons X, avec un écart important (0,094(2) Å). Les distances X—Y (X et Y étant deux atomes quelconques) trouvées aux rayons X sont identiques à celles trouvées par diffraction neutronique.

### II- 4- 3- Structure de la phase haute température (293 K).

Une analyse simple et rapide montre que la structure moyenne à température ambiante présente de nombreuses similitudes avec la phase basse température. La structure peut être décrite à partir des dimères individualisés de formule  $H_4P_2O_6^{2-}$  formés par des liaisons hydrogène courtes de type  $R_2^2(8)$  observées entre les tétraèdres  $H_2PO_3^-$ . Les cations organiques  $NH_3C_6H_4COOH^+$  sont placés en «sandwich» entre les dimères  $H_4P_2O_6^{2-}$ . Le noyau benzénique est plan, les distances des atomes constituant le cycle benzénique au plan moyen correspondant sont de l'ordre des écarts types. Il en est de même pour l'atome N1 du groupement ammonium distant seulement de 0,003 Å par rapport au plan moyen de cycle. Le groupement carboxylique s'écarte peu du plan moyen de cycle puisque l'angle dièdre entre le plan formé par les atomes C1, O1 et O2 et celui du noyau benzénique est de 3,04 °. Les cations organiques et les groupements  $H_4P_2O_6^{2-}$  sont reliés entre eux par un réseau tridimensionnel de liaison hydrogène qui assure la cohésion et la stabilité de la structure. Dans les Tableaux 8, 9 et 10 sont rassemblées les caractéristiques géométriques de la structure à l'ambiante.

#### II- 4- 4- Comparaison des structures des deux phases.

Lors de la transition de phase, le réseau cristallin n'est pas modifié et la symétrie est celle du groupe  $P2_1/c$  dans les deux phases basse et haute température. La transition de phase induit cependant des changements structuraux importants au niveau des cations et des anions. En effet, la superposition des deux structures aux deux températures 100 K et 293 K, montre ces modifications induites par la température (**Figure 7**). Nous rappelons que la représentation des molécules de la structure à 100(2) K ainsi que celle de 293(2) K a été fait dans le même repère orthonormé.

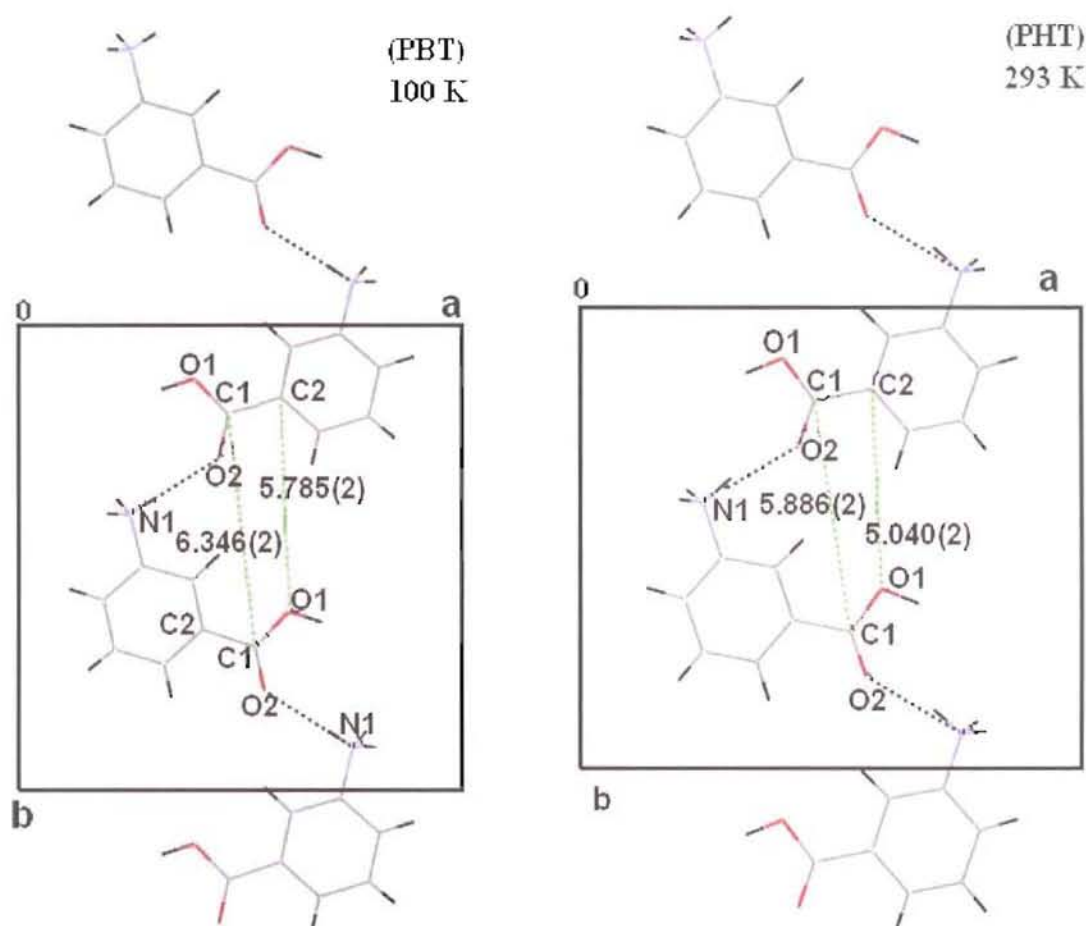


**Figure 7.** Déplacement moléculaire des cations et des anions à la transition. La structure à 293(2) K (PHT) est représentée par des lignes discontinues.



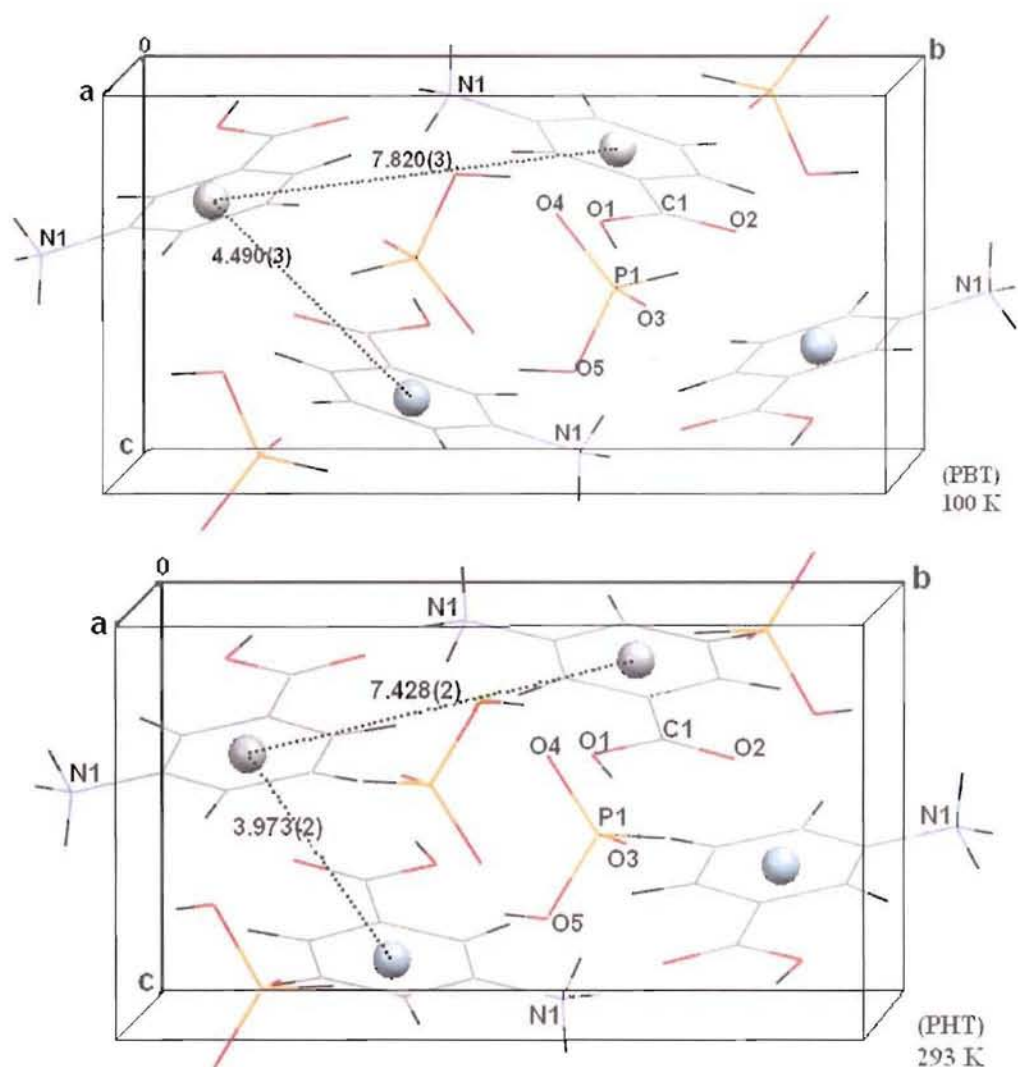
Pour faciliter la description de la transition de phase, nous avons choisi d'examiner successivement les changements structuraux qui apparaissent au niveau des groupements cationiques et anioniques.

Comme on peut le constater, les distances  $O1...C2'$  et  $C1...C1'$  qui séparent deux cations organiques de la même couche et qui sont quasiment parallèles à la direction de l'axe **b**, diminuent de 0,745 et 0,460 Å respectivement quand la température augmente (**Figure 8**).



**Figure 8.** Les distances  $O1...C2'$  et  $C1...C1'$  dans les deux phases (PBT) et (PHT).

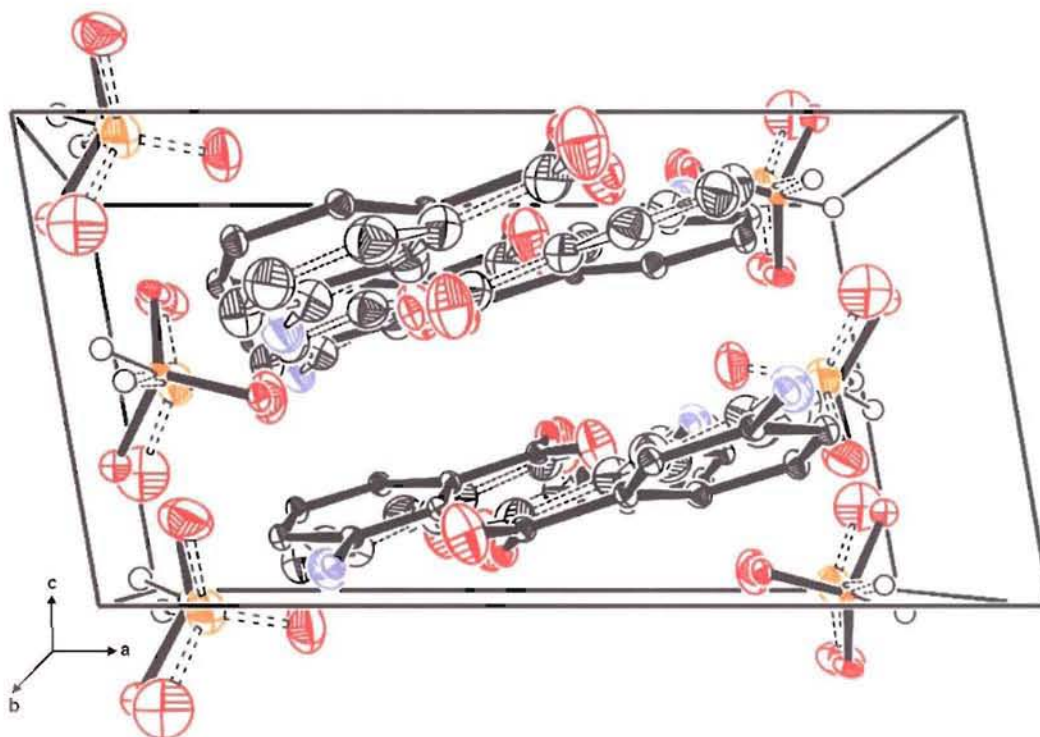
On peut noter également que la distance entre les centres des noyaux benzéniques de la même couche diminue de 7,820(3) Å à 7,428(2) Å quand la température augmente (**Figure 9**), cela signifie que les molécules se tradlatent parallèlement à l'axe **b** en se rapprochant les une des autres, cette translation se traduit par la diminution du paramètre **b** (de 12,4273(9) à 11,538(2) Å). D'autre part la distance entre les centres des noyaux benzéniques des couches cationiques parallèles séparées par les dimères  $H_4P_2O_6^{2-}$  varie de 4,490(3) Å à 100(2) K à 3,973(2) Å à 293(2) K (**Figure 9**).



**Figure 9.** Les distances qui séparent les centres des noyaux benzéniques intra et intercouches cationiques dans les deux phases (PBT) et (PHT).

Ce changement peut être expliqué par l'effet de gêne stérique entre les cycles lors de la translation le long de l'axe **b**, qui force les molécules à tourner autour de l'axe **b** de  $4,6^\circ$ . La transition de phase affecte aussi les liaisons hydrogène, le changement le plus important concerne en particulier la liaison hydrogène la plus faible N1...O3 approximativement parallèle à la direction de l'axe **c** qui change de 2,810(1) à 2,874(2) Å à la transition.

Ce changement se traduit par une augmentation du paramètre **c**. Ces mouvements moléculaires expliquent les variations des paramètres de maille à la transition. En effet, la translation le long de l'axe **b** explique la diminution importante du paramètre **b** et l'effet de la rotation des molécules autour de l'axe **b** de  $4,6^\circ$  dans le plan (**a,c**) se traduit par l'augmentation des paramètres **a** et **c** ainsi que l'angle  $\beta$  lors de la transition PBT—PHT (Figure 10).



**Figure 10.** Les changements moléculaires à la transition. La structure à 293(2) K (PHT) est représentée par des lignes discontinues.

Les groupements phosphite se contractent à la transition, l'effet de la contraction se traduit à la fois par le raccourcissement des longueurs de liaison P—O et l'élargissement des angles de liaisons O—P1—O (**Tableau 8**). L'effet de la transition étant plus faible sur la géométrie du noyau aromatique. En fait, si l'on compare les distances moyennes C—C et les angles de liaisons C—C—C (**Tableau 9**) on constate que leurs changements à la transition correspondent seulement aux 0,012 Å et 0,46 ° respectivement.

En ce qui concerne le groupement carboxylique, les deux liaisons issues de C1, C1=O2 et C1—O1H diminuent de 1,324(1) à 1,313(2) Å et de 1,230(1) à 1,217(2) Å respectivement. L'angle de liaison O1-C1-O2, compte tenu des incertitudes a la même valeur dans les deux phases (**Tableau 9**). Le groupement carboxylique s'écarte du plan moyen du cycle benzénique de 5,38 ° à 100(2) K et de 3,04 ° à 293(2) K. L'atome de carbone C1 du groupement carboxylique est déplacé du plan moyen du cycle de -0,0475(13) Å à 293(2) K et seulement de -0,0119(9) Å à 100(2) K. Les atomes O1 et O2 se trouvent de part et d'autre du plan de cycle aromatique, l'atome O2 est déplacé de 0,0667(8) Å à 100(2) K et de -0,097(1) Å à 293(2) K, alors que O1 est déplacé de -0,1347(8) et -0,055(1) Å à 100(2) K et 293(2) K respectivement. Ces déviations se traduisent par la rotation du groupement carboxylique autour de la liaison C1—C2 comme l'indique le changement important des angles de torsion

O1-C1-C2-C3 et O1-C1-C2-C7. Le premier angle varie de  $-5,4(1)$  à  $1,0(1)$  ° à  $293(2)$  et  $100(2)$  K respectivement quant au deuxième il change de  $174,6(1)$  à  $293(2)$  K à  $-180,0(1)$  à  $100(2)$  K. La liaison C1—C2 présente un déplacement hors du plan du cycle de  $1,6(1)$  ° à  $293(2)$  K et seulement de  $0,4(1)$  ° à  $100$  K. Malgré les changements structuraux importants observés précédemment, la géométrie du réseau de liaison hydrogène est la même dans les deux phases. Le plus grand changement dans les interactions moléculaires à la transition (PBT—PHT) se situe au niveau de la liaison hydrogène la plus faible N1...O3 ( $0,064(1)$  Å). Ceci explique la faible enthalpie de transition ( $\Delta H = 46 \text{ J mol}^{-1}$ ) déterminé à partir des mesures calorimétriques par DSC. Les longueurs des liaisons hydrogène interanion (O4...O5) ainsi que les interactions carboxy-phosphite (O1...O3) à  $100(2)$  K ne sont pas significativement différentes de celles à  $293(2)$  K, la variation est seulement de  $0,013(1)$  Å pour la première et de l'ordre de l'écart type ( $0,001(1)$  Å) pour la deuxième. Il en est de même pour les interactions faisant intervenir le groupement ammonium (N1...O2 et N1...O4) où le changement observé est de  $0,025(1)$  Å.

Afin de clarifier mieux le comportement structural du m-CPAMP dans les deux phases (PBT) et (PHT), nous avons mesuré par diffraction des rayons X neuf structures cristallines de part et d'autre de la transition mise en évidence à  $246(2)$  K.

## **II- 5- Evolution de la structure en fonction de la température.**

La même stratégie de collecte et d'affinement a été appliquée pour toutes les températures ( $100, 130, 170, 210, 235, 255, 293, 320, 345$  K). Les détails des mesures et les données cristallographiques sont donnés en **annexe 6**.

Nous avons étudié l'évolution en fonction de la température des longueurs et des angles de liaisons, l'agitation thermique ainsi que les interactions entre les deux groupements anion et cation.

### **III- 5- 1- Variation des distances et des angles de liaison.**

Le passage de la phase basse température à la phase haute température s'accompagne d'une diminution des longueurs de liaisons des deux groupements. Les longueurs et les angles de liaisons subissent une variation remarquable en fonction de la température.

## II- 5- 1- 1- Le groupement hydrogènephosphite $H_2PO_3^-$ .

L'examen des variations des distances et des angles de liaison en fonction de la température dans le groupement hydrogènephosphite  $H_2PO_3^-$ , montre que les longueurs de liaisons P—O se contractent lorsque la température croit, avec un saut abrupte à la température de transition ( $T_c = 246(2)$  K) (**Figure 11**). En effet, les longueurs de liaisons P—O3 et P—O4 correspondant aux oxygènes terminaux varient de 1,5157(7) à 1,490(1) Å et de 1,5165(8) à 1,490(1) Å respectivement lorsque la température augmente de 100(2) K à 345(2) K. Ces changements correspondent à une variation moyenne des longueurs de liaison  $\Delta\langle P—O(T) \rangle = 0,0257(9)$  Å. De même, la longueur de liaison P—O5H diminue de 1,5711(8) Å à 1,554(1) Å, soit une contraction  $\Delta P—OH$  de 0,017(2) Å.

La contraction des longueurs de liaison P—O(T) est corrélée aux angles de liaisons. L'augmentation de l'angle de liaison O3—P1—O4, 1,99(9) °, au cours de la remontée en température paraît donc bien liée à la contraction des liaisons P—O qui génèrent un effet de répulsion entre O3 et O4. De même, les angles de liaisons O3—P1—OH et O4—P1—OH se contractent en moyenne de 1,105(9) ° (**Figure 12**).

Nous observons donc une signature remarquable de la transition au voisinage de la température critique  $T_c = 246(2)$  K et cet effet est plus prononcé au niveau des angles de liaisons (**Figure 12**). Une telle variation de longueurs de liaison lors de la transition n'a jamais, à notre connaissance été observée; cette large variation est une conséquence de la réorientation des entités anionique et cationique lors de la transition, favorisée par le caractère ionique de la liaison P—O (voir chapitre densité électronique).

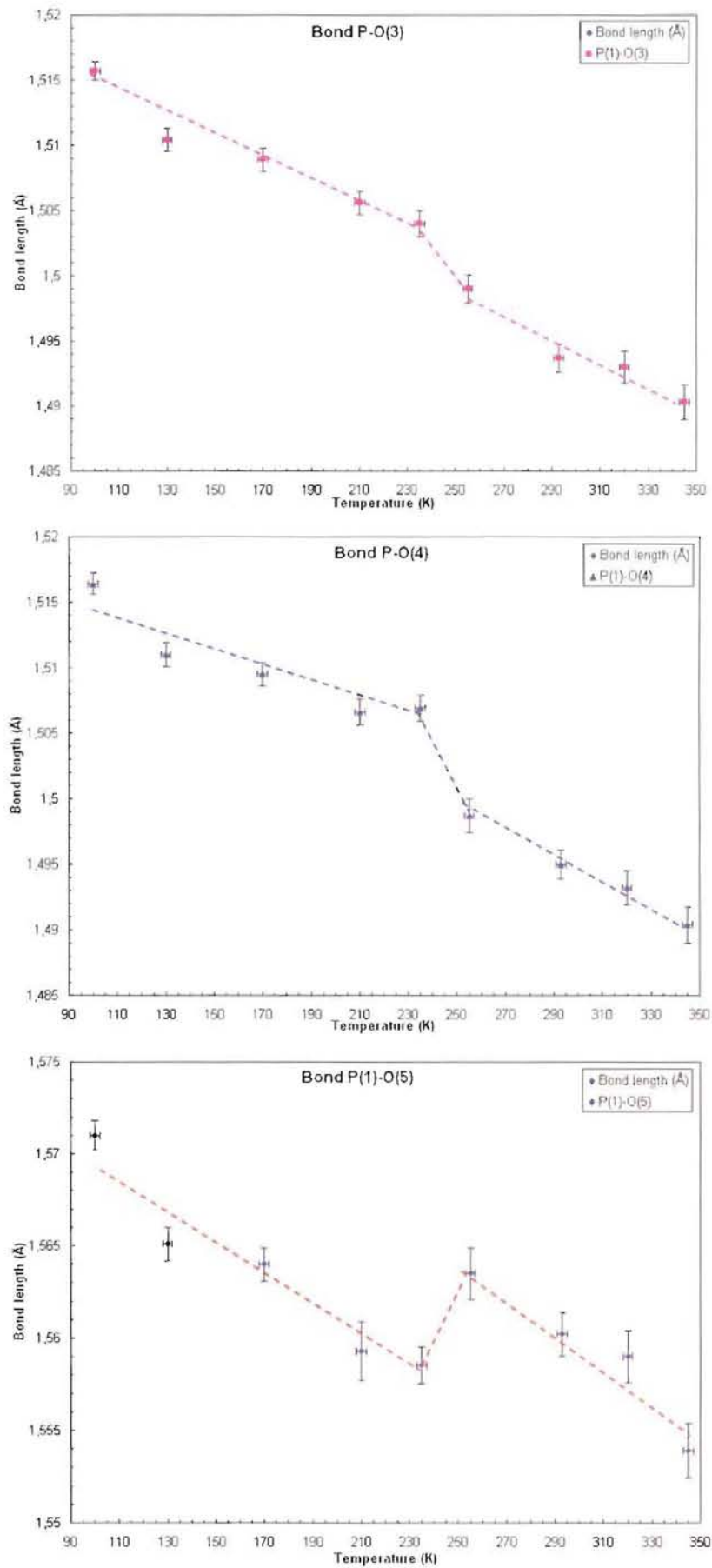


Figure 11. Variation des longueurs de liaisons P—O en fonction de la température.

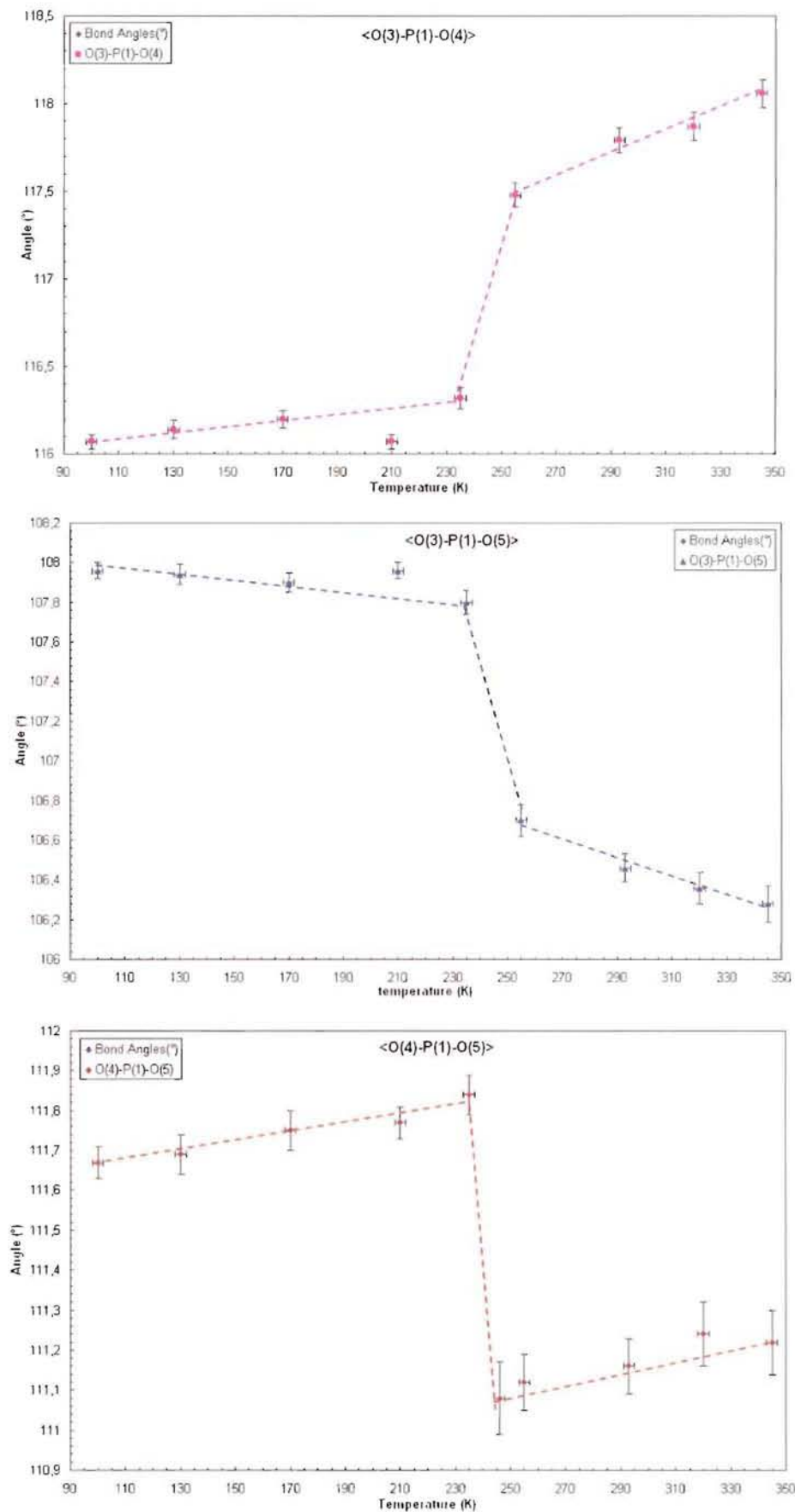
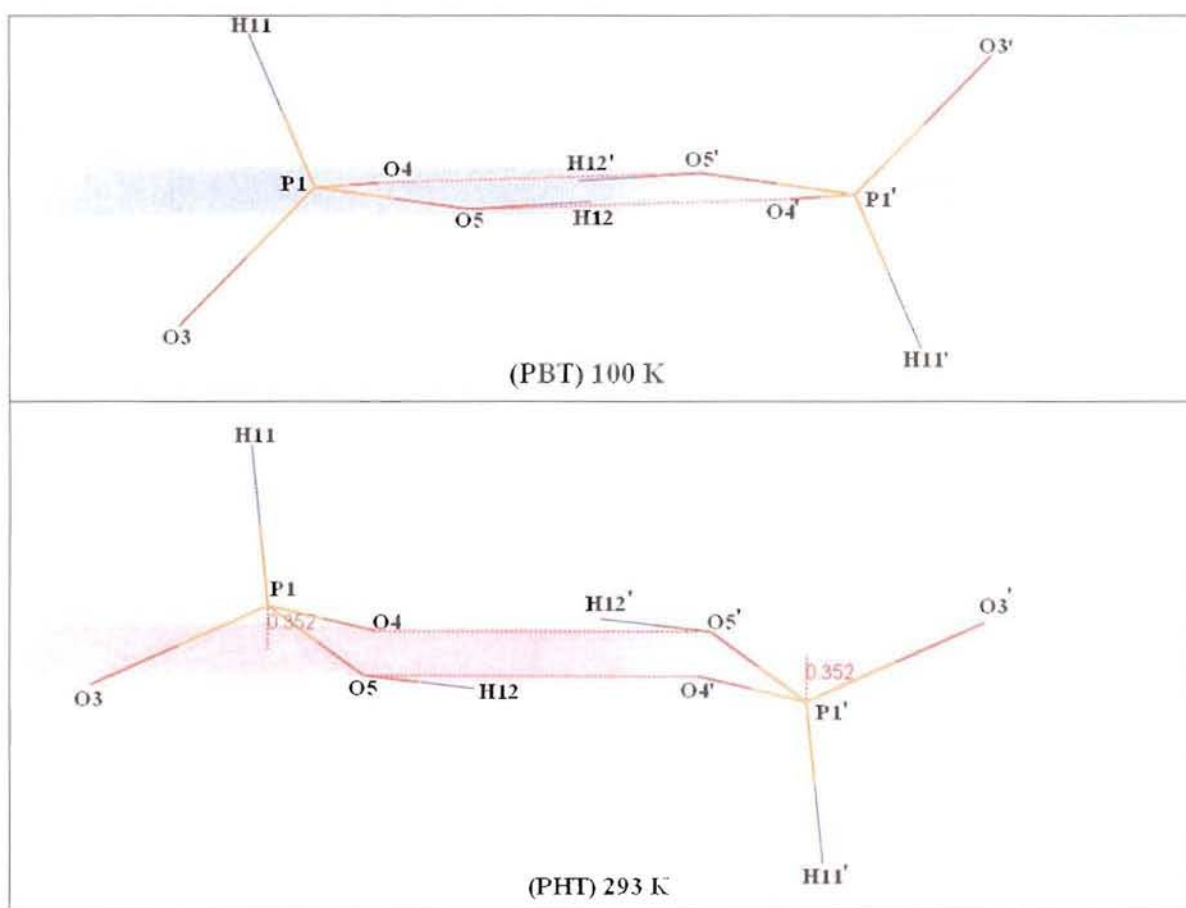


Figure 12. Variation des angles de liaisons O-P-O en fonction de la température.

La conformation du dimère  $H_4P_2O_6^{2-}$  a aussi subi un changement lors de la transition de phase. En effet, dans la phase (PBT) les atomes O4, O5, P1, O4', O5' et P1' sont coplanaires comme le montre la **figure 13**. Par contre dans la phase (PHT), ces atomes présentent une conformation chaise (**Figure 13**) avec un déplacement de 0,352(3) Å des atomes de phosphore P1 et P1' au plan moyen (O4-O5-O4'-O5'). On constate également un rapprochement entre les deux groupements phosphite qui forment le dimère  $H_4P_2O_6^{2-}$  comme l'indique le raccourcissement de la distance P...P de 4,274(2) Å dans la phase (PBT) à 4,188(2) Å dans la phase (PHT). Ces variations sont corrélées à la rotation de la molécule autour de l'axe **b** de 4,6 ° dans le plan (**a,c**) comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe II- 4- 4.



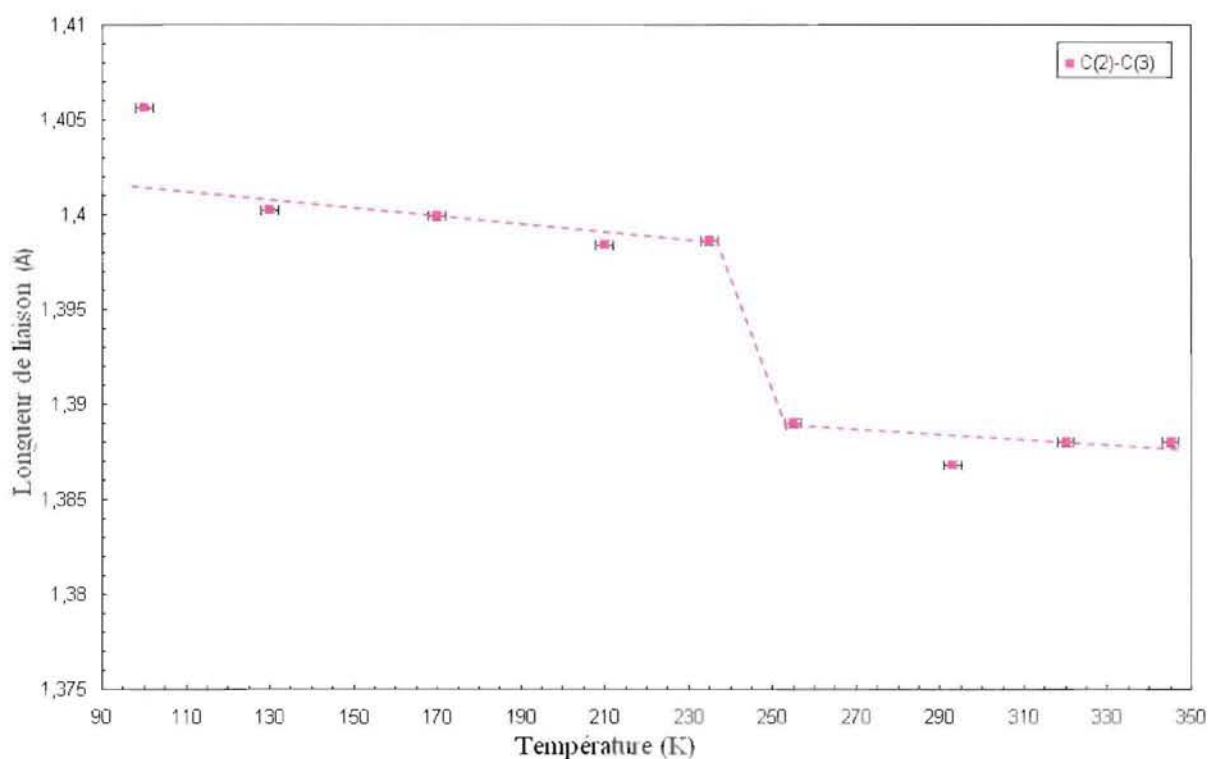
**Figure 13.** Variation de la conformation du dimère  $H_4P_2O_6^{2-}$ .



## II- 5- 1- 2- Les cations organiques $NH_3C_6H_4COOH^+$

### a- Le noyau benzénique

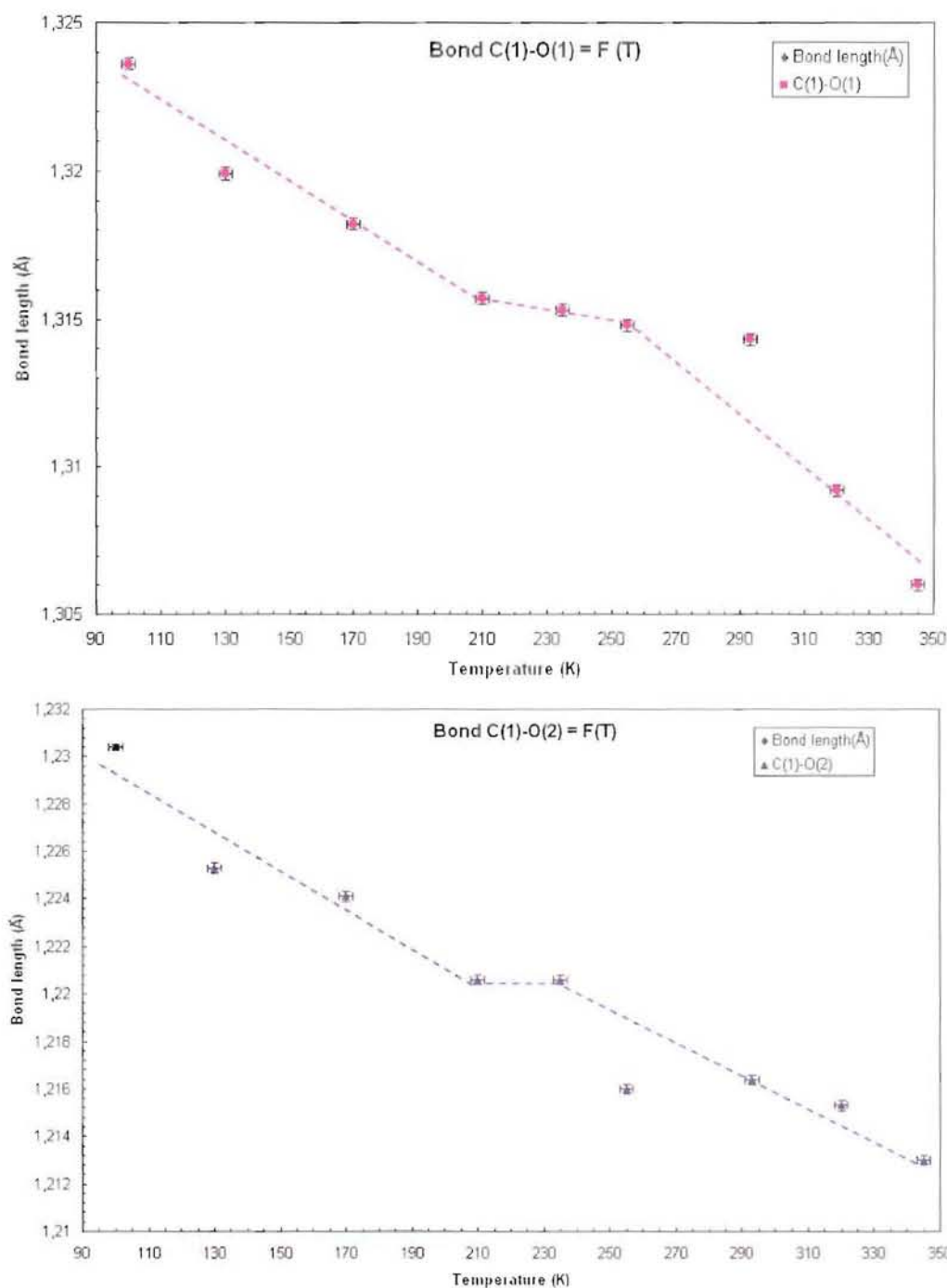
En ce qui concerne le cation organique  $NH_3C_6H_4COOH^+$  on constate aussi que lorsque la température augmente, les distances et angles de liaison observés dans le cycle benzénique changent légèrement. En effet une variation moyenne de  $0,46^\circ$  dans les angles de liaison C-C-C s'accompagne d'une diminution statistiquement significative des distances interatomiques ( $\langle C-C \rangle = 0,012 \text{ \AA}$ ). La variation la plus importante ( $0,019(1) \text{ \AA}$ ) est observée pour la liaison C2-C3 (**Figure 14**).



**Figure 14.** Variation de longueur de liaison C2-C3 dans le cycle benzénique en fonction de la température.

### b- Le groupement carboxylique – $COOH$

On peut encore noter que le groupement carboxylique, a un comportement identique à celui du cycle benzénique. La transition de phase induit donc une légère contraction telle que  $(\Delta C1=O2) = 0,016(1) \text{ \AA}$  et  $(\Delta C1-O1) = 0,018(1) \text{ \AA}$  (**Figure15**). L'angle de liaison C1-O1-O2 reste inchangé dans les deux phases compte tenu des incertitudes.



**Figure 15.** Variation des longueurs de liaisons C1=O1 et C1-O2 en fonction de la température.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les angles de torsion ont subi une variation importante, 4,4 (1) ° et 5,4(1) ° pour les angles O1-C1-C2-C3 et O1-C1-C2-C7 respectivement, due à la rotation du groupement carboxylique autour de la liaison C1-C2. La rotation du groupement carboxylique affecte aussi les angles de liaisons externes du groupement carboxylique O2-C1-C2, O1-C1-C2, C1-C2-C3 et C1-C2-C7.

L'angle de liaison O2-C1-C2 diminue légèrement sous l'effet de la température, il varie de 121,68(2) dans la phase basse température à 121,27(9) dans la phase haute température. Il en résulte une légère augmentation de l'angle O1-C1-C2 (Figure 16).

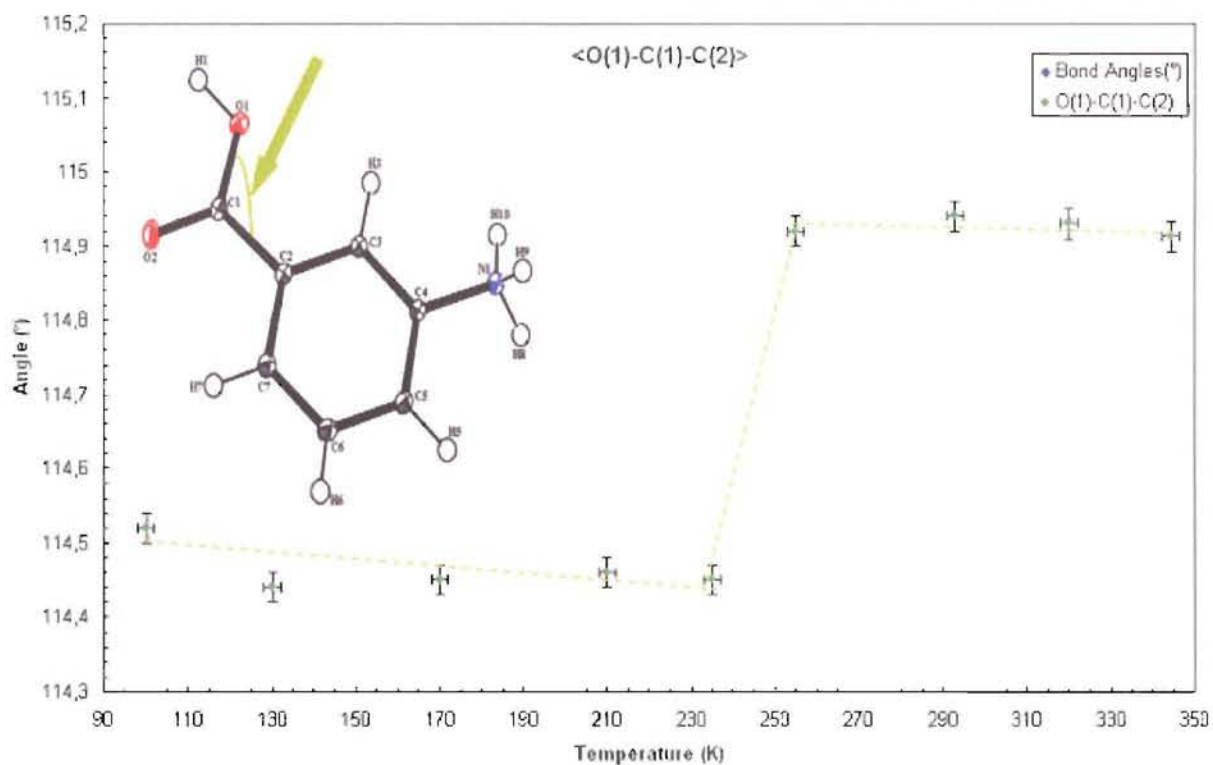
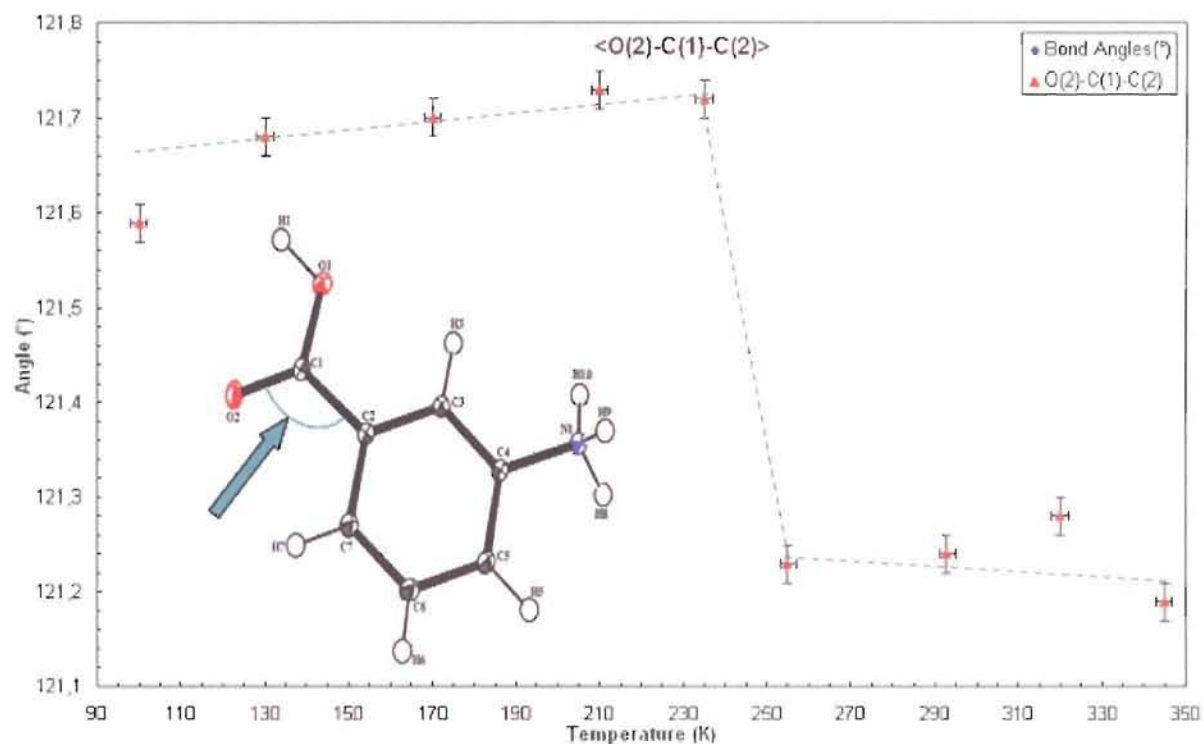
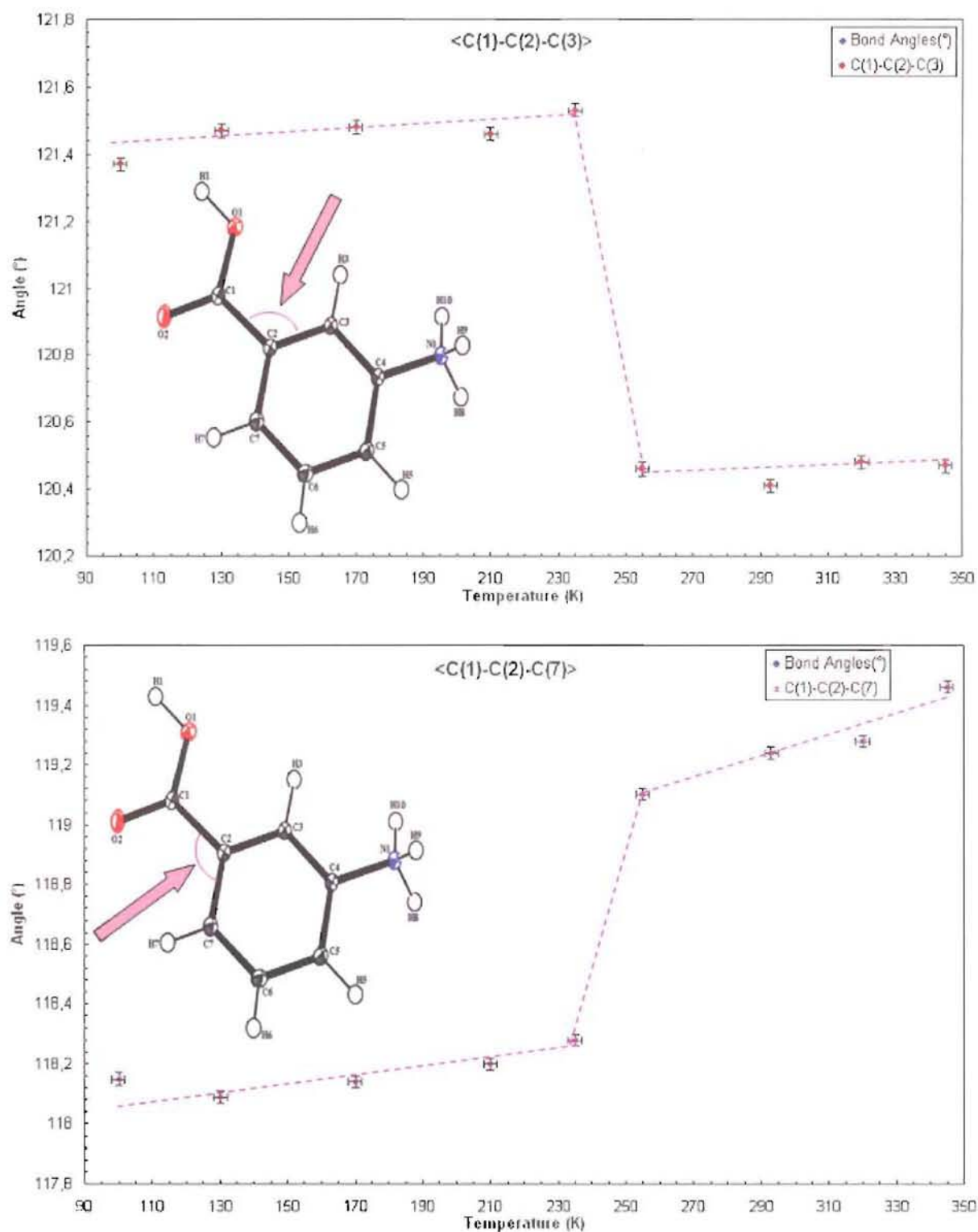


Figure 16. Variation des angles de liaisons O2-C1-C2 et O1-C1-C2 en fonction de la température

Nous avons aussi observé une contraction et une dilation de 1 ° pour les deux angles externes C1-C2-C3 et C1-C2-C7 respectivement (Figure 17). Malgré la faible variation la signature de la transition est clairement prononcée.



**Figure 17.** Variation des angles de liaisons C1-C2-C3 et C1-C2-C7 en fonction de la température.

### c- Le groupement ammonium –NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Les distances et les angles de liaisons observés pour le groupement ammonium –NH<sub>3</sub><sup>+</sup> dans la phase haute température ne montrent pas de modifications importantes par rapport aux valeurs observées dans la phase basse température à l'exception des angles C3-C4-N1 et C5-C4-N1 qui présentent des écarts significatifs de 0,76 et 1,4 ° respectivement. Ces écarts sont indiqués sur la **figure 18**.

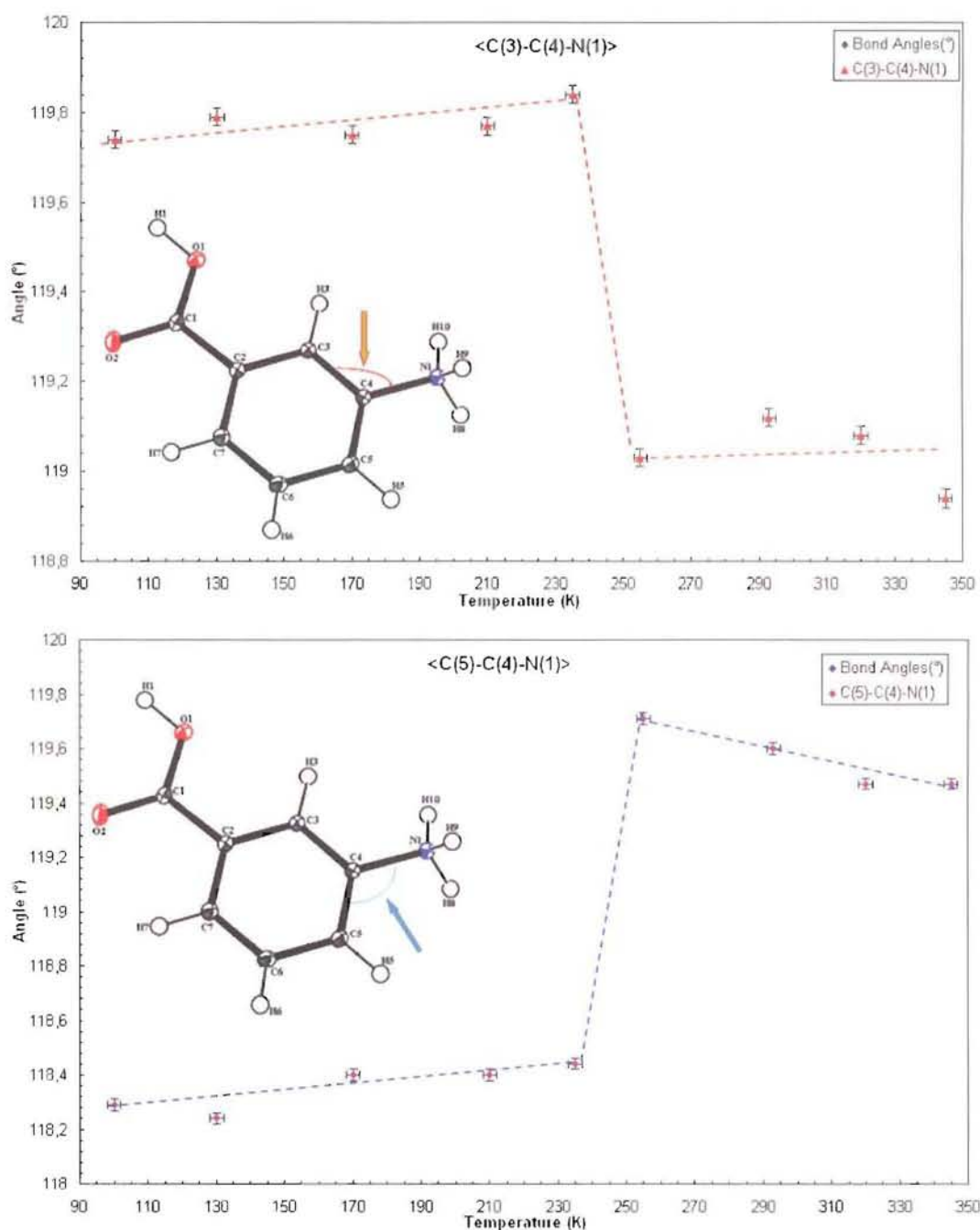


Figure 18. Variation de angles C3-C4-N1 et C5-C4-N1 en fonction de la température.

En conclusion, l'augmentation de la température de 100 K à 345 K s'accompagne d'un raccourcissement de l'ensemble des liaisons interatomiques avec une transition abrupte à la température de transition (246 K). Elles s'accompagnent d'un changement dans les angles de liaisons et d'une variation importante des angles de torsion indiquant la rotation du groupement carboxylique autour de la liaison C1—C2.

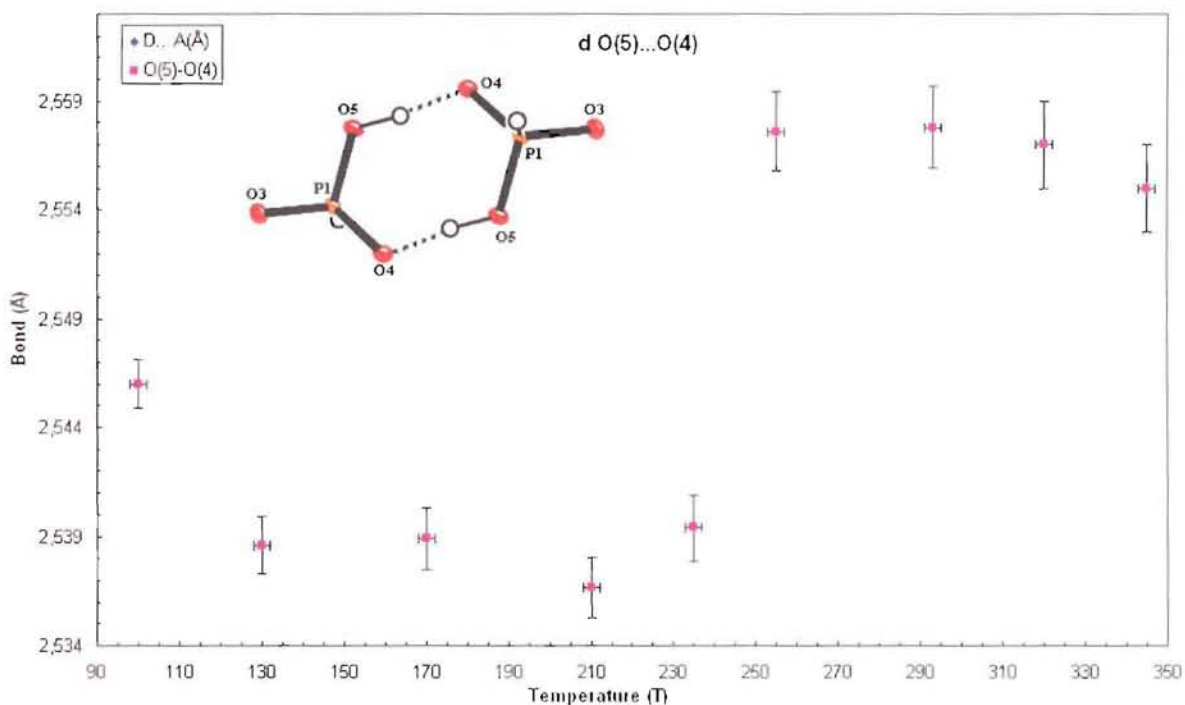
Ces contractions importantes ne sont pas la conséquence de la non correction des distances de l'agitation thermique puisque une telle correction est de l'ordre de quelques millièmes d'angström (0,001 Å à 100 K et 0,003 Å à 293 K) comme le montre l'analyse de l'agitation thermique en utilisant le formalisme TLS [22-26]. Cette analyse sera détaillée dans le paragraphe II-5-4.

L'expérience de diffraction de neutrons montre que cette transition de phase n'est pas due à la rotation du groupement ammonium. Ceci résulte principalement de l'interaction de chaque atome d'hydrogène avec trois atomes d'oxygène (N1-H10...O2; N1-H9...O3 et N1-H8...O4).

Les interactions intermoléculaires sont évidemment affectées par la transition de phase. Nous pouvons cependant nous demander si les liaisons hydrogène qui relient les groupements hydrogènephosphite et les cations organiques se comportent de la même manière.

## II- 5-2- Variation des interactions intermoléculaires.

Bien que l'interaction par pont hydrogène entre les groupements phosphite soit la plus forte et que le groupe se contracte, elle est sensible à la variation de la température. En effet la liaison O5...O4 a subi une dilatation de 0,013(2) Å lors de la transition de phase (**Figure 19**). Comme cette liaison hydrogène est dans le plan (a, c), sa dilatation contribue donc à l'augmentation du paramètre de maille a.



**Figure 19.** Variation de la liaison hydrogène interanion O5...O4 en fonction de la température.

Une autre information apportée par la variation des interactions moléculaires, concerne la liaison hydrogène la plus faible N1...O3. Celle-ci a subi une augmentation importante de 0,064(2) Å (**Figure 20**) lors du passage de la phase basse température à la phase haute température. Ceci est en accord avec la contraction de 0,0257(9) Å de la liaison P1—O3. L'allongement de cette liaison hydrogène dans la direction de l'axe c implique l'augmentation de ce dernier (**Figure 21**).

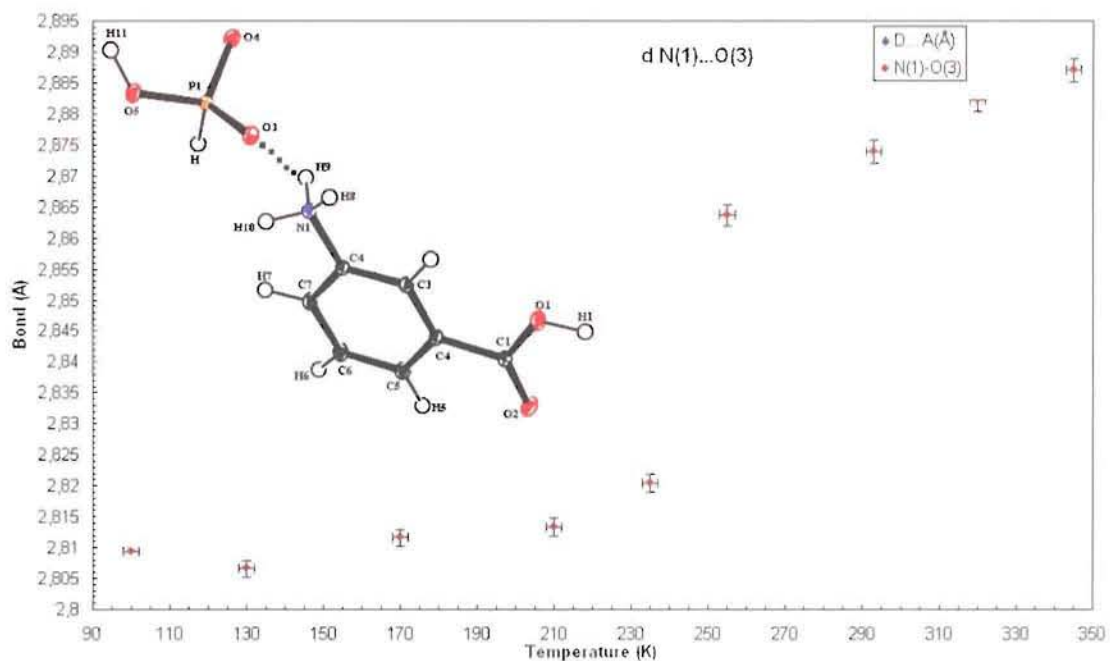


Figure 20. Variation de la liaison hydrogène interanion N1...O3 en fonction de la température.

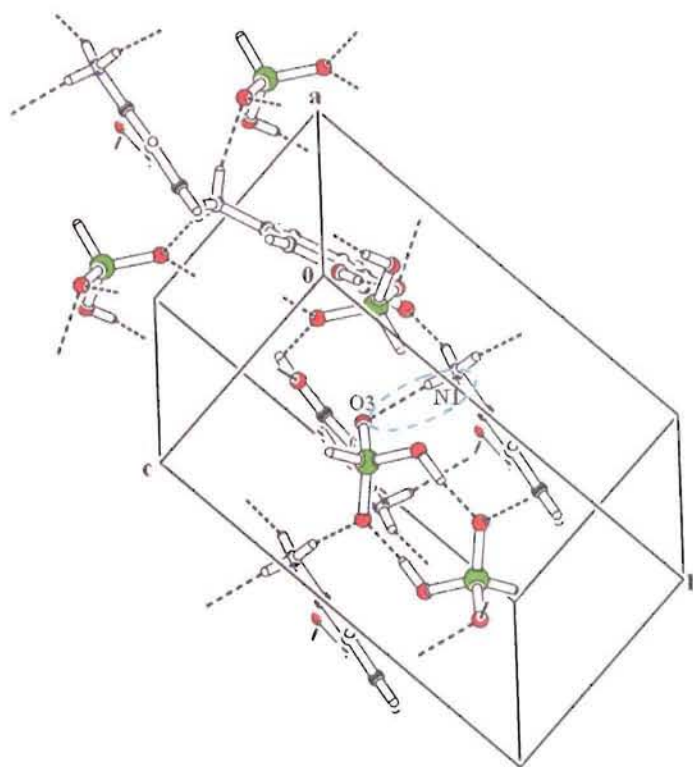


Figure 21. L'allongement de la liaison hydrogène N1...O3 dans la direction de l'axe c.



L'interaction entre le groupement phosphite et le groupement ammonium N1...O4 ainsi que l'interaction interaction N1...O2 augmente avec la température puisque on observe des contractions de 0,027(2) Å et 0,023(2) Å respectivement (Figure 22 et 23).

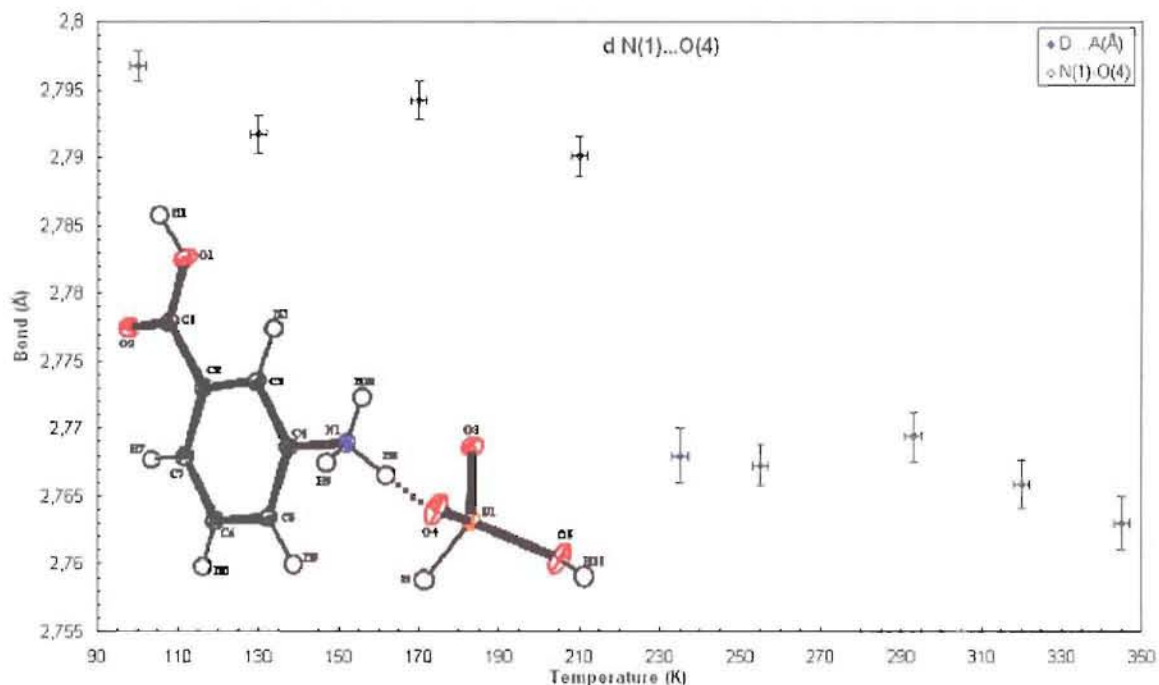


Figure 22. Variation de la liaison hydrogène interanion N1...O4 en fonction de la température.

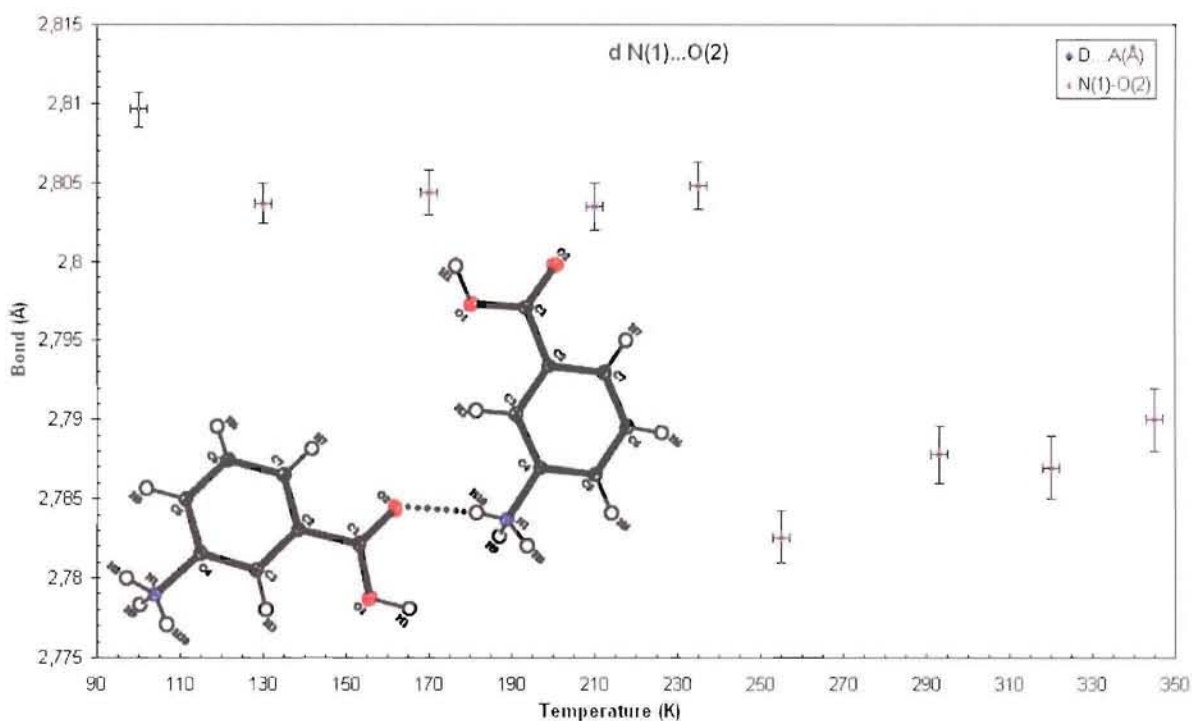


Figure 23. Variation de la liaison hydrogène interanion N1...O2 en fonction de la température.

Nous observons sur la **figure 24** que l'interaction N1...O4 est dans le plan (b, c) ; quant à l'interaction N1...O2 elle est dans le plan (a, b) comme l'indique la **figure 25**. Il en résulte que la contraction de ces deux liaisons hydrogène implique donc la contraction du paramètre de maille **b**.

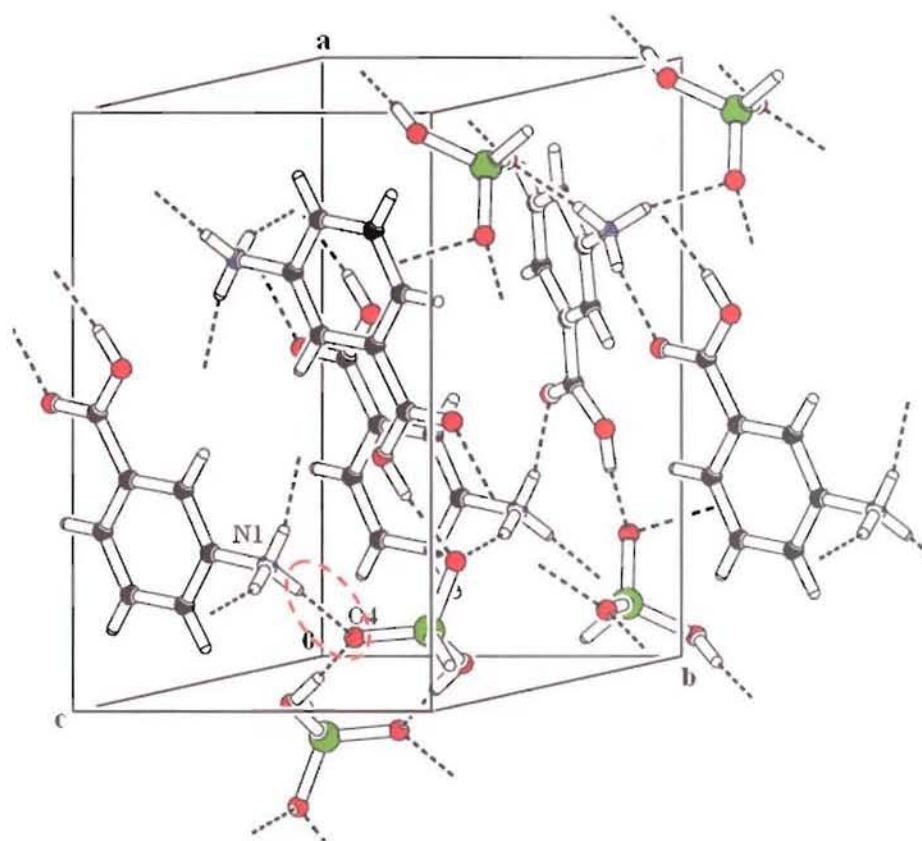


Figure 24. Vue de l'interaction N1...O4 dans le plan (b, c).

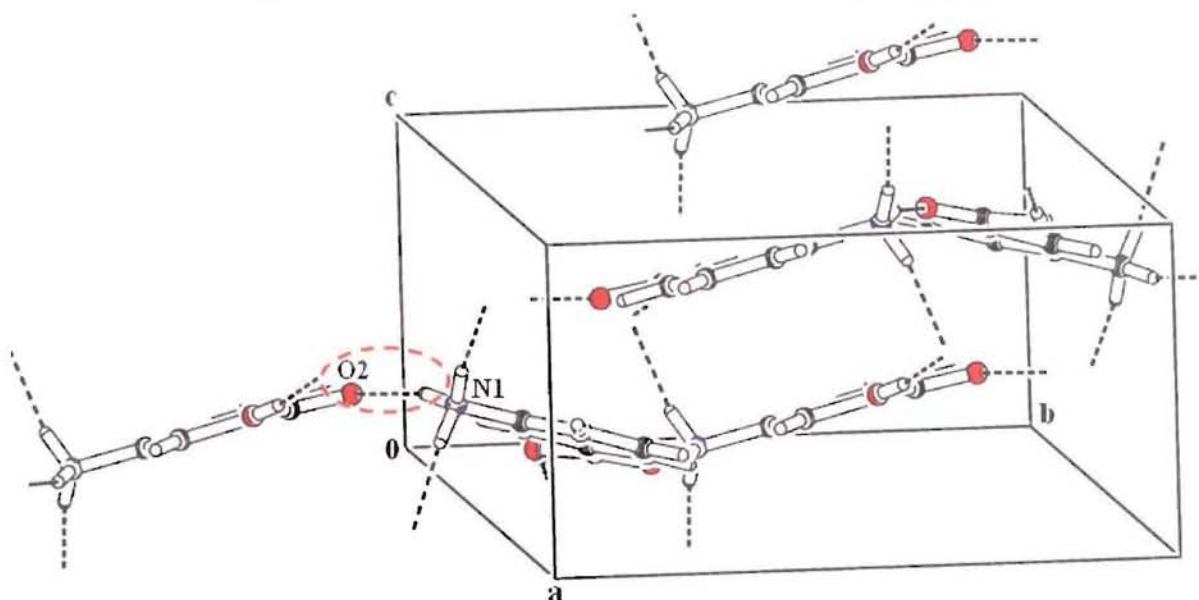


Figure 25. Vue de l'interaction N1...O2 dans le plan (a, b).

La variation de la température n'affecte que très peu l'interaction du groupement phosphite via son oxygène O3 avec le groupement carboxylique (**Figure 26**) et la liaison O1...O3 ne s'écarte que de 0,001(1) Å lors du passage de la phase (PBT) à la phase (PHT) (**Figure 27**).

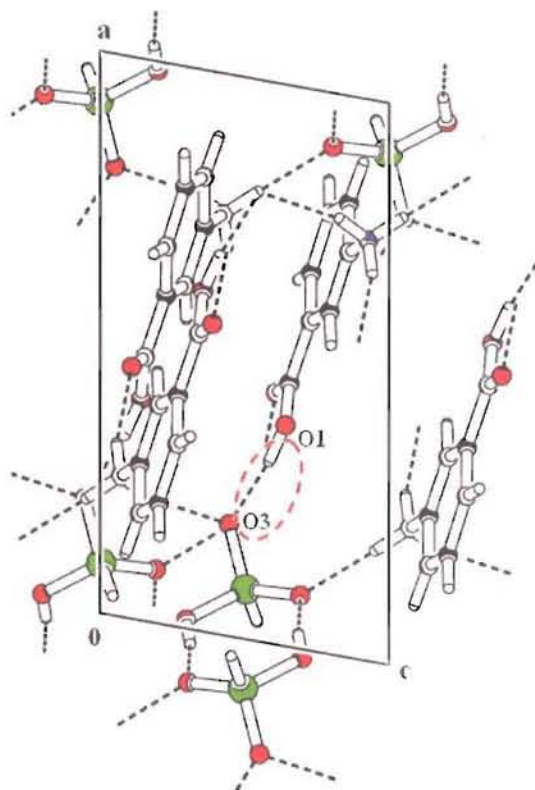


Figure 26. L'interaction anion-cation O1...O3.

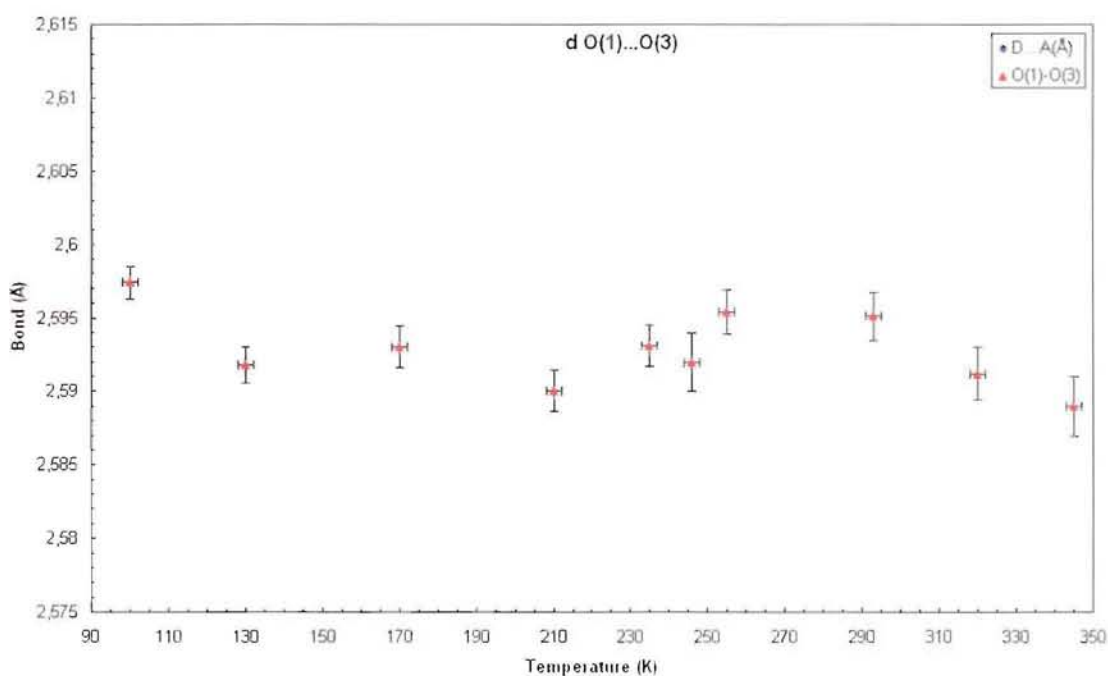


Figure 27. Variation de la liaison hydrogène O1...O3 en fonction de la température.

L'examen des variations des interactions intermoléculaires montre que l'augmentation de la température affaiblit les interactions O5...O4 et N1...O3. Cette dernière a subi une variation trois fois plus importante que les autres interactions. La dilation de ces deux interactions contribue donc à l'augmentation des paramètres **a** et **c**. En revanche, la force des interactions N1...O4 et N1...O2 augmente en fonction de la température et leur raccourcissement implique la contraction du paramètre **b**.

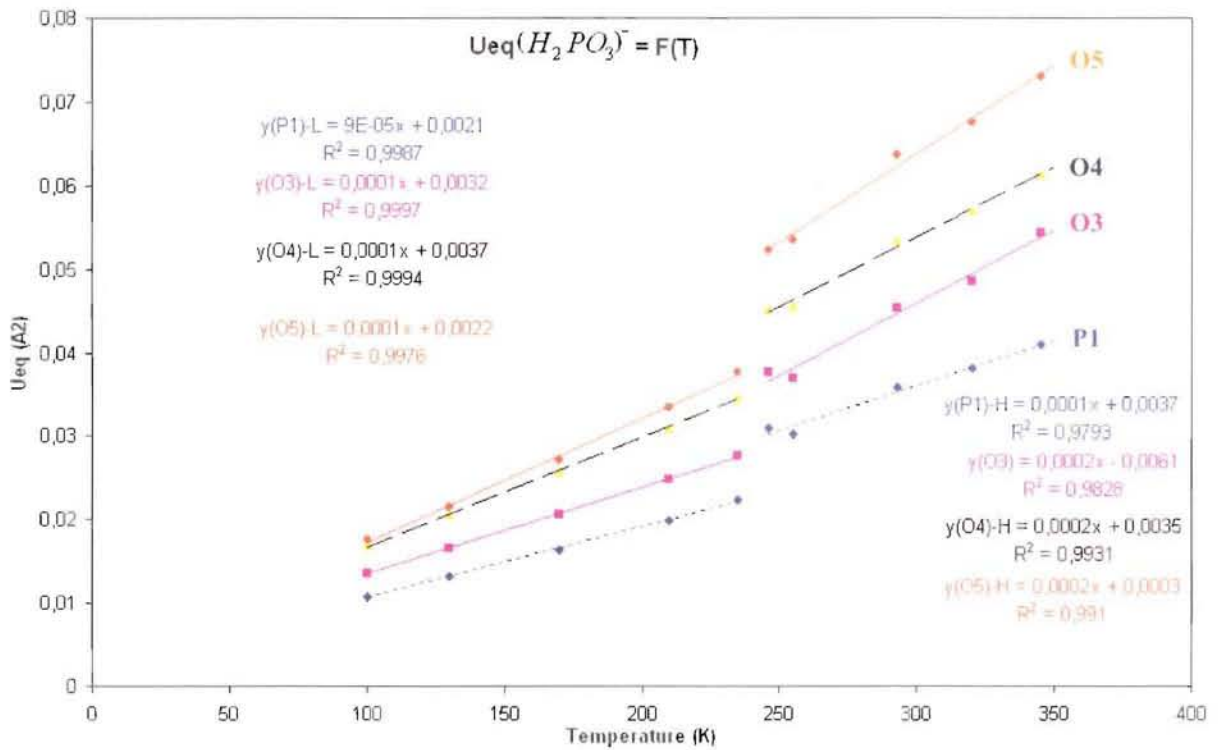
Après avoir étudié l'évolution en fonction de la température des distances, des angles de liaisons ainsi que les liaisons hydrogène dans les deux phases cristallines, nous avons entrepris une étude similaire concernant l'agitation thermique, donc des vibrations et du désordre possible des atomes lourds (atomes non hydrogène) afin d'estimer l'importance de l'entropie vibrationnelle sur la transition. Dans un premier lieu nous avons étudié la variation des facteurs d'agitation thermique isotropes puis nous avons effectué une étude plus précise des facteurs d'agitation thermique anisotrope.

### II- 5- 3- Variation des paramètres de d'agitation thermique

#### II- 5- 3- 1- Les facteurs d'agitation thermique isotrope $U_{eq}$ .

Comme il est montré sur la **figure 28**, les variations des paramètres d'agitation thermique isotrope en fonction de la température du groupement phosphite sont croissantes avec la température, linéaires avant et après la transition (246(2) K). Ces variations montrent l'existence de deux domaines cristallographiques correspondant aux phases basse et haute température. La transition est là aussi clairement mise en évidence au voisinage de la température critique  $T_c = 246(2)$  K, caractérisée par un saut systématique de tous les paramètres d'agitation thermique isotropes. Dans la phase (PHT), une anomalie existe pour l'atome O3 puisque la droite représentant la variation de son paramètre d'agitation thermique isotrope présente une ordonnée à l'origine négative ( $-0,0061 \text{ \AA}^2$ ). Comme  $U_{eq}$  représente le déplacement quadratique moyen de O3, donc une quantité positive, cette observation n'est pas physique et peut prédire la transition de phase. Après  $T_c$  (246(2) K), l'ordonnée à l'origine de O3 est égale à  $+0,0032 \text{ \AA}^2$  ce qui correspond à une vibration résiduelle statistiquement égale à celles des autres atomes de l'anion  $H_2PO_3^-$ . il faut aussi remarquer que, du point de vue cristallographique, cet atome est impliqué dans l'interaction moléculaire la plus perturbée

(N1...O3) lors de la transition de phase comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe II-5-2.



**Figure 28.** Variation des facteurs d'agitation thermique isotropes dans le groupement phosphate.

En ce qui concerne le cation organique (**Figure 29**) les paramètres d'agitation thermique isotropes de tous les atomes augmentent aussi linéairement pendant la montée en température avec un saut à la température critique de transition. Il faut noter que les valeurs des ordonnées à l'origine dans la phase (PHT) sont en général plus élevées que celles de la phase (PBT) (**Tableau 15**).

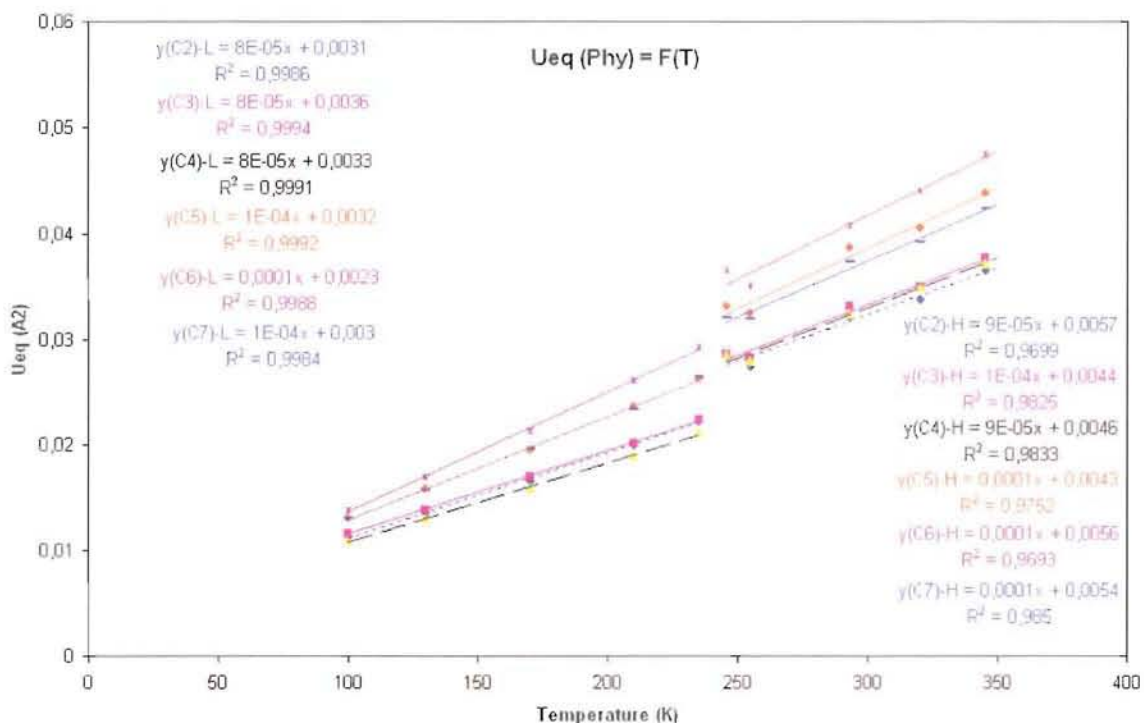


Figure 29. Variation des facteurs d'agitation thermique isotropes dans le cycle benzénique.

De même, les paramètres d'agitation thermique isotropes pour chacun des atomes des groupements ammonium et carboxylique augmentent progressivement de manière linéaire en fonction de la température avec une signature à la transition (Figure 30).

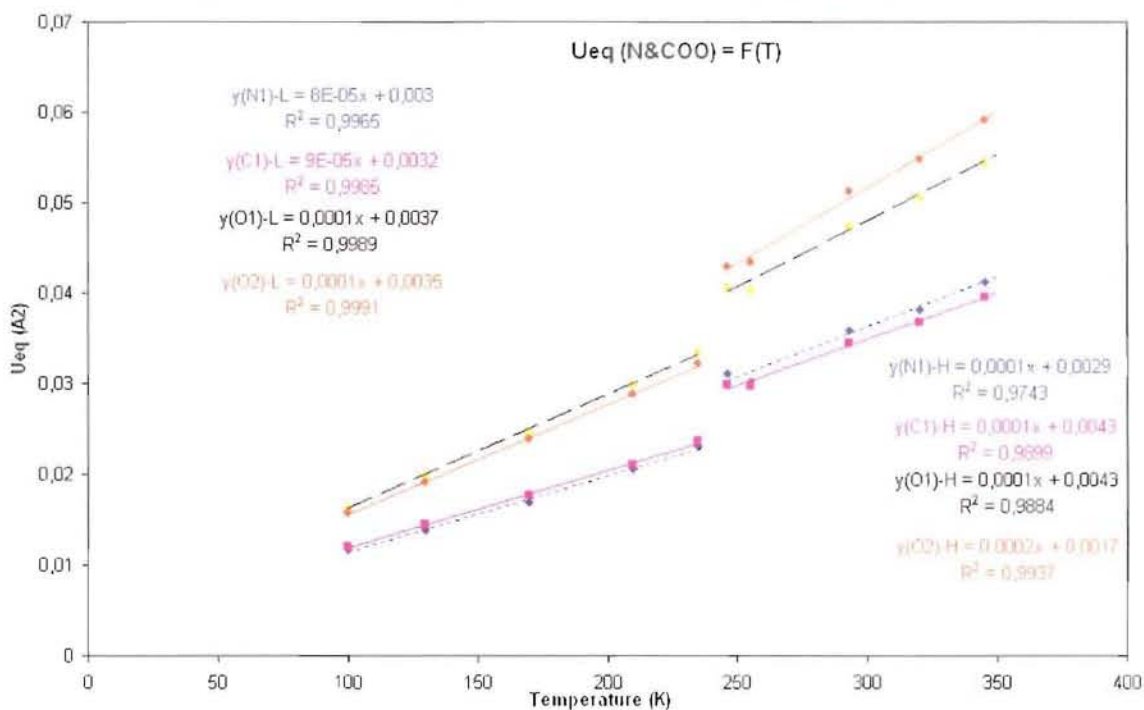


Figure 30. Variation des facteurs d'agitation thermique isotropes dans les groupements carboxylique et ammonium.

De manière générale, l'analyse globale des différentes courbes  $U_{eq} = f(T)$  de la phase basse température montre qu'il reste des vibrations résiduelles à  $T = 0$  K. Les extrapolations de ces courbes à  $T = 0$  K conduisent aux valeurs moyennes données dans le Tableau 15. Ces résultats sont comparables aux travaux de Boukhris *et al* sur  $(NH_4)_x K_{1-x} H_2 PO_4$  [27-28] et de Delarue *et al* sur  $(K Ti OPO_4)$  [29-30].

Par ailleurs, si on compare les paramètres d'agitation thermique isotrope obtenus dans la phase haute température à 293 K pour (m-CPAMP) à ceux obtenus pour les composés étudiés dans le chapitre III, on note que les valeurs, en moyenne, ne présentent aucune différence notable et donc ne permettent pas de prédire la transition de phase.

**Tableau 15.** Valeurs moyennes des valeurs positives de  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ ) extrapolées à  $T = 0$  K pour chaque groupement de m-CPAMP dans les phases (PBT) et (PHT).

Groupement	$\langle U_{eq} \rangle$ ( $\text{\AA}^2$ ) à $T = 0$ (PBT)	$\langle U_{eq} \rangle$ ( $\text{\AA}^2$ ) à $T = 0$ (PHT)
Phosphite	0,0028	0,0025
Phényle	0,0031	0,0050
carboxylique	0,0035	0,0034

En conclusion, l'examen des paramètres d'agitation thermiques de tous les atomes constituant la structure met en évidence les deux phases cristallographiques. Le comportement en fonction de la température étant linéaire, ces variations peuvent être décrites par un modèle harmonique.

Suite de ces résultats, nous avons étudié l'effet de la température sur l'évolution des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds obtenus à l'issue de l'affinement de chaque structure.

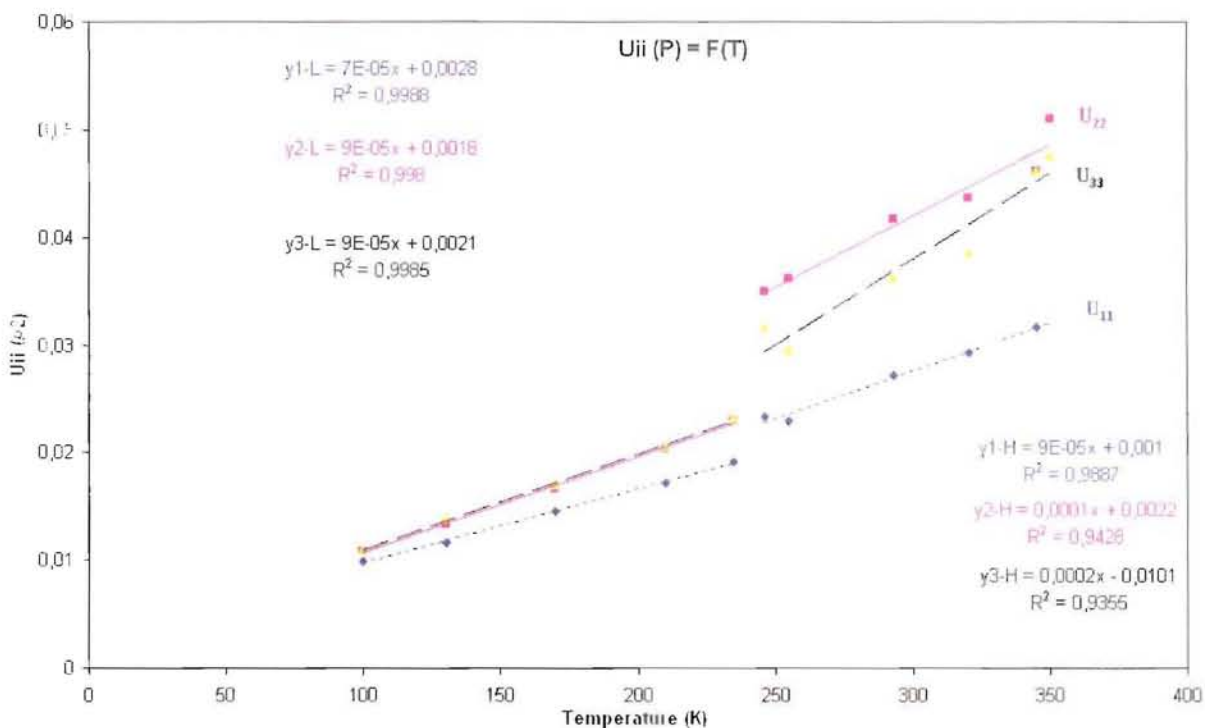
#### II- 5- 3- 2- Les facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Les éléments diagonaux  $U_{ii}$  du tenseur d'agitation thermique de tous les atomes lourds de m-CPAMP, subissent logiquement une augmentation sensible avec la température. L'analyse de l'évolution de ces paramètres révèle là aussi la transition de phase, caractérisée systématiquement par des cassures à  $T_c = 246(2)$  K.

On observe que les courbes représentant la variation en fonction de la température du paramètre  $U_{33}$  de tous les atomes du groupe phosphite dans la phase (PHT) possèdent une ordonnée à l'origine négative. Les valeurs absolues les plus élevées (-0,0191, -0,0349 et -

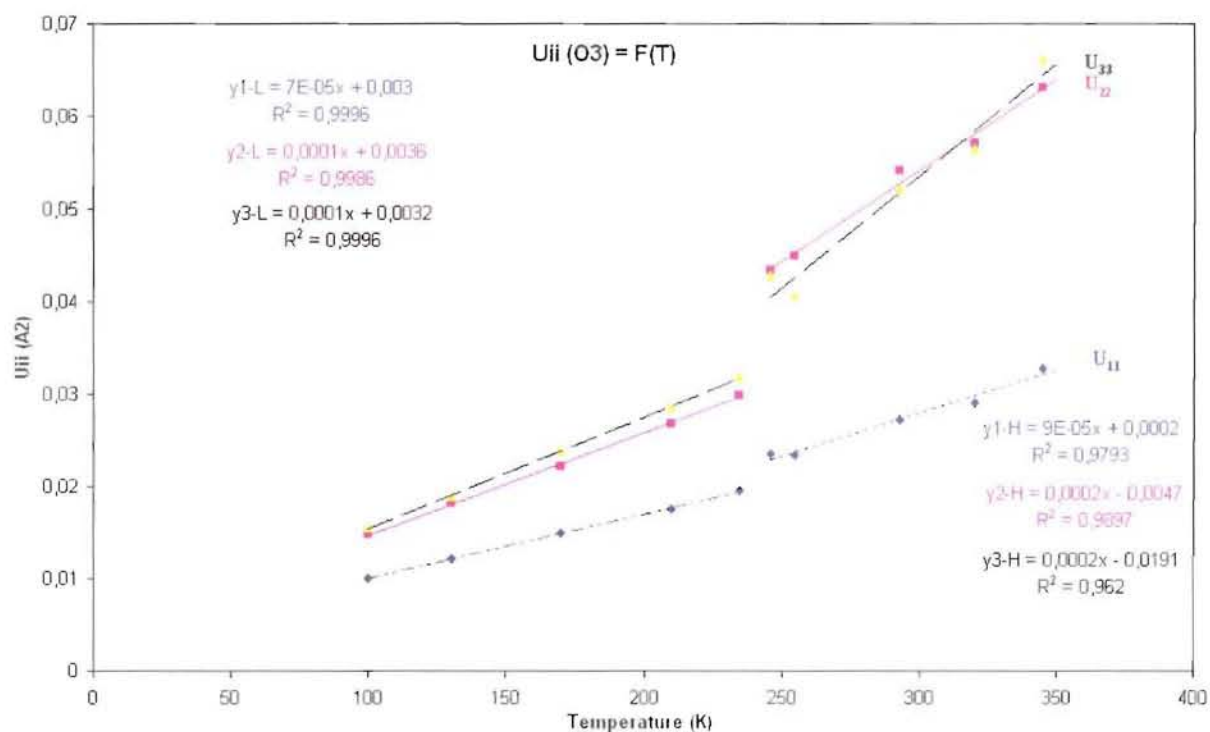
0,0284 Å<sup>2</sup>) correspondent respectivement aux atomes d'oxygène O3, O4 et O5 du groupement phosphite. Ce comportement anormal se généralise sur tous les atomes y compris ceux du cation organique.

Si on regarde en détail le décrochage des paramètres  $U_{ii}$  du groupement phosphite lors de la transition, on constate que la variation la plus prononcée s'effectue dans la direction **b** comme l'illustrent les **figures 31-34**. Le paramètre  $U_{22}$  de l'atome de phosphore P1 augmente de un facteur de 1,6, passant de 0,0229(6) Å<sup>2</sup> dans la phase (PBT) à 0,0361(8) Å<sup>2</sup> dans la phase (PHT) (**Figure 31**). De même, pour l'atome d'oxygène O3 le saut est de 0,0151(5) Å<sup>2</sup> (**Figure 32**). Quant à l'atome O4, on note un accroissement de 0,0224(7) Å<sup>2</sup> (**Figure 33**). Le décrochage le plus important du paramètre  $U_{22}$  concerne l'atome O5 : 0,0358(4) Å<sup>2</sup> soit un saut de 46 % (**Figure 34**). Le déplacement anisotrope de O5 dans la direction **b** peut s'expliquer par les interactions intermoléculaires. En effet, si on se réfère aux liaisons hydrogène intervenant dans le groupement phosphite (**Tableau 10**), nous constatons que l'atome O5 est donneur d'une seule liaison hydrogène (dans le plans (**a**, **c**)) tandis que les atomes O3 et O4 sont accepteurs de deux liaisons hydrogène ; l'atome O5 possède donc plus de degrés de liberté que O3 et O4.

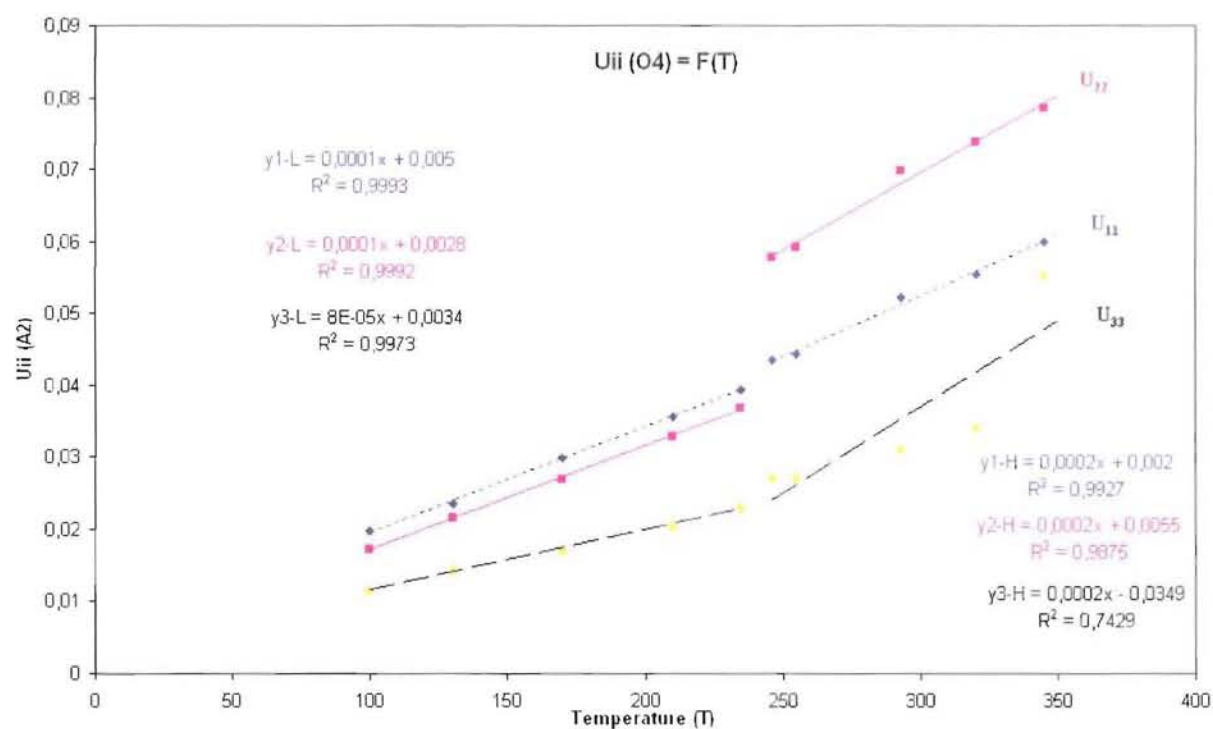


**Figure 31.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome **P1** en fonction de la température.

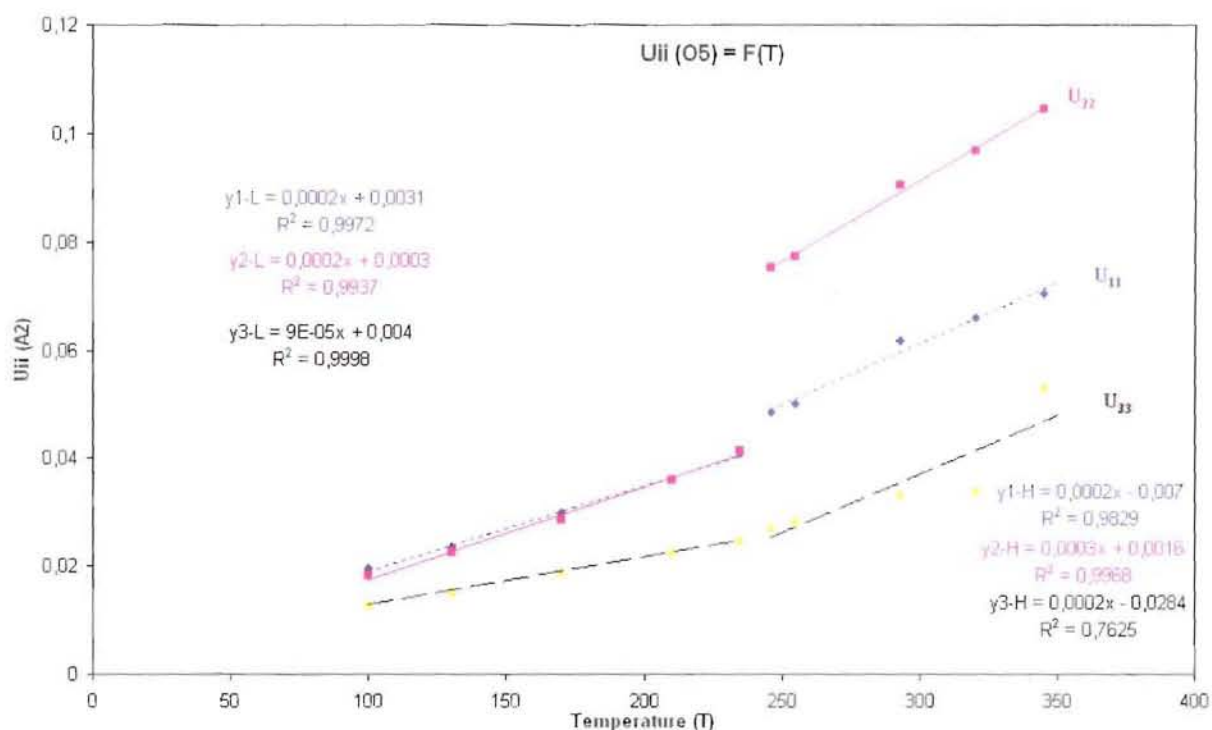




**Figure 32.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome **O3** en fonction de la température.



**Figure 33.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome **O4** en fonction de la température.



**Figure 34.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome **O5** en fonction de la température.

Examinons maintenant le cycle benzénique: les variations des coefficients diagonaux  $U_{ii}$  de tous les atomes en fonction de la température sont aussi linéaires dans les deux phases (**Figures 35-40 annexe 7**). Nous constatons une fois encore que le passage de la phase (PBT) à la phase (PHT) se manifeste par un saut à la température critique de transition. Comme observé dans l'anion  $H_2PO_3^-$ , les droites décrivant la variation du paramètre  $U_{33}$  dans la phase (PHT) présentent des ordonnées à l'origine négatives indiquant clairement la possibilité de transition. On remarque également que le mouvement des atomes de carbone suivant la direction **b** est plus important que suivant les deux autres directions principales. Les sauts les plus prononcés à la transition correspondent aux atomes C4 et C5 (**figures 37 et 38 annexe 7**), qui subissent une augmentation de  $0,0107(2) \text{ \AA}^2$  et  $0,0116(5) \text{ \AA}^2$  respectivement.

Les paramètres de déplacement atomique de l'atome N1 du groupement ammonium (**figure 41 (annexe 7)**) évoluent de manière quasi-identique à ceux de l'atome de carbone C4 auquel il est lié. Le passage de la phase (PBT) à la phase (PHT) entraîne un saut à la transition de  $0,0119(2) \text{ \AA}^2$  du paramètre  $U_{22}$ .

Contrairement au groupement phosphite et au noyau benzénique, l'étude des paramètres  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  des atomes d'oxygène du groupement carboxylique montre que le saut le plus important concerne le paramètre  $U_{33}$  (**figures 42-44 (annexe 7)**). On note aussi que les droites  $U_{33} = f(T)$  dans la phase (PHT) présentent les ordonnées à l'origine les plus négatives pour le cation organique. Ces valeurs sont de  $-0,0238$  et  $-0,0124 \text{ \AA}^2$  respectivement pour les atomes d'oxygène O1 et O2. Enfin analysons les pentes des droites  $U_{ii} = f(T)$  dans les deux phases cristallines afin d'interpréter le comportement vibrationnel de chaque atome.

Nous avons représenté sur les **figures 45 et 46** le gradient de l'agitation thermique (c-à-d la pente des droites  $U_{ii}=f(T)$ ) des différents groupements de m-CPAMP dans les phases basse et haute température respectivement. Dans les deux phases, les pentes les plus importantes concernent les coefficients  $U_{22}$  de l'atome O5 et  $U_{33}$  des oxygènes O1 et O2. Celles-ci diminuent d'un tiers lors de la transition de phase. De même les pentes des droites  $U_{33}$  du groupe phosphite diminuent de moitié à la transition. On note par contre aucune variation significative du groupe benzénique, dont les paramètres d'agitation thermique se comportent de manière identique.

Ces observations montrent d'une part le rôle des oxygènes O5, O1 et O2 et donc de leurs interactions intra et intermoléculaires dans la transition, et d'autre part le caractère rigide du cycle phényle.

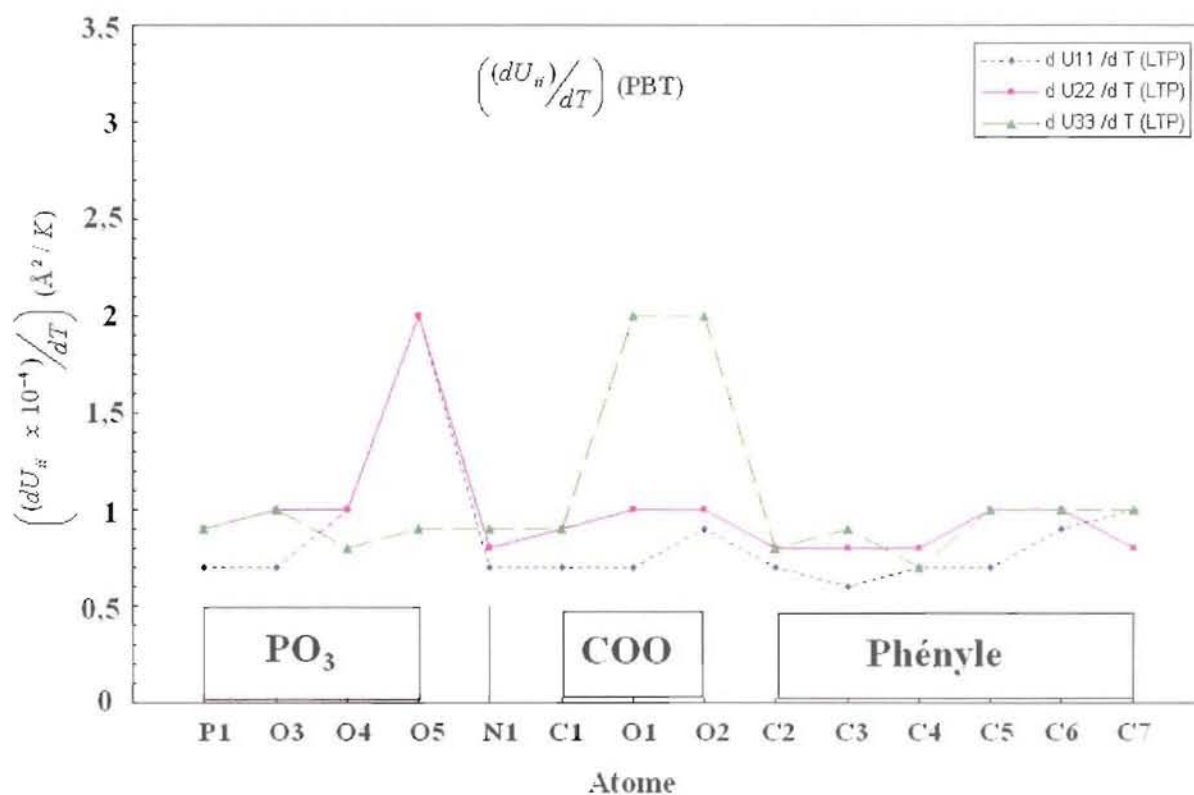


Figure 45. Le gradient de l'agitation thermique dans la phase basse température.

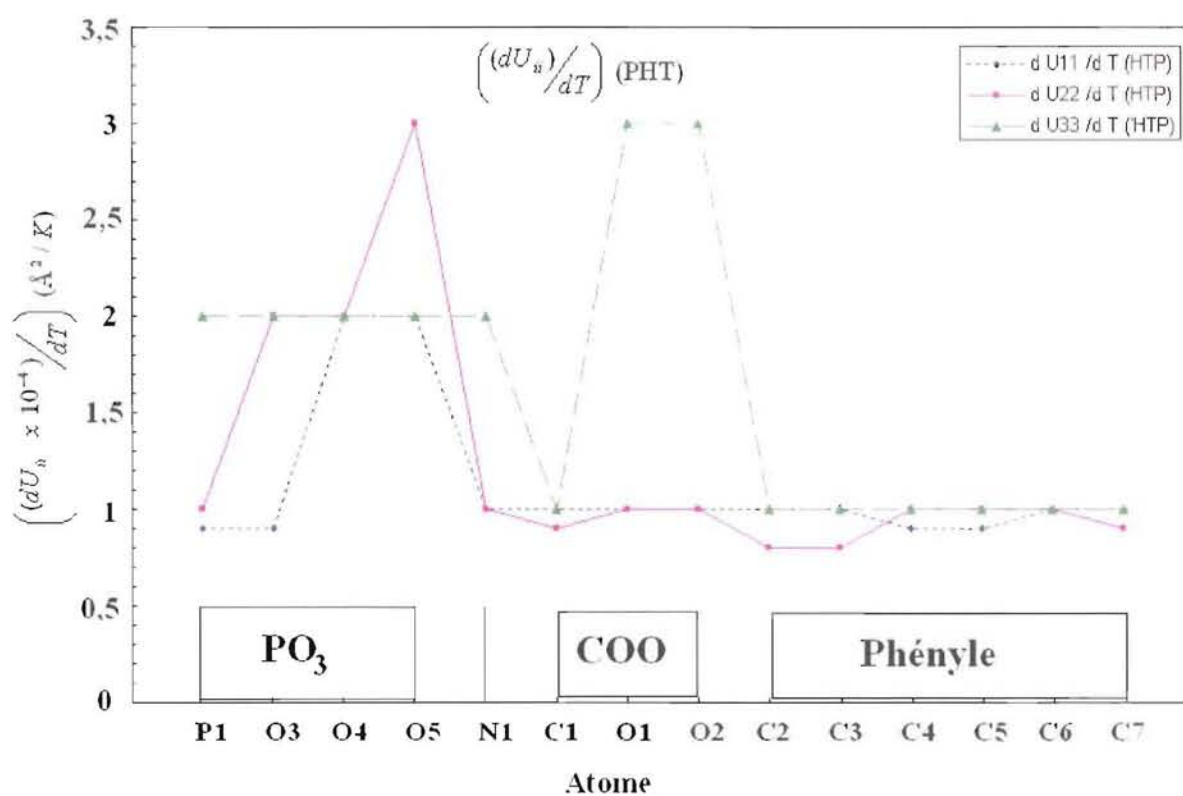


Figure 46. Le gradient de l'agitation thermique dans la phase haute température.

#### II- 5- 4- Analyse TLS de l'agitation thermique.

On peut aussi aborder l'étude des déplacements atomiques anisotropes par le formalisme (TLS +  $\Omega$ ) [22-26]. Son principe consiste à calculer les éléments des tenseurs **T** (Translation), **L** (Libration) et **S** (Translation-Libration ou appelée encore corrélation) par affinement de moindres carrés contre les coefficients  $U_{ij}$  des atomes supposés faire partie d'un groupement rigide de la molécule. Les éléments des tenseurs **T**, **L** et **S** ont été obtenus en utilisant le programme THMA11 [25-26] ; la comparaison des coefficients d'agitation thermique observés ( $U_{ij}$  obtenus en fin d'affinement structural) et calculés (à partir du modèle TLS +  $\Omega$ ) permet de déterminer si la molécule est rigide ou non.

##### II- 5- 4- 1- Analyse TLS de l'anion $H_2PO_3^-$ .

Nous avons considéré le groupement phosphite comme un groupement rigide (**Figure 47**). Le facteur d'accord (Rw) est de 0,19 et 0,07 à 100 et 293 K respectivement. Les valeurs élevées de Rw montrent que l'hypothèse du groupement rigide (TLS) est limitée comme l'indique le comportement vibrationnel différent des atomes d'oxygène (voir paragraphe précédent). Il faut noter, qu'il n'est pas possible d'utiliser un formalisme (TLS +  $\Omega$ ) puisque l'analyse RX ne permet pas le calcul des paramètres d'agitation thermique anisotropes de l'atome d'hydrogène H11.

Comme on pouvait s'y attendre, les valeurs des éléments de tenseurs **T**, **L** et **S** augmentent avec la température. On note que les valeurs des amplitudes de libration (**L11**, **L22** et **L33**) à 100 K ne sont pas significatives. Par contre, à 293 K nous constatons que ces valeurs sont du même ordre de grandeurs dans les trois directions principales. On note aussi que l'amplitude de libration **L12** est sensiblement égale à celles de **L11**, **L22** et **L33**. Ce résultat est cohérent avec les changements structuraux observés dans le paragraphe **II- 4- 4** : changement de l'angle  $\beta$  lors de la transition suite à la rotation de la molécule m-CPAMP dans le plan (**a**, **c**). Concernant les translations (**T11**, **T22** et **T33**), on note que leurs amplitudes sont du même ordre de grandeur suivant les trois directions principales.

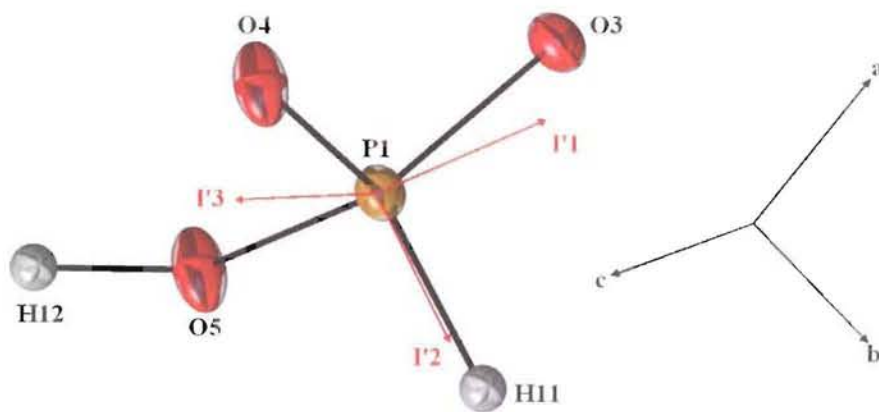


Figure 47. Orientation des axes d'inertie de l'anion  $H_2PO_3^-$  par rapport aux axes cristallographique à 100 K.

Tableau 16. Les éléments des tenseurs T ( $\text{\AA}^2$ ), L ( $^\circ^2$ ) et S (rad  $\text{\AA}$ ) de l'anion  $H_2PO_3^-$  à 100 K et 293 K.

	100 K	293 K
T ( $\text{\AA}^2$ )	T11 = 0,011(6)	T11 = 0,031(5)
	T12 = 0,001(5)	T12 = -0,006(4)
	T13 = -0,003(5)	T13 = -0,008(5)
	T22 = 0,001(7)	T22 = 0,041(5)
	T23 = -0,001(5)	T23 = 0,002(5)
	T33 = 0,011(5)	T33 = 0,035(4)
L ( $^\circ^2$ )	L11 = 13(17)	L11 = 62(10)
	L12 = 25(20)	L12 = 52(16)
	L13 = 1(28)	L13 = -15(28)
	L22 = 4(26)	L22 = 58(22)
	L23 = -3(12)	L23 = -17(12)
	L33 = 16(26)	L33 = 55(18)
S (rad $\text{\AA}$ )	S11 = -0,002(3)	S11 = -0,000(2)
	S12 = -0,001(5)	S12 = 0,002(5)
	S13 = -0,001(4)	S13 = 0,003(4)
	S21 = 0,001(3)	S21 = 0,001(2)
	S22 = -0,001(4)	S22 = 0,001(4)
	S23 = -0,000(3)	S23 = -0,001(2)
	S31 = -0,006(6)	S31 = -0,001(5)
	S32 = -0,001(2)	S32 = -0,005(2)
	S33 = 0,003(5)	S33 = -0,000(4)
Rw	0,19	0,07

Facteur d'accord:  $Rw = [\sum w(U_{\text{obs}}^{ij} - U_{\text{cal}}^{ij})^2 / \sum w(U_{\text{obs}}^{ij})^2]^{1/2}$ ;  $w = \sigma[\langle U_{\text{obs}}^{ij} \rangle]^{-2}$

## II- 5- 4- 2- Analyse TLS du cation $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

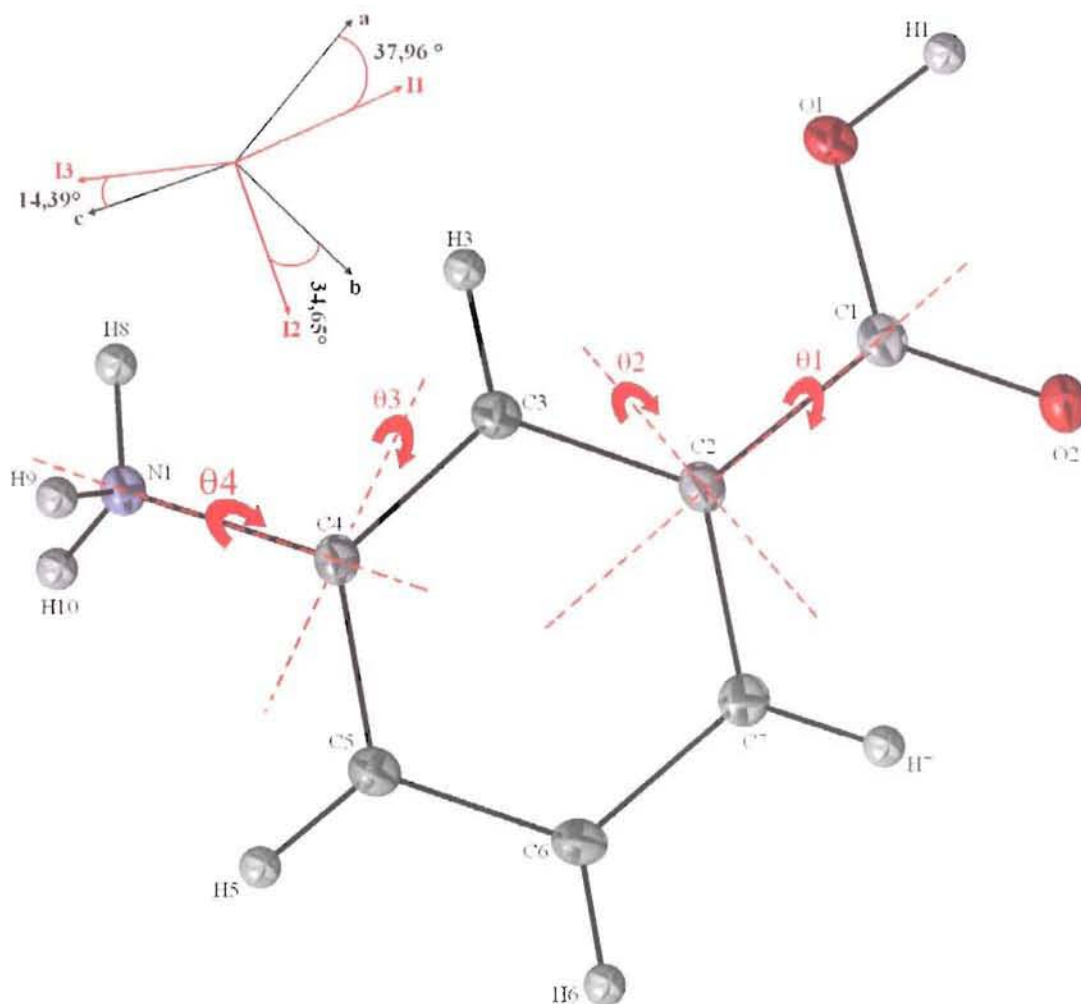
Dans un premier temps, nous avons considéré le cation comme une unité rigide, le facteur de confiance  $R_w$  est alors de 0,152 à 100 K et de 0,198 à 293 K. Ces valeurs élevées de  $R_w$ , indiquent que le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$  ne peut pas être considéré comme une unité rigide. Comme nous l'avons observé pour l'anion, l'hypothèse TLS pure n'est pas satisfaisante, en accord avec l'analyse précédente des paramètres d'agitation thermique pour les atomes C1, O1 et O2. Nous avons donc ajouté au précédent modèle d'affinement (TLS) deux mouvements décrivant les vibrations du groupement carboxylique (modèle TLS+  $\Omega$ ):

- **01**: libration du groupement carboxylique (C1, O1 et O2) par rapport au plan moyen du cycle benzénique.
- **02**: rotation du groupement carboxylique (O1 et O2) autour de la liaison C1—C2.

Concernant le groupement ammonium (**Figure 48**), seule la libration par rapport au plan moyen du cycle benzénique (**03**) est prise en considération. L'introduction de la rotation de ce groupement autour de la liaison C4—N1 (**04**) n'est pas possible, puisque les paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été considérés comme isotropes lors de l'affinement contre les données des rayons X\*. L'utilisation du modèle de segments rigides (TLS+ $\Omega$ ) a conduit à une excellente convergence, puisque les facteurs de confiance ( $R_w$ ) obtenus à la fin des affinements sont 0,038 et 0,026 à 100 K et 293 K respectivement. Ces valeurs révèlent l'importance de l'introduction des mouvements internes (**0i**) dans le modèle. A titre indicatif, les éléments des tenseurs T, L et S ainsi que les amplitudes des mouvements internes par rapport aux axes cristallographiques sont consignés dans le **tableau 17**.

---

\* L'introduction des paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes d'hydrogène obtenus par diffraction neutronique dans le formalisme (TLS+ $\Omega$ ), aurait pu permettre de prendre en considération la rotation du groupement ammonium autour de la liaison C4—N1 (**Tableau 18**, Annexe 7). Cependant les facteurs statistiques ( $R_w$ ) en fin d'affinement (TLS +  $\Omega$ ) sont 5 fois plus élevés que ceux obtenus aux RX. Si l'étude neutrons permet de trouver les mêmes paramètres de translation, en revanche il y a un désaccord important de manière générale pour les paramètres décrivant les rotations ( $L_{ij}$ ,  $\theta_i$ ). La raison de ce désaccord, développée dans le chapitre suivant, est la qualité moindre des données neutrons. Cependant l'analyse neutrons montre que l'amplitude de rotation (**04**) (**Figure 48**) est comparable à celles des autres groupements (**01**, **02**, **03**). Ce résultat montre que la rotation du groupement ammonium n'est libre, empêchée par l'implication des trois atomes d'hydrogène (H8, H9 et H10) dans des interactions intermoléculaires.



**Figure 48.** Les modes de vibrations internes et l'orientation des axes d'inertie de la molécule par rapport aux axes cristallographique à 100 K.

Comme attendu, nous constatons que les amplitudes de libration et de translation augmentent lorsque la température augmente de 100 K à 293 K. En effet, les coefficients principaux de translation et de libration à 293 K sont trois fois plus élevés que ceux obtenus à 100 K. L'amplitude de libration le long de l'axe L33 du cation est plus importante que celle suivant les deux autres axes (L11 et L22) pour les deux températures. Il est aussi intéressant de noter que l'amplitude de la libration L12 est du même ordre de grandeur que L11 et L22. Ceci vient confirmer la libration de la molécule le long de l'axe cristallographique **b**, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe **II-4-4**. On notera le peu d'anisotropie de translation que ce soit pour la phase (PBT) ou la phase (PHT).



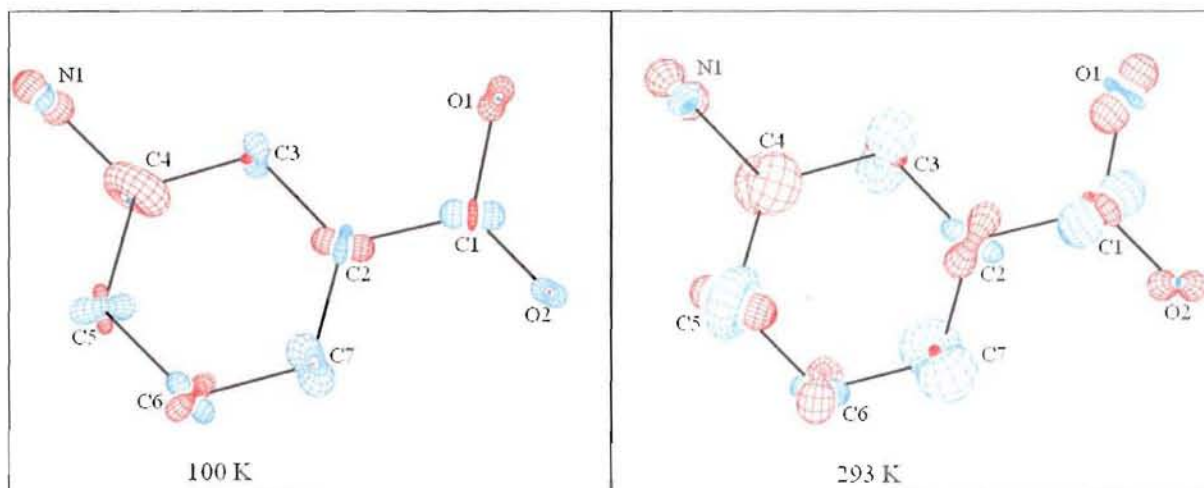
**Tableau 17.** Les éléments des tenseurs T ( $\text{Å}^2$ ), L ( $^\circ^2$ ) et S (rad Å) du cation  $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}^+$  après introduction des modes de vibrations internes à 100 K et 293 K.

	100 K	293 K
<b>T (<math>\text{Å}^2</math>)</b>	<b>T11 = 0,0107(3)</b>	<b>T11 = 0,0307(6)</b>
	T12 = -0,0002(3)	T12 = 0,0017(5)
	T13 = -0,0012(3)	T13 = -0,0026(6)
	<b>T22 = 0,0113(3)</b>	<b>T22 = 0,0337(7)</b>
	T23 = -0,0001(3)	T23 = 0,0006(7)
	<b>T33 = 0,0113(4)</b>	<b>T33 = 0,0299(8)</b>
<b>L (<math>^\circ^2</math>)</b>	<b>L11 = 1,5(6)</b>	<b>L11 = 4,53(1,51)</b>
	L12 = 1,8(6)	L12 = 5,30(1,21)
	L13 = 1,0(7)	L13 = 1,83(1,39)
	<b>L22 = 2,4(7)</b>	<b>L22 = 7,19(1,15)</b>
	L23 = -0,3(7)	L23 = 1,38(1,57)
	<b>L33 = 3,3(7)</b>	<b>L33 = 12,59(1,47)</b>
<b>S (rad Å)</b>	S11 = 0,0002(2)	S11 = 0,0016(4)
	S12 = -0,0004(3)	S12 = -0,0012(6)
	S13 = -0,0002(2)	S13 = -0,0008(4)
	S21 = 0,0001(2)	S21 = 0,0003(3)
	S22 = -0,0006(3)	S22 = -0,0014(6)
	S23 = -0,0001(2)	S23 = -0,0008(3)
	S31 = -0,0004(1)	S31 = -0,0015(3)
	S32 = 0,0003(2)	S32 = 0,0005(5)
	S33 = 0,0004(2)	S33 = -0,0002(5)
<b><math>\Theta 1</math> (<math>^\circ^2</math>)</b>	3,14	8,84
<b><math>\Theta 2</math> (<math>^\circ^2</math>)</b>	3,05	10,45
<b><math>\Theta 3</math> (<math>^\circ^2</math>)</b>	3,05	10,45
<b>Rw</b>	<b>0,038</b>	<b>0,026</b>

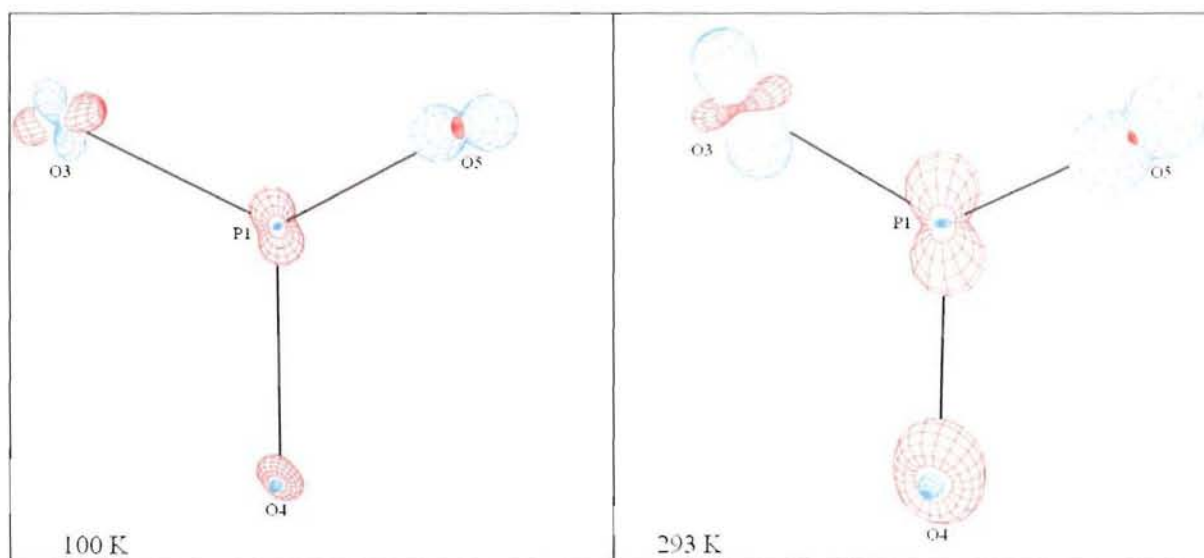
Facteur d'accord:  $Rw = [\sum w(U_{\text{obs}}^{ij} - U_{\text{cal}}^{ij})^2 / \sum w(U_{\text{obs}}^{ij})^2]^{1/2}$ ;  $w = \sigma[\langle U_{\text{obs}}^{ij} \rangle]^{-2}$

Les différences entre les coefficients d'agitation thermique obtenus en fin d'affinement ( $U_{\text{obs}}$ ) et ceux calculés par le formalisme (TLS+ $\Omega$ ) [22-24] sont représentés sur les figures 49 et 50 en utilisant le programme PEANUT [31]). Tout d'abord à l'échelle habituellement utilisée (1,54, soit 50% de probabilité) ces différences sont quasiment invisibles, il a fallu utiliser un facteur d'échelle de 12,3 pour représenter ces différences (Figures 49, 50). Donc le modèle (TLS+ $\Omega$ ) est parfaitement adéquat pour décrire les vibrations atomiques des deux phases. La figure 49 montre de plus que les vibrations non prises en compte semblent être identiques pour les 2 phases à un coefficient multiplicatif près: le cation organique présente des amplitudes de vibrations résiduelles plus prononcées dans la direction orthogonale au plan moyen du cycle benzénique, en particulier pour les atomes C3, C5 et C7. Nous remarquons aussi que les vibrations résiduelles des atomes C1 et C2 se trouvent dans la direction de l'atome O1 à 293 K tandis qu'à 100 K ces vibrations résiduelles sont observées le long de la liaison C1-C2. Ceci est en corrélation avec la contraction et la dilatation des angles externes (C1-C2-C3) et (C1-C2-C7) respectivement comme le montre la figure 17 (paragraphe II- 5-1-2).

Comme illustré sur la figure 50, les atomes d'oxygène du groupement  $H_2PO_3^-$  présentent des résidus d'amplitudes de vibration dans les directions des contacts intermoléculaires. Ces amplitudes sont plus prononcées pour les atomes d'oxygène O3 et O5, en relation avec les interactions intermoléculaires dans lesquelles sont impliqués ces atomes. En effet, lors de la transition de phase l'interaction (N1...O3) subit une dilatation importante de 0,064(2) Å dans la direction  $c$ , c'est à dire dans la direction des vibrations résiduelles des atomes N1 et O3. L'implication de l'atome d'oxygène O4 dans deux interactions intermoléculaires dont les variations sont opposées lors de la transition, se traduit par des vibrations résiduelles quasiment isotropes: en effet, lors de la transition l'interaction N1...O4 se contracte de 0,027(2) Å alors que la l'interaction O5...O4 se dilate de 0,013(2) Å.



**Figure 49.** Représentation graphique des différences entre les déplacements quadratiques moyens dans le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$  à 100 et 293 K à l'échelle 12,3. Les différences positives ( $U_{obs}-U_{cal} > 0$ ) sont en bleu et les négatives en rouge.



**Figure 50.** Représentation graphique des différences entre les déplacements quadratiques moyens dans le groupement  $H_2PO_3^-$  à 100 et 293 K à l'échelle 12,3. Les différences positives ( $U_{obs}-U_{cal} > 0$ ) sont en bleu et les négatives en rouge.

En conclusion, les évolutions des longueurs et angles de liaisons, les variations des interactions intermoléculaires et des paramètres d'agitation thermique en fonction de la température sont cohérentes entre elles et démontrent la précision des mesures effectuées. Elles permettent l'hypothèse suivante: lorsqu'on passe la transition depuis la phase basse température vers la phase haute température, les liaisons P—O raccourcissent et se renforcent. Une évolution sensiblement identique est observée pour le cation. Les structures moléculaires des deux ions formant le composite deviennent donc plus covalentes. Corrélativement, les liaisons hydrogène impliquées dans la formation du dimère  $H_4P_2O_6^{-2}$  s'affaiblissent, celui-ci prends une conformation chaise induisant alors plus de degrés de liberté de vibration dans la direction de l'axe **b**. Ce changement de conformation induit une dilatation importante de 0,064(2) Å de l'interaction la plus faible (N1...O3). L'affaiblissement de cette dernière dans la direction de l'axe **c** est corrélé à l'augmentation des vibrations la transition de phase est donc le résultat d'un jeu subtil entre effet électronique (variation du degré de covalence) et vibrations anisotropes (interaction électron - phonon). C'est pourquoi, nous prévoyons d'effectuer des mesures spectroscopiques par spectroscopie de neutrons inélastiques, IR et RAMAN en fonction de la température.

### III- Conclusion

Ce chapitre a permis de mieux comprendre le comportement du m-CPAMP en fonction de la température. Nous avons détaillé les différentes variations au niveau du réseau cristallin ainsi qu'à l'échelle moléculaire. Nous avons tout d'abord effectué une étude précise de la variation des paramètres de maille en fonction de la température entre 100 et 320 K. La précision de ces mesures a permis la mise en évidence d'une transition de phase isostructurale réversible et de premier ordre à 246(2) K avec une hystérésis de 3,6 K. Il faut noter que la cette transition de phase, très rapide et brutale, est similaire à celles décrites dans la littérature voir par exemple [32-33].

Nous avons montré à partir des coefficients de dilatation/contractions thermiques que les déformations thermiques sont anisotropes; il y a dilatation dans les directions **a** et **c** et contraction dans la direction **b**.

Une analyse calorimétrique DSC postérieure à nos mesures rayons X a aussi établi l'existence d'un changement de phase réversible, se produisant à 246 K lorsque la température croît, et à 249 K lorsque la température décroît, en parfait accord avec nos résultats des mesures cristallographiques.

Nous avons également étudié la variation en fonction de la température de la structure cristalline pour suivre l'empilement cristallin avant et après cette transition de phase. Nous avons montré, que la variation de la température entraîne un changement aussi bien des longueurs que des angles de liaisons dans les deux groupements constituant la molécule de m-CPAMP : le caractère covalent des deux ions augmente dans la phase (PHT). L'empilement cristallin n'est pas profondément modifié par la variation de la température puisque la transition est isostructurale: les groupements phosphite et les cations organiques restent toujours liés entre eux par les mêmes liaisons hydrogène. En revanche, l'examen des variations des interactions intermoléculaires montre qu'à la transition, lorsque la température augmente, les interactions O4...O5 et N1...O3 sont affaiblies. La dilatation de ces deux interactions contribue donc à l'augmentation des paramètres **a** et **c**. Par ailleurs, la force des interactions N1...O4 et N1...O2 augmente lors de la transition et leur raccourcissement implique la contraction du paramètre **b**.

Nous avons aussi étudié l'effet de l'augmentation de la température sur les paramètres d'agitation thermique. Nous avons montré, en analysant tout d'abord les coefficients d'agitation thermique isotrope, que la variation en fonction de la température de tous les atomes lourds est linéaire accompagnée d'un saut à la température critique de la transition.

Cette variation linéaire reflète le caractère harmonique des vibrations dans toutes les directions.

Nous avons révélé dans un deuxième temps que les facteurs d'agitation thermique anisotropes croissent linéairement pendant la montée en température avec un saut abrupt à la température de transition, l'amplitude de l'agitation thermique étant plus forte dans la direction où les forces de cohésion sont les plus faibles. Les ordonnées à l'origine des droites  $U_{ii} = f(t)$  sont en général négatives dans la phase haute température. Cette anomalie est en relation avec la transition observée. L'examen du changement de pente de ces courbes  $U=f(T)$  a permis d'analyser le comportement de chaque atome et de mettre en évidence les atomes sensibles à la transition.

Enfin, la modélisation (TLS+ $\Omega$ ) des paramètres de déplacement atomique a permis de mettre en évidence la corrélation qui existe entre les vibrations moléculaires et la force des interactions par liaisons hydrogène et donc le rôle déterminant de ces vibrations dans le mécanisme de la transition de phase. Ces dernières augmentent sous l'effet de l'affaiblissement de la force des interactions intermoléculaires induit par les changements stéréochimiques de l'anion phosphite.

## **IV- Références bibliographie**

- [1] Nye, J. (1994). *Physical Properties of Crystals. Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press.
- [2] Oxford Diffraction (2004). *CrysAlis CCD and CrysAlis RED*. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England.
- [3] DeTitta, G. T. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 75-79.
- [4] Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst. A* **51**, 33-38.
- [5] Programmes DIF4 et REDU4 du logiciel Stoe & Cie (2000).
- [6] Guillot, B., Viry, L., Guillot, R., Lecomte, C. & Jelsch, C. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 214–223.
- [7] Becker, P. J & Coppens, P. (1974). *Acta Cryst. A* **30**, 129-147.
- [8] Becker, P. J & Coppens, P. (1974). *Acta Cryst. A* **30**, 148-153.
- [9] Becker, P. J & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst. A* **31**, 417-425.
- [10] *Neutron News*. (1992). Vol. 3, No 3. 29-37.
- [11] Allen, F. H. (1986). *Acta Cryst. B* **42**, 515-522.
- [12] Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brummer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1992). In *International Tables for Crystallography, Volume C*, edited by A. J. C. Wilson, pp.685–706. Kluwer Acad. Pub.
- [13] Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565–566.
- [14] Averbuch-Pouchot, M. T. (1993b). *Z. Kristallogr.* **208**, 257–258.
- [15] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. (2000a). *Acta Cryst. C* **56**, 1132–1135.
- [16] Paixao, J. A. Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. (2000b). *Z. Kristallog. NCS.* **215**, 352–354.
- [17] Pecaut, J. & Bagieu-Beucher, M. (1993). *Acta Cryst. C* **49**, 834–837.
- [18] Benali-Cherif, N., Cherouana, A., Bendjeddou, L., Merazig, H., Bendheif, L. & Bouchouit, K. (2002). *Acta Cryst. E* **58**, o156–o157.
- [19] Bendjeddou, L., Cherouana, A., Berrah, F. & Benali-Cherif, N. (2003). *Acta Cryst. E* **59**, o574–o576.
- [20] Cherouana, A., Bendjeddou, L. & Benali-Cherif, N. (2003). *Acta Cryst. E* **59**, o1790–o1792.
- [21] Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.

- [22] Cruickshank, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 754-756.
- [23] Dunitz, J. D. & White, D. N. J. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 93-94.
- [24] Dunitz, J. D., Maverick, E. F. & Trueblood, K. N. (1988). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 880-895.
- [25] Schomaker, V. & Trueblood, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63-76.
- [26] Trueblood, K. N. (1990). THMA11. University of California, Los Angeles, USA.
- [27] Boukhris, A. Lecomte, C. Wyncke, B. Brehat, F. & Thalal, A. (1994) *J. Phys. Condens. Matter.* **6**, 2475-2488.
- [28] Boukhris, A. Souhassou, M. Lecomte, C. Wyncke, B. & Thalal A.(1998). *J. Phys. Condens. Matter.* **10**, 1621-1641.
- [29] Delarue, P. Lecomte, C. Jannin, M. Marnier, G. & Menaert, B. (1998). *Phys. Rev. B.* **58**, 5287-5295.
- [30] Delarue, P. Lecomte, C. Jannin, M. Marnier, G. & Menaert, B. (1999). *J. Phys. Condens. Matter.* **11**, 4123-4134.
- [31] Hummel, W., Hauser, J. & Bürgi, H.-B. (1990) *J. Mol. Graphics*, **8**, 214-220.
- [32] Herbstein, F. H. (2006). *Acta Cryst. B* **62**, 341-383.
- [33] Fontaine-Vive, F. Johnson, M. R. Kearley, G. J. Howard, J. A. K. Parker, S. F. (2006) *J. Am. Chem. Soc.* **128**; 2963-2969.



## CHAPITRE V

Etude de la densité électronique de

m-CPAMP

## **I- Introduction.**

Nous discuterons dans ce chapitre les résultats de l'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique du m-CPAMP dans sa phase basse température. Cette étude vise à déterminer pour la première fois les propriétés physiques dérivées de la densité électronique du groupement phosphite et a pour but d'éclairer le rôle des interactions intermoléculaires dans le mécanisme de la transition de phase.

## **II- L'expérience de diffraction par rayonnement synchrotron.**

### **II-1 Enregistrement des données à 100 K.**

Un cristal de m-CPAMP de dimensions 0,4 x 0,2 x 0,2 mm<sup>3</sup> a été monté sur la tête goniométrique du diffractomètre à quatre cercles Huber de la ligne **D3** du synchrotron Hasylab (Hambourg), puis porté à 100±2 K pendant toute la durée de l'expérience à l'aide d'un système de refroidissement à jet d'azote gazeux «Oxford Cryosystems». Une radiation monochromatique de longueur d'onde  $\lambda=0,450 \text{ \AA}$  a été sélectionnée par un double monochromateur Si (111). Nous avons choisi de travailler avec cette longueur d'onde pour minimiser le phénomène d'absorption. Les données ont été collectées à l'aide d'un détecteur MarCCD 165 mm.

La stratégie employée pour la collecte des données est la suivante: afin d'assurer une bonne complétude des données, les images de diffraction ont été collectées avec deux modes de balayage,  $\varphi$ -scan et  $\omega$ -scan. En effet, l'utilisation conjointe de ces deux modes de balayage permet d'obtenir de nombreuses possibilités d'orientation du cristal, et donc d'éviter que certaines régions de la sphère d'Ewald restent inaccessibles. Chaque image correspond à un pas d'oscillation de 1° avec un temps d'exposition adapté à la résolution. En effet, le temps d'exposition nécessaire aux intensités à hauts angles provoque systématiquement des saturations du détecteur à basse et moyenne résolution. Pour y remédier, les données ont été enregistrées avec des temps d'exposition différents [1-2]. La position du détecteur ainsi que la distance cristal – détecteur ont été respectivement fixées à 6° et 62 mm durant toute la collecte. De cette façon, 1900 images de diffraction ont été collectées jusqu'à 1,25 Å<sup>-1</sup> de résolution. Le **Tableau 1 (Annexe 8)** résume la stratégie employée pour la collecte des données.

Les logiciels utilisés pour l'intégration et la mise à l'échelle des données sont respectivement XDS [3] et SORTAV [4]. Chaque ensemble d'images de chaque jeu de données a été traité séparément sans moyenner les paires de Friedel. Au final, seize jeux de données ont été obtenus, représentant un total de plus de 255000 réflexions. Ces jeux de données ont été ensuite corrigés de l'absorption à l'aide du programme ABSORB [5]. L'étape finale de cette procédure est la moyenne et la remise à l'échelle avec le programme SORTAV [4]. Les 255392 réflexions observées ont été moyennées en 15497 réflexions uniques avec une complétude totale de 100 % jusqu'au maximum de résolution ( $1,25 \text{ \AA}^{-1}$ ). La stratégie de collecte utilisée a permis une grande redondance (16,5 en moyenne), permettant d'améliorer la précision des intensités. L'indice d'accord interne  $R_{\text{int}}$  est de 0,054 sur l'ensemble de la collecte sans aucune limite en  $I$  et  $\sigma(I)$  ( $\sigma$  étant l'incertitude). Les statistiques détaillées du jeu de données final sont résumées dans le **Tableau 2**. Le **Tableau 3** résume l'ensemble des conditions de mesures ainsi que les données statistiques des affinements effectués.

**Tableau 2.** Les statistiques du jeu de données final à 100 K en fonction de  $I/\sigma(I)$ .

$Q = I/\sigma(I)$	$N_{\text{obs}}$	$N_{\text{uniq}}$	Red	$R_1$	$R_2$	$R_w$
Toutes les données	255392	15497	16,5	0,0545	0,1364	0,1226
$Q > 0$	253757	15350	16,5	0,0544	0,1364	0,1220
$Q > 1$	224888	13149	17,1	0,0531	0,1363	0,1077
$Q > 2$	206721	11773	17,6	0,0522	0,1363	0,0964
$Q > 3$	193873	10812	17,9	0,0516	0,1363	0,0890
$Q > 4$	182753	10004	18,3	0,0511	0,1363	0,0831
$Q > 6$	162858	8574	19,0	0,0502	0,1363	0,0728

**Tableau 3.** Données cristallographiques, conditions de mesures et affinement sphérique de l'expérience synchrotron du **m-CPAMP** à 100 K.

Température (K)	100(2)
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P
Masse molaire (g)	219,13
Radiation/ longueur d'onde (Å)	Synchrotron/ 0,450
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)
Paramètres de maille (Å, °)	a = 12,096(2) b = 12,377(2) c = 6,3650(13) β = 100,123(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	938,1(3)
Z	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,156
Dimensions (mm <sup>3</sup> )	0,4 x 0,4 x 0,2
( sinθ /λ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	1,25
Indices de Miller	h = -30 → 30 k = -22 → 31 l = -15 → 15
Réflexions mesurées	255392
Réflexions uniques, I, [I ≥ 3σ(I)]	15497, 10812
R(int)	0,054
Complétude en ( sinθ /λ ) <sub>max</sub> ]	100 %
Correction d'absorption	intégration
T <sub>max</sub> , T <sub>min</sub>	0,979-0,958
Affinement	moindres carrés (F)
Réflexions / restreintes / paramètres	15497/ 0 / 168
Goodness of Fit GOF (F <sup>2</sup> )	1,159
Facteur d'accord [I > 3σ (I)]	R(F) = 0,031 R <sub>w</sub> (F) = 0,093

L'utilisation conjointe de données de diffraction de rayons X et de neutrons mesurés à la même température permet en principe d'obtenir des positions atomiques et des valeurs des tenseurs d'agitation thermique plus précises pour tous les atomes de la structure. A noter que cette procédure d'affinement (X-N) a été proposée pour la première fois par P. Coppens [6], et a été depuis utilisée par plusieurs auteurs [7-10].

### III- Affinement de la densité électronique.

A partir des données expérimentales de ces deux techniques, nous avons tenté l'étude de la densité électronique du m-CPAMP par la méthode appelée (X-N). Cette méthode consiste à utiliser le modèle obtenu à partir de l'étude par diffraction neutronique, pour l'utiliser comme base de l'affinement multipolaire reposant sur les données des rayons X.

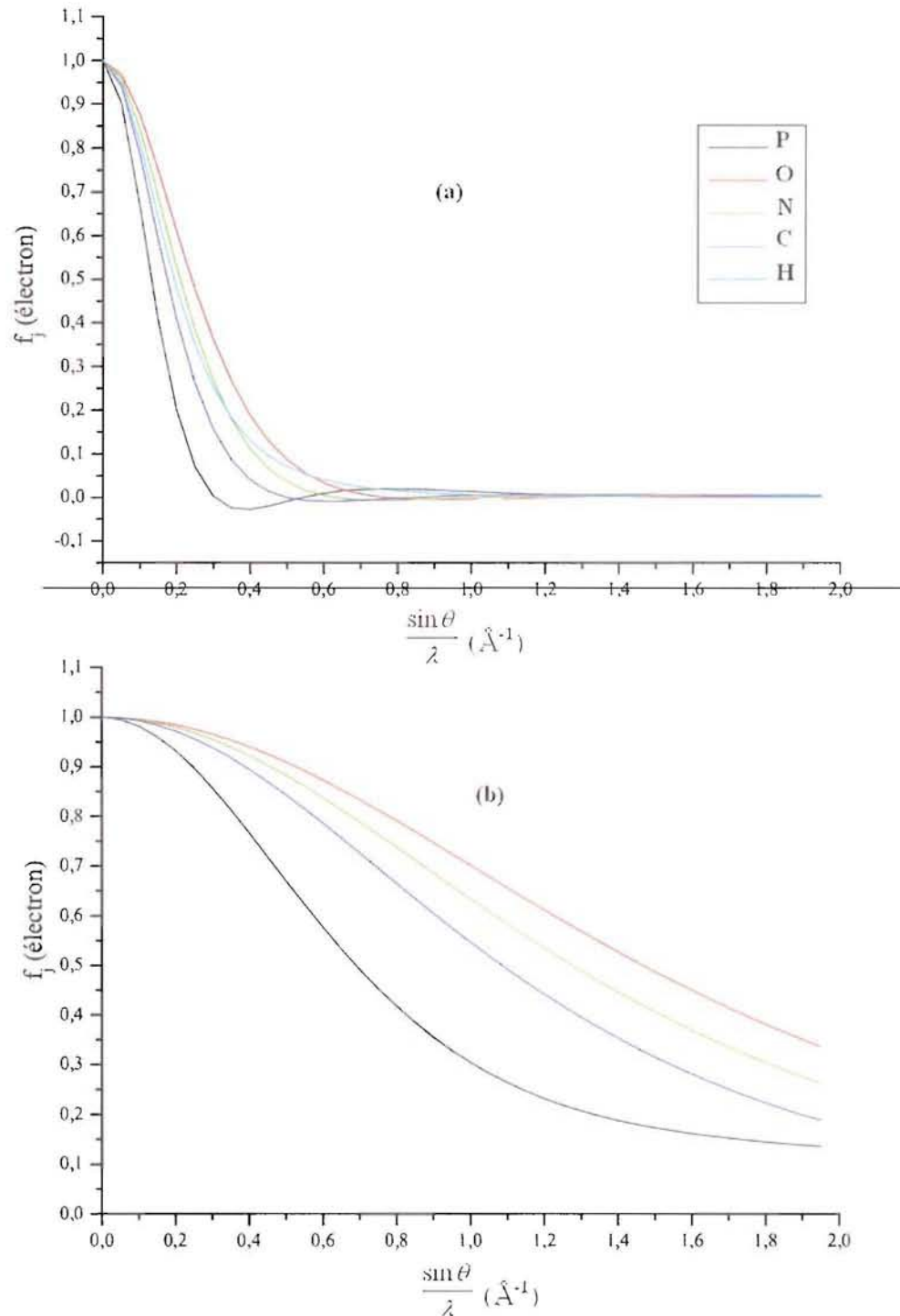
#### III- 1- Stratégie d'affinement.

##### 1-1. Affinement I. A. M à grands angles.

La première étape consiste à affiner les positions (x, y, z) et paramètres d'agitation thermique anisotrope ( $U_{ij}$ ) des atomes lourds (P, O, N et C) à partir des réflexions mesurées à haute résolution ( $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \geq 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ ). Cette première étape permet de déconvoluer l'agitation thermique de la densité électronique de valence. Ce type d'affinement est appelé affinement à grands angles ou affinement H.O «High Order». Pour définir la limite entre haute et basse résolution, il convient d'inspecter l'allure des facteurs de diffusion atomique de cœur et de valence en fonction de la résolution pour différents atomes (**Figure 1**). Ensuite, la seconde étape porte sur l'affinement des paramètres structuraux des atomes d'hydrogène à partir des réflexions de résolution inférieure à  $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ . Il s'agit alors d'un affinement « bas angles » ou affinement I.A.M. L.O. (« Low Order »).

Étant donnée l'importance des atomes d'hydrogène dans cette structure, notamment pour la description précise des liaisons hydrogène, une description fine de leur agitation thermique est importante pour déconvoluer au mieux celle-ci de la densité électronique de la valence. Or, l'affinement structural à partir des données de diffraction de rayons X seules fournit des positions des atomes d'hydrogène biaisées par la déformation de la densité électronique dans les liaisons X—H, ayant pour conséquence de

sous-estimer les distances réelles X—H. C'est à ce niveau qu'intervient l'utilisation des paramètres structuraux des atomes d'hydrogène provenant de l'expérience de diffraction neutronique réalisée sur le même composé à la même température.



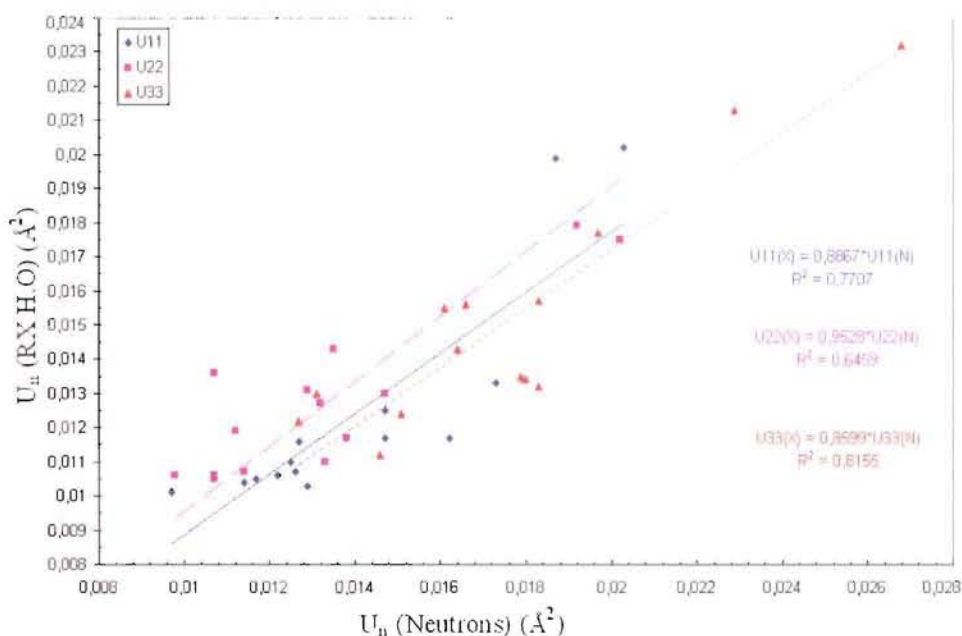
**Figure 1.** Facteurs de diffusion (en électrons) normalisés à un électron, des électrons de valence (a) et de cœur (b) pour les différentes espèces chimiques du m-CPAMP en fonction de la résolution réciproque ( $\text{\AA}^{-1}$ ).

## 1-2. paramètres de déplacement atomique des atomes d'hydrogène.

Afin d'intégrer les données concernant les atomes d'hydrogène obtenus à partir de l'expérience de diffraction des neutrons à la structure issue de l'expérience de diffraction des rayons X, il faut vérifier la bonne cohérence entre les structures issues de chacune de ces expériences. Pour cela nous avons donc comparé les tenseurs d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds (P, O, N et C), obtenus avec les données neutrons, à ceux déterminés à partir de l'expérience de rayons X à haute résolution ( $\geq 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ ), afin de corriger d'une éventuelle différence de température [11]. Un écart significatif est apparu entre les valeurs déterminées aux rayons X et celles obtenues aux neutrons, montrant la nécessité d'une correction des paramètres d'agitation anisotrope des atomes d'hydrogène avant de les intégrer dans l'affinement de la densité électronique. Nous avons tout d'abord tenté de réaliser la mise à l'échelle des éléments diagonaux ( $U_{ii}$ ) des tenseurs d'agitation thermique des atomes non hydrogène suivant [11]:

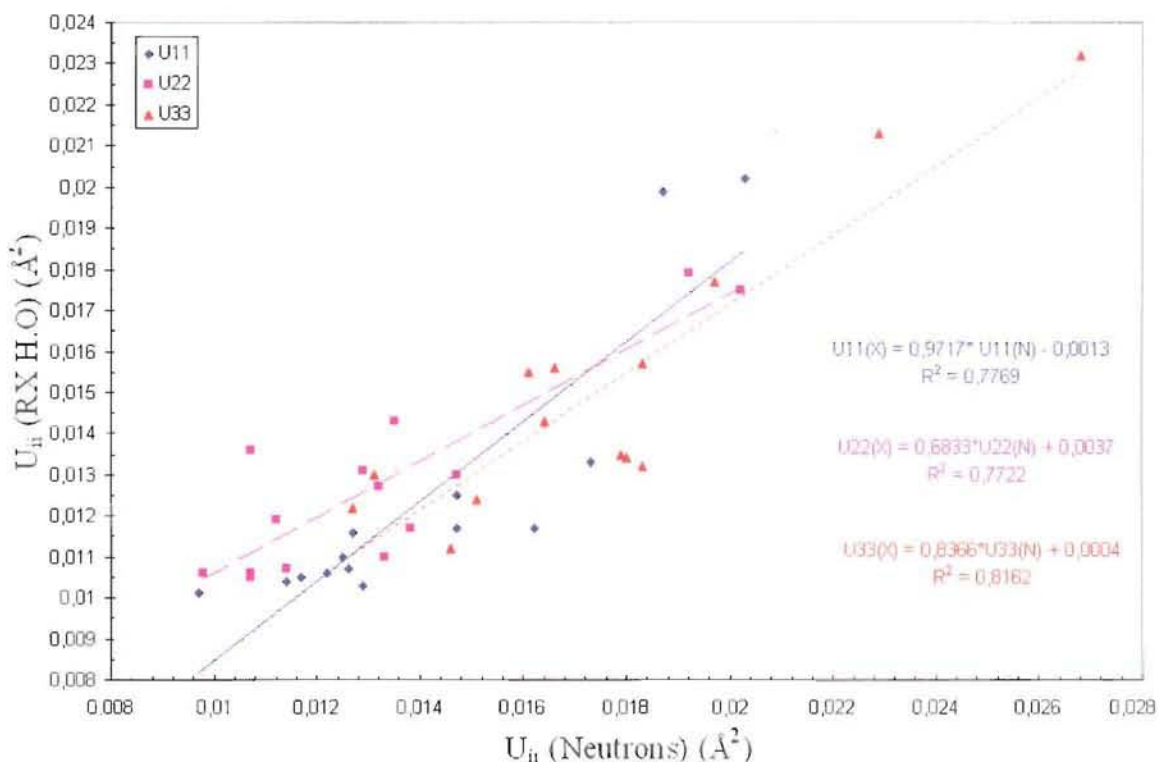
$$\begin{aligned}U_{11}^X &= K_1 * U_{11}^N \\U_{22}^X &= K_2 * U_{22}^N \\U_{33}^X &= K_3 * U_{33}^N\end{aligned}$$

Une différence importante est observée entre les valeurs des trois facteurs d'échelles ( $K_1, K_2$  et  $K_3$ ) (Figure 2). On relève aussi les mauvais facteurs d'accord observés ( $R^2$ ), qui mettent en doute une telle démarche.



**Figure 2.** Paramètres diagonaux d'agitation thermique ( $U_{ii}$ ) des atomes non hydrogène de la structure RX (H.O) en fonction de ceux de la structure neutron.

Nous avons également effectué la même procédure d'ajustement en libérant la contrainte sur l'ordonnée à l'origine (**Figure 3**). Malgré la liberté supplémentaire apportée, les facteurs d'accord  $R^2$  restent peu satisfaisants.



**Figure 3.** Paramètres diagonaux d'agitation thermique ( $U_{ii}$ ) des atomes non hydrogène de la structure RX (H.O) en fonction de ceux de la structure neutron.

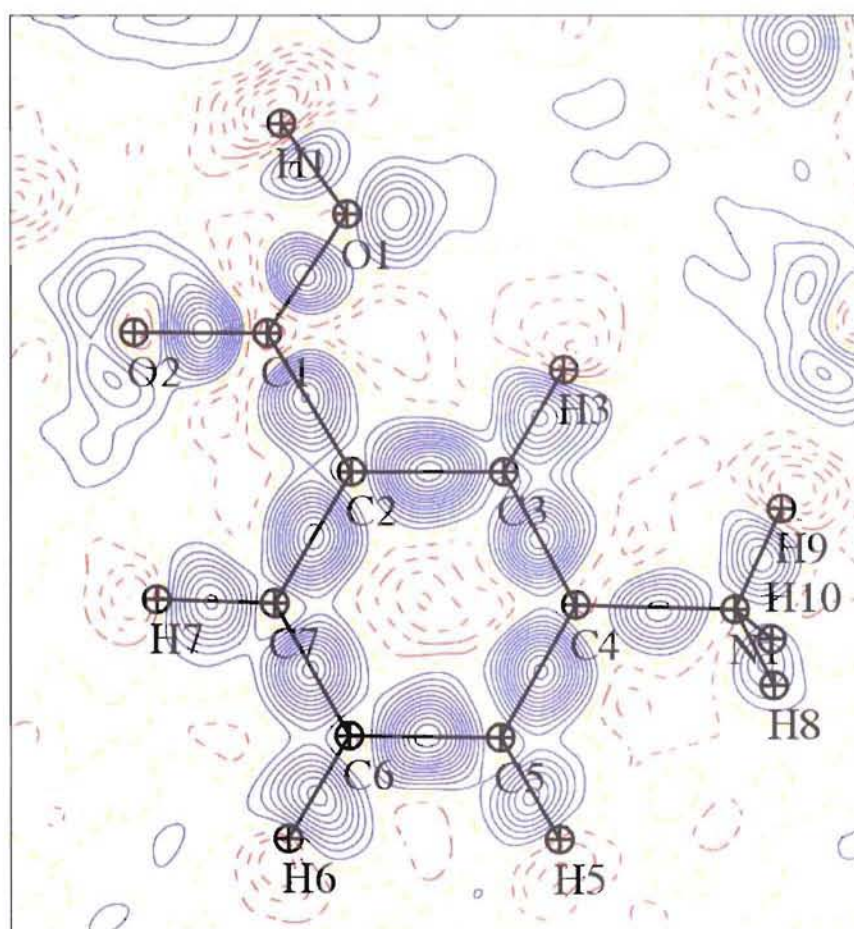
Les équations utilisées pour l'ajustement de type  $U_{ii}^X = a_{ii} U_{ii}^N + b_{ii}$ .

Nous avons conclu que la remise à l'échelle entre les paramètres de déplacement atomique obtenus par les deux techniques de diffraction n'est pas réalisable. Les seuls paramètres provenant de l'expérience de diffraction de neutrons que l'on peut alors introduire dans le modèle issu de l'expérience de rayons X sont donc les positions des atomes d'hydrogène et les distances X—H. La conservation de ces distances au cours des affinements est assurée par leur introduction sous forme de contraintes. Lors de l'affinement, aucune autre contrainte ou restriction de stéréochimie ou d'agitation thermique n'a été appliquée.



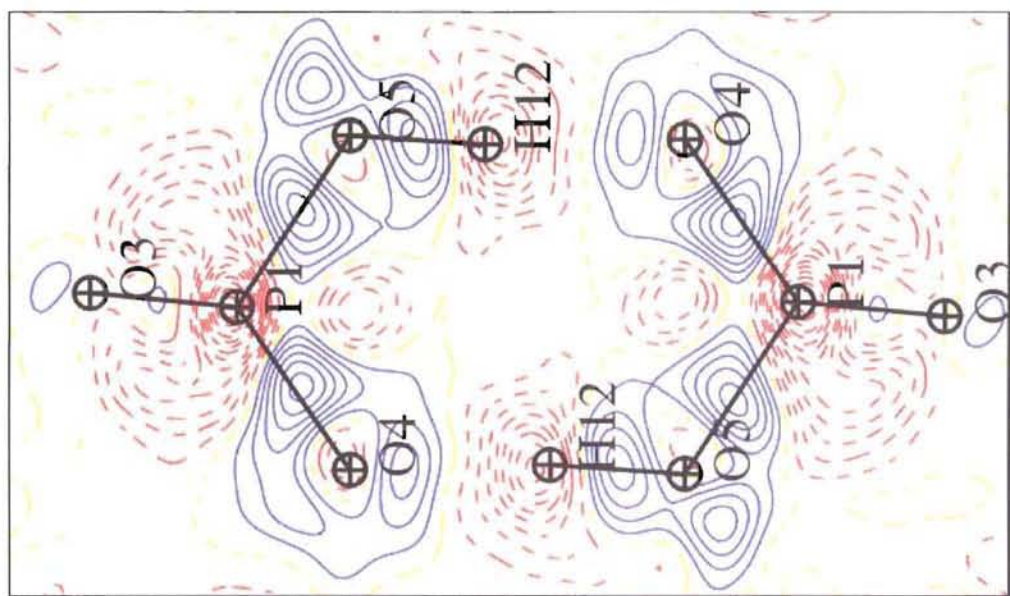
### 1-3. Densité de déformation expérimentale.

Toutes les cartes ont été calculées avec les observations de la gamme de résolution 0-0,9 Å<sup>-1</sup> respectant le critère  $I > 3\sigma(I)$ . La **figure 4** représente la densité de déformation expérimentale dans le plan du cycle benzénique obtenue en fin d'affinement sphérique à haute résolution. Remarquons tout d'abord le faible niveau de bruit de ces cartes expérimentales. Tous les pics de densité de liaisons  $C_{sp^2} - C_{sp^2}$  sont comme attendu, centrés sur les liaisons atomiques avec des maxima égaux, 0,55 e/Å<sup>3</sup>. La densité de déformation est plus faible sur la liaison C4-N1 (0,35 e/Å<sup>3</sup>) ainsi que sur la liaison C1-C2 (0,45 e/Å<sup>3</sup>). Les paires libres des atomes d'oxygène sont bien définies dans le plan du groupe carboxylique avec un maximum de densité de déformation allant de 0,15 à 0,30 e/Å<sup>3</sup>. On rappelle que les atomes d'oxygène O2 et O1 sont déplacés du plan moyen du cycle benzénique de 0,0667(8) Å et -0,1347(8) Å respectivement.



**Figure 4.** Carte de densité de déformation expérimentale dans le plan du cycle benzénique. Contours 0,05 e/Å<sup>3</sup>.  $0 \leq (\sin\theta / \lambda) \leq 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ .

La **figure 5** représente la densité de déformation expérimentale dans le plan (O4-P1-O5). Elle montre, comme l'on pouvait s'y attendre, une accumulation de densité électronique au centre des liaisons P—O, avec des maxima de  $0,3 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Nous observons également les paires libres des atomes d'oxygène avec des pics de densité de  $0,25 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

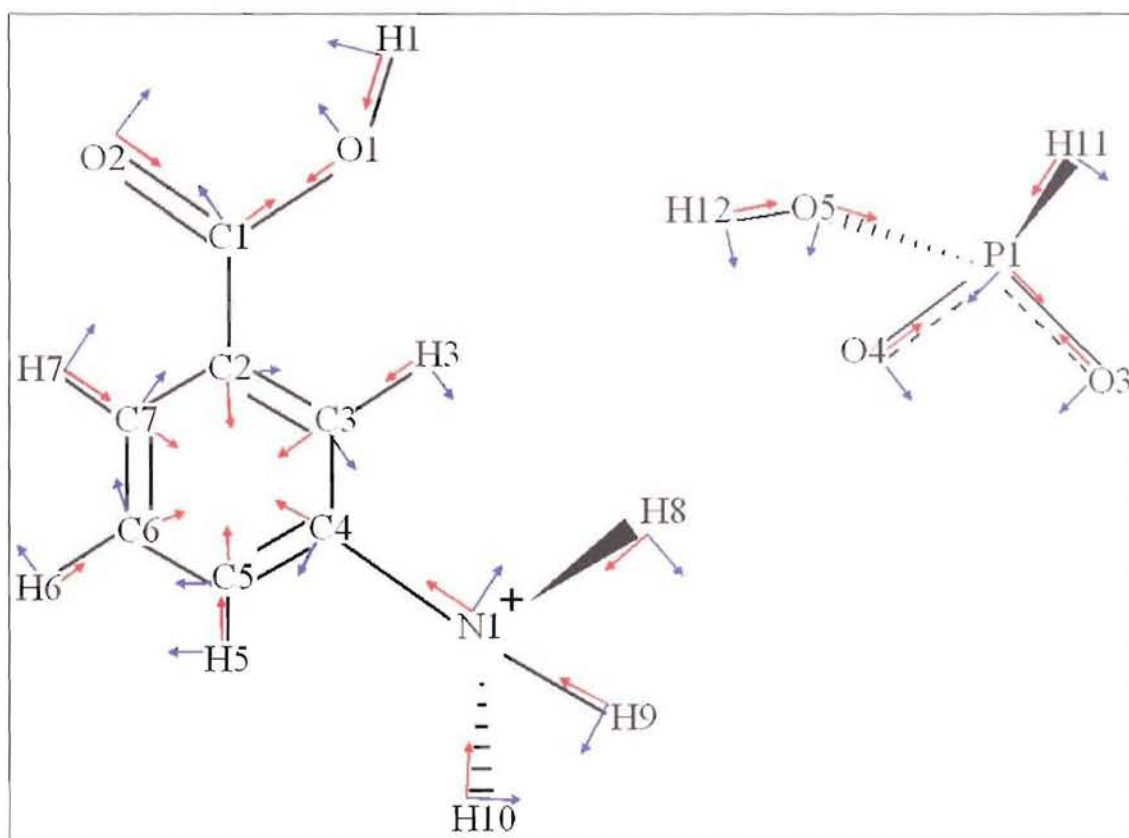


**Figure 5.** Carte de densité de déformation expérimentale dans le plan (O4-P1-O5). Les atomes O3 et H11 sont en dehors du plan. Contours  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .  $0 \leq (\sin \theta / \lambda) \leq 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ .

En conclusion, ces cartes montrent clairement la qualité des données expérimentales en révélant la densité électronique résiduelle non prise en compte par le modèle d'atomes sphériques indépendants, d'où la nécessité d'introduire un modèle multipolaire.

#### 1- 4- Affinement multipolaire

L'affinement multipolaire de la densité électronique a été effectué avec MoPro [12] en utilisant le modèle multipolaire de Hansen & Coppens [13]. Au cours de cet affinement, nous avons appliqué une contrainte d'électroneutralité sur l'ensemble de la maille. Cette procédure a été employée pour l'ensemble des affinements présentés dans ce manuscrit. Le développement multipolaire nécessite de définir des repères atomiques locaux dont le choix des directions principales est dicté par la symétrie cristallographique ou approchée du site occupé et suit généralement l'environnement chimique. Les repères locaux utilisés pour m-CPAMP sont présentés dans la **Figure 6**. Nous avons tronqué le développement multipolaire à l'octupôle ( $l = 3$ ) pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Celui de l'atome de phosphore a été limité à l'hexadécapôle ( $l = 4$ ). Concernant les atomes d'hydrogène nous avons utilisé un développement jusqu'à l'ordre  $l=1$  (dipôle).



**Figure 6.** Les repères atomiques locaux centrés sur les atomes dans le cation et l'anion. Les directions des axes X et Y sont symbolisés respectivement par des flèches rouges et bleues. L'axe Z est orthonormal.

Nous avons choisi les paramètres  $\xi$  et  $n_l$  des fonctions radiales d'après les résultats des études de densité de charge des composés similaires réalisées au laboratoire [8, 10]. Concernant l'atome de phosphore, nous avons utilisé la fonction radiale proposée par Moss *et al* [14] et par Aubert *et al* [15] pour un groupement phosphate. Les différentes valeurs utilisées sont données dans le **Tableau 4**.

**Tableau 4.** Les paramètres  $\xi$  et  $n_l$  utilisés dans les fonctions radiales pour les différents types d'atomes.

Atome	$\xi$ ( <i>Bohr</i> <sup>-1</sup> )	$n_{l=1}$	$n_{l=2}$	$n_{l=3}$	$n_{l=4}$
Hydrogène	2,26	1	2		
Carbone	3,0	2	2	3	
Azote	3,8	2	2	3	
Oxygène	4,5	2	2	3	
Phosphore	3,6	6	6	7	7

L'affinement sur l'ensemble des paramètres décrivant la densité de valence ( $P_v, P_{lm}, \kappa, \kappa'$ ) est effectué cycliquement jusqu'à convergence totale. La convergence est considérée comme atteinte lorsque les variations des paramètres ne sont plus statistiquement significatives (rapport variation du paramètre sur son écart type ( $\Delta/\sigma$ ) inférieur à 0,1).

La stratégie d'affinement utilisée se divise en plusieurs étapes successives:

- (a) Facteur d'échelle.
- (b) Extinction isotrope (type 2).
- (c)  $P_{lm}$  des atomes lourds (C, N, O, P).
- (d)  $P_v$  puis  $\kappa$  jusqu'à convergence.
- (e) ( $P_v, P_{lm}, \kappa$ ) jusqu'à convergence.
- (f) ( $P_v, P_{lm}$ ) et  $\kappa'$  des atomes (C, N, O, P) jusqu'à convergence.
- (g) facteur d'échelle, x, y, z et Uij des atomes (C, N, O, P).
- (h) Extinction isotrope (type 2).
- (i) {facteur d'échelle, x, y, z, Uij, ( $P_v, P_{lm}, \kappa$ )} tous les atomes, y compris les atomes d'hydrogène (Uii).

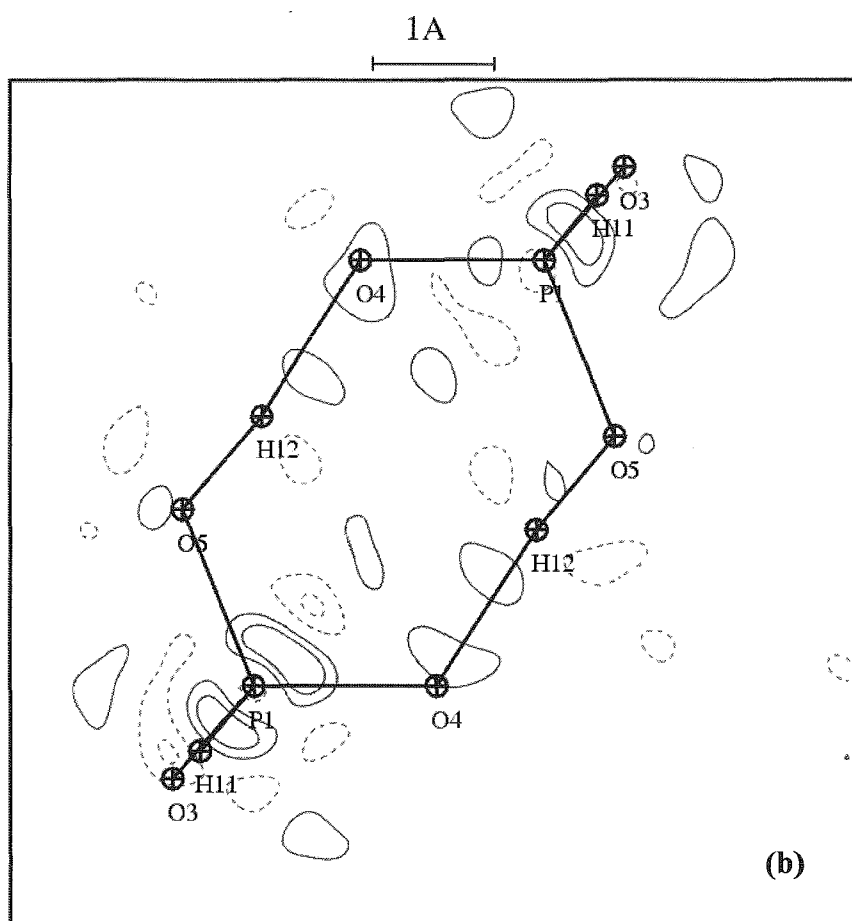
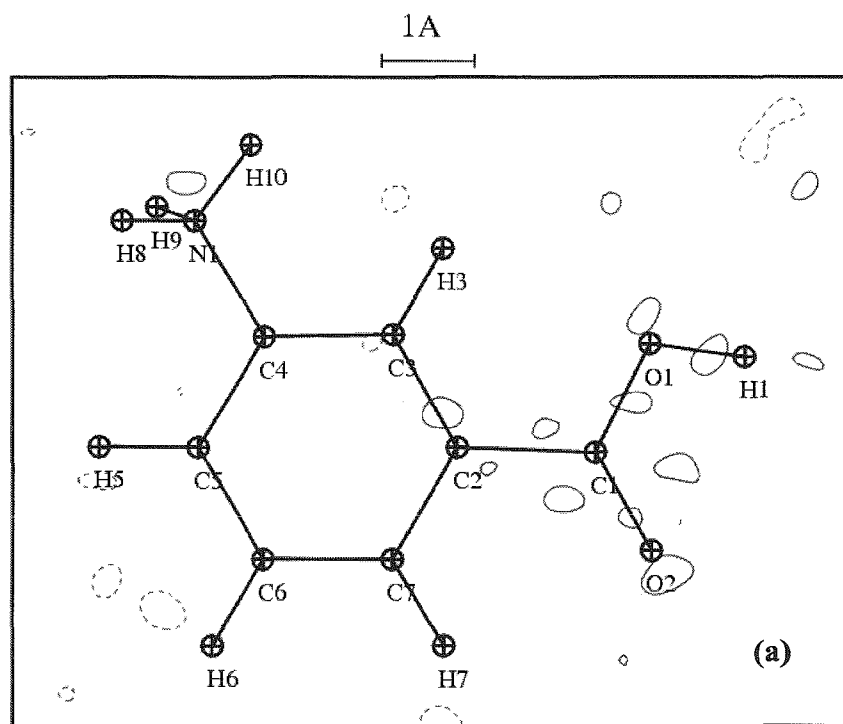
L'affinement du paramètre  $\kappa'$  de l'atome d'hydrogène H12 a divergé, nous l'avons donc fixé à 1,20 valeur égale à la moyenne relevée dans la banque de données des paramètres multipolaires du LCM<sup>3</sup>B [16-17].

L'examen des réflexions intenses à bas angles a montré que 8 réflexions étaient affectées d'extinction secondaire. Plusieurs affinement ont alors été réalisés en utilisant les différents types d'extinction secondaire (type I et II). Les calculs n'ont été faits que pour les modèles d'extinction isotrope. Les affinements, avec les différents modèles, ont été obtenus en fixant, chaque fois, tous les paramètres de positions atomiques et d'agitation thermique de tous les atomes. Le facteur pondéré  $R_w$  et le facteur GOF estimant la qualité de l'accord entre les valeurs observées et calculées des facteurs de structure indiquent que l'accord est le meilleur pour le modèle à distribution mosaïque lorentzienne. A l'issue des différents tests de modèles de correction d'extinction secondaire le modèle d'extinction isotrope de type II avec une distribution lorentzienne a été adopté pour la suite des calculs.

#### IV- Qualité de l'affinement multipolaire.

##### IV- 1- Cartes résiduelles

Les facteurs d'accord obtenus en fin d'affinement multipolaire de 435 paramètres en utilisant 10849 réflexions ( $I > 3\sigma(I)$ ,  $\sin\theta/\lambda = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$ ) sont:  $R(F) = 0,015$  et  $R_w(F) = 0,020$ . Dans les **Tableaux 5-7 (annexe 8)** sont indiqués les paramètres structuraux ainsi que les paramètres multipolaires. Les **figures (7-a)** et **(7-b)** représentent les densités résiduelles calculées avec les données sur la gamme de résolution  $0-0,9 \text{ \AA}^{-1}$  en fin d'affinement multipolaire. Ces cartes permettent de juger la qualité de l'affinement multipolaire. En effet, les pics de densités électroniques résiduelles visibles dans les plans représentés sont très faibles et sont aléatoirement répartis autour des groupements chimiques. Deux pics de densité résiduelle avec un maximum de  $0,1 \text{ e/ \AA}^3$  sont cependant observés de part et d'autre de l'atome de phosphore (**Figure 7-b**). Quant au cation organique (**Figure 7-a**) nous trouvons des pics de densité ne dépassant pas  $0,05 \text{ e/ \AA}^3$  distribués aléatoirement. Ces résidus sont en générale dûs au bruit expérimental, dans le cas du phosphore ils pourraient être attribués à un défaut de la fonction radiale utilisée dans le modèle multipolaire.



**Figure 7.** Cartes de densité électronique résiduelle (a) dans le plan du cycle benzénique (b) dans le plan (O4-P1-O5). Contour  $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ .  $0 \leq (\text{Sin}\theta / \lambda) \leq 0,9 \text{ Å}^{-1}$ .

#### IV- 2- Test de la liaison rigide.

Par ailleurs, nous avons effectué le test de la liaison rigide [18] sur toutes les liaisons covalentes entre atomes lourds (P, O, N et C) après l'affinement multipolaire. Le résultat de ce test est extrêmement satisfaisant (Tableau 8) et montre de très faibles différences de vibrations thermiques ( $|\Delta Z| < 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ) le long de toutes les liaisons indiquant que l'agitation thermique a été bien déconvoluée de la densité électronique. Le test de la liaison rigide confirme une fois de plus la qualité de l'affinement.

Tableau 8. Valeurs du test de la liaison rigide.

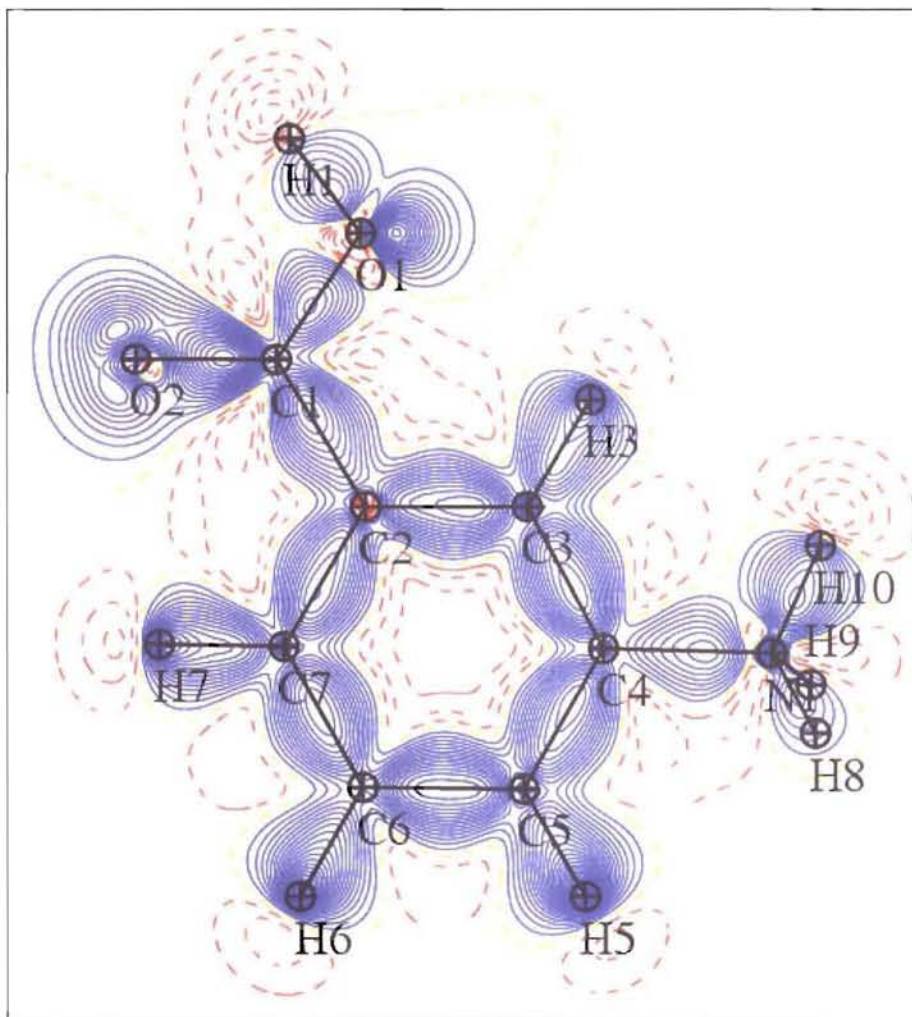
Atome A	Atome B	$Z_A (\text{ \AA}^2)$	$Z_B (\text{ \AA}^2)$	$\Delta Z_{A,B} (\text{ \AA}^2)$
O2	C1	0,0109	0,0112	-0,00029
O1	C1	0,0127	0,0128	-0,00013
C1	C2	0,0099	0,0099	0,00008
C2	C3	0,0106	0,0106	-0,00003
C2	C7	0,0116	0,0117	-0,00015
C3	C4	0,0099	0,0098	0,00005
C4	C5	0,0111	0,0113	-0,00018
C4	N1	0,0103	0,0104	-0,00006
C5	C6	0,0123	0,0124	-0,00015
C6	C7	0,0122	0,0121	0,00008
P1	O3	0,0113	0,0118	-0,00056
P1	O4	0,0113	0,0118	-0,00054
P1	O5	0,0092	0,0098	-0,00061

#### V- Description de la densité électronique de m-CPAMP.

##### V- 1- Densité de déformation statique.

La figure 8 donne la carte de densité de déformation statique dans le plan du cycle benzénique. Nous observons que les pics de densité sont centrés sur les liaisons atomiques. Toutes les liaisons C-C du cycle benzénique présentent des pics variant de 0,6 à 0,65  $e/\text{ \AA}^3$  avec une valeur moyenne de 0,62  $e/\text{ \AA}^3$ . En comparant ces valeurs à celles obtenus dans d'autres composés contenant un cycle benzénique, on remarque qu'elles sont identiques à celles obtenus dans le composé Glycyl-phénylalanine (0,63  $e/\text{ \AA}^3$  en

moyenne) [19], et sont inférieures aux résultats obtenus par Bürgi *et al* sur le cycle benzène ( $0,80 \text{ e}/\text{Å}^3$  en moyenne) [20], à celles trouvées par Pichon-Pesme *et al* dans l'étude du composé (Leu-Enkephaline, 3  $\text{H}_2\text{O}$ ) ( $0,72 \text{ e}/\text{Å}^3$  en moyenne) [21], et à celles obtenus par Souhassou *et al* dans le composé [Z]-N-acetyl  $\alpha$ - $\beta$ -dehydrophenylalanine méthylamide ( $0,72 \text{ e}/\text{Å}^3$  en moyenne) [22]. Ce résultat peut être en partie expliqué par la différence entre les longueurs de liaisons  $C_{sp^2} - C_{sp^2}$  ( $1,398(1) \text{ Å}$  en moyenne dans m-CPAMP contre  $1,381(3) \text{ Å}$  en moyenne pour le benzène).



**Figure 8.** Carte de densité de déformation statique dans le plan du cycle benzénique.

Contour  $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

Les densités de déformation des liaisons C—H sont polarisées vers les atomes d'hydrogène et leurs maxima s'élèvent à  $0,9 \text{ e}/\text{Å}^3$ . On remarque que ces valeurs sont en parfait accord avec les résultats de Bürgi *et al* ( $0,9 \text{ e}/\text{Å}^3$ ) [20], alors qu'elles sont



supérieures à celles trouvées dans les composés: Glycyl-L-threonine dihydrate ( $0,53 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) [19], (Leu-Enkephalin, 3 H<sub>2</sub>O) ( $0,65 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) [21], et [Z]-N-acetyl  $\alpha$ - $\beta$ -dehydrophenylalanine methylamide ( $0,55 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) [22].

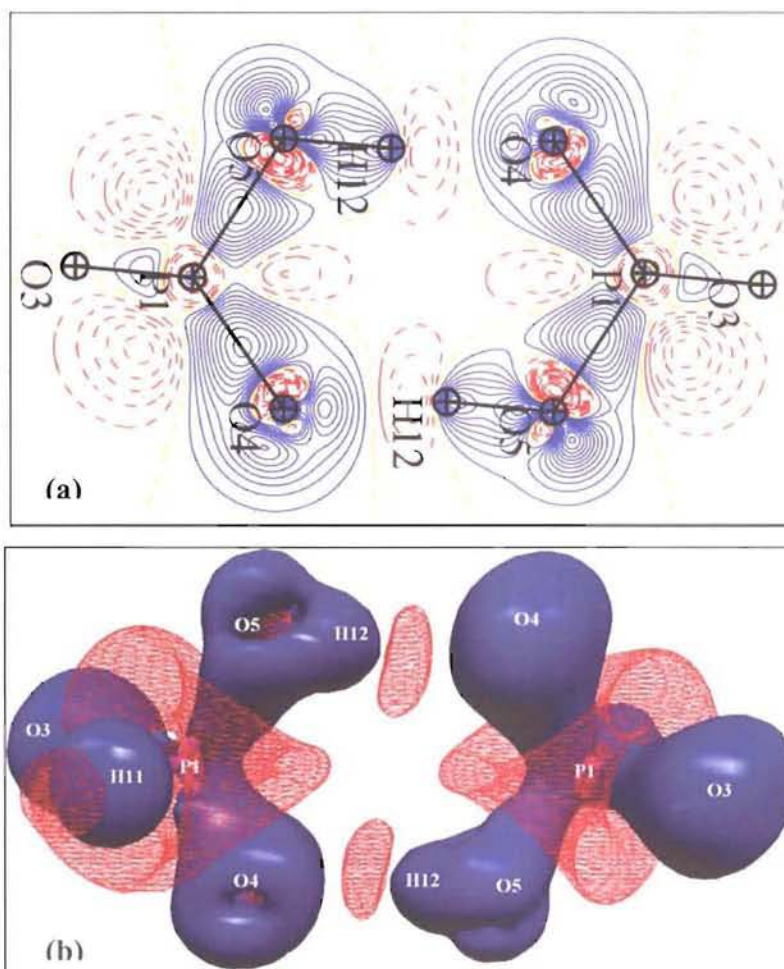
La hauteur de pic de densité de la liaison C1-C2 ( $0,6 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) est plus élevée que celui de la liaison C4-N1 dont le maximum est seulement de  $0,4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Le déplacement du maximum de la densité en direction de l'azote indique la polarité de la liaison C4-N1.

En ce qui concerne le groupement carboxylique, les maxima de densité électronique sont  $0,45$  et  $0,75 \text{ e}/\text{\AA}^3$  pour les liaisons C1—O1(H) et C1=O2 respectivement. Notons que ces maxima sont bien corrélés avec leurs longueurs ( $1,324(1)$  et  $1,230(1) \text{ \AA}$ ) respectivement.

Les paires libres des atomes d'oxygène O1 et O2 sont bien définies dans le plan du groupe avec des maxima de  $0,6$  et  $0,4 \text{ e}/\text{\AA}^3$  pour les atomes d'oxygène O1 et O2 respectivement. Ceci est en accord avec la carte de déformation expérimentale (**Figure 4**).

La dissymétrie des deux paires libres de l'atome d'oxygène O2 est due à son implication dans la liaison hydrogène (N1...O2 =  $2,810(1) \text{ \AA}$ ). Ces résultats sont en accord avec ce qui a été observé sur d'autres molécules similaires dans les composés: L-Arginine dihydrogène phosphate monohydrate appelé par la suite LAP [8], Glycyl-L-threonine dihydrate [19], Leu-Enkephaline, trihydrate [21], [Z]-N-acetyl  $\alpha$ - $\beta$ -dehydrophenylalanine methylamide [22] et L-cystine [23].

Sur la **figure 9** nous avons représenté la densité de déformation statique dans le plan (O4-P1-O5). Cette carte présente les mêmes caractéristiques que celle de densité de déformation expérimentale déjà décrite plus haut (**Figure 5**). Les hauteurs des pics de densité sont de  $0,45 \text{ e}/\text{\AA}^3$  et  $0,55 \text{ e}/\text{\AA}^3$  pour les liaisons P—O5(H) et P—O3 et P—O4 respectivement. Ce résultat est cohérent avec le fait que la liaison P—O5(H) [ $1,5719(8) \text{ \AA}$ ] soit  $0,06 \text{ \AA}$  plus longue que les liaisons P—O3 et P—O4 [ $1,5149(7) \text{ \AA}$  et  $1,5151(7) \text{ \AA}$ ] respectivement. Par ailleurs les paires libres des atomes d'oxygène sont bien apparentes avec une différence de  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$  sur les maxima des deux paires libres de l'atome O4. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus antérieurement sur le groupement phosphate étudié au laboratoire [8, 14-15, 24-27]. La répartition de la densité électronique dans les liaisons P—O est quasi identique (**Tableau 9**); seule la forme du pic diffère. Les différences principales se situent au niveau des paires libres des atomes d'oxygène. Ceci résulte de leurs orientations différentes par rapport au plan O—P—O à cause de l'environnement cristallin, et en particulier en raison des liaisons hydrogène.

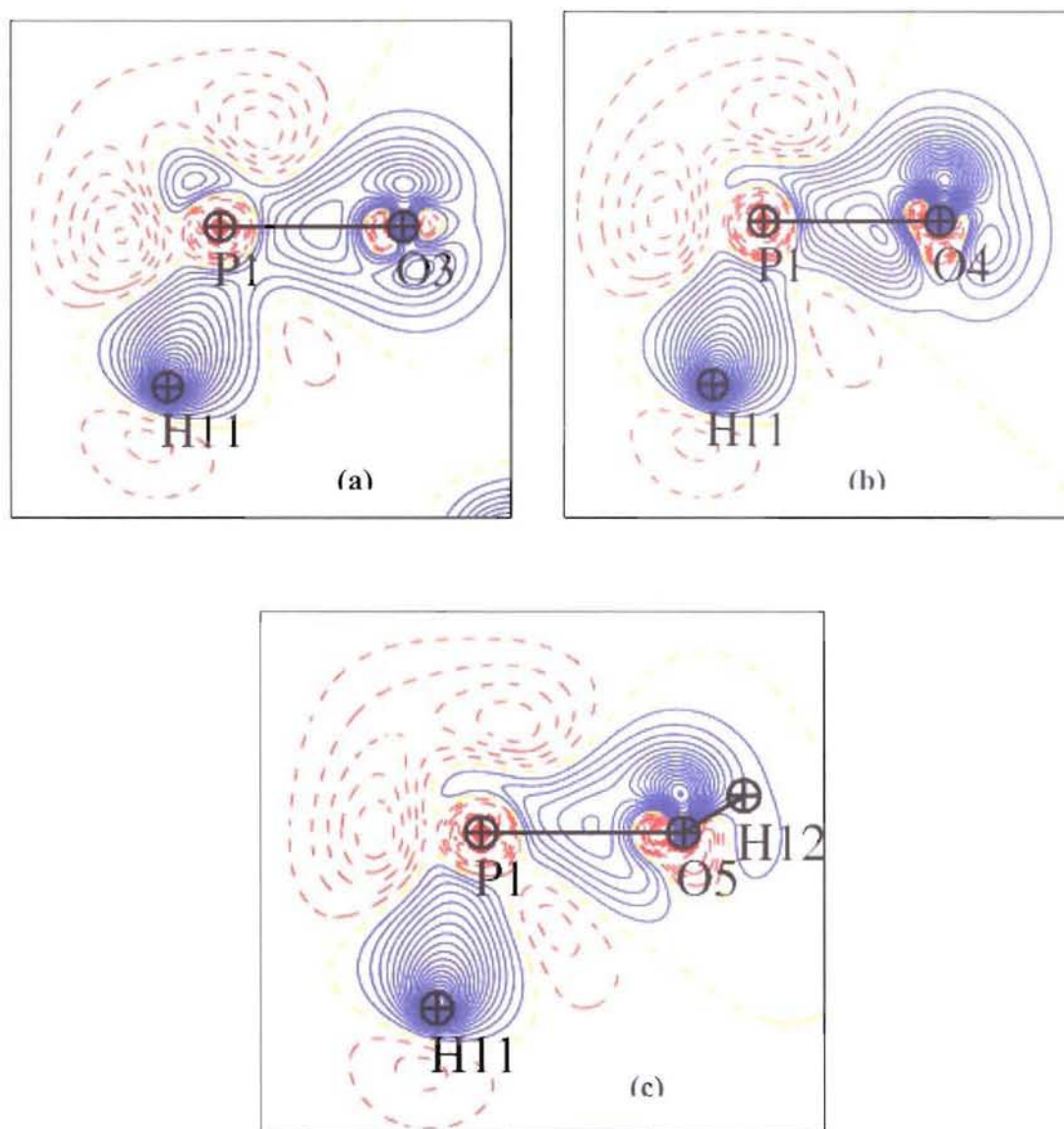


**Figure 9.** (a) Densité de déformation statique dans le plan (O4-P1-O5). Contour 0,05 e/Å<sup>3</sup>. (b) représentation tridimensionnelle de la densité de déformation statique sur le dimère (H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sup>2-</sup>. Isocontours de niveau ±0,01 e/Å<sup>3</sup>, positif gris, négatif bleu.

**Tableau 9.** Comparaison des pics de densité de déformation dans différents phosphates étudiés au laboratoire.

Composé	Liaisons	distances (Å)	densité statique (e/Å <sup>3</sup> )	densité théorique (e/Å <sup>3</sup> )
KTP[26]	<P—O>	1,54(1)	0,4	—
NaTP[26]	<P—O>	1,54(1)	0,5	—
ADP[27]	P—O	1,5021(2)	0,5	0,5
	P—O(H)	1,5399(2)	0,5	0,5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [24]	P—O	1,493(1)	0,3	0,5
	P—O(H)	1,550(1)	0,3	0,3
LAP[8]	P—O	1,5062(5)	0,5	0,5
	P—O(H)	1,5901(5)	0,5	0,5
AlPO <sub>4</sub> -15[15]	<P—O>	1,5341(2)	0,45	—

Sur la **figure 10**, nous avons représenté les cartes de densité électronique de déformation statique dans les plans (O3-P1-H11), (O4-P1-H11) et (O5-P1-H11). Ces cartes montrent que la densité de déformation de la liaisons P1—H11 est polarisée vers l'atome d'hydrogène H11 avec un maximum de  $1,15 \text{ e}/\text{Å}^3$ , et reflète ainsi le caractère iono-covalent de cette liaison. Nous reviendrons sur cette discussion ultérieurement en utilisant les résultats obtenus à partir de l'analyse topologique de la densité électronique.



**Figure 10.** Cartes de déformation statique dans les plans : (a) (O3-P1-H11), (b) (O4-P1-H11) et (c) (O5-P1-H11). Contour de  $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

## V- 2- Charges nettes dans l'hypothèse de densité électronique sphérique: affinement Kappa.

L'affinement  $P_v - \kappa$  [28] correspond à un affinement des paramètres  $\kappa$  et  $P_v$  dans une hypothèse d'atome sphérique ( $P_{lm} = 0$ ), mais en conservant les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique obtenus en fin de l'affinement multipolaire de l'ensemble des atomes y compris ceux des hydrogènes. Nous avons affiné d'abord les paramètres  $\kappa$  puis les  $P_v$  de tous les atomes sur l'ensemble de données ( $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$ ). Rappelons qu'une contrainte d'électroneutralité a été appliquée à la maille cristallographique durant tout l'affinement, correspondant à un nombre constant de 78 électrons. Les facteurs de confiance (R et Rw) après l'affinement Kappa sont 0,019 et 0,024 respectivement.

Les charges nettes ( $q_i$ ) ainsi que les valeurs des populations de valence ( $P_v$ ) et les valeurs des Kappa ( $\kappa$ ) obtenus à l'issue de l'affinement multipolaire et Kappa sont regroupés dans le **Tableau 10** ci-dessous. Les charges Kappa d'anion ( $H_2PO_3^-$ ) et du cation ( $NH_3C_6H_4COOH^+$ ) sont respectivement (-0,18 e) et (+0,16 e), ces valeurs sont faibles comparées à celles trouvées sur ces mêmes groupement à l'issue de l'affinement multipolaire (-0,44 e) et (+0,42 e).

**Tableau 10.** Les charges nettes ( $q_i$ ), les valeurs des populations de valence ( $P_v$ ) et les valeurs des Kappa ( $\kappa$ ) obtenus après les affinements multipolaire et Kappa.

Modèle Kappa			Modèle multipolaire			
Anion ( $H_2PO_3^-$ )						
Atome	( $\kappa$ )	( $P_v$ )	( $q_i$ )	( $\kappa$ )	( $P_v$ )	( $q_i$ )
P1	1,072(6)	4,15(6)	+0,85	1,042(5)	4,45(7)	+0,55
H11	1,188(2)	1,03(2)	-0,03	1,155(2)	0,93(4)	+0,07
O3	0,985(2)	6,34(3)	-0,34	0,978(2)	6,36(3)	-0,36
O4	0,981(2)	6,40(4)	-0,40	0,964(2)	6,59(3)	-0,59
O5	0,976(2)	6,45(3)	-0,45	0,979(2)	6,33(3)	-0,33
H12	1,155(2)	0,81(2)	+0,19	1,155(2)	0,78(3)	+0,22
$(\sum q_i)$ Kappa = - 0,18 e			$(\sum q_i)$ multi = - 0,44 e			
Cation ( $NH_3C_6H_4COOH^+$ )						
Atome	( $\kappa$ )	( $P_v$ )	( $q_i$ )	( $\kappa$ )	( $P_v$ )	( $q_i$ )
O1	0,991(2)	6,11(3)	-0,113	0,986(2)	6,24(3)	-0,24
O2	0,989(2)	6,18(3)	-0,182	0,982(2)	6,38(3)	-0,38
H1	1,118(2)	0,83(2)	+0,169	1,161(2)	0,63(2)	+0,37
C1	1,018(5)	3,94(6)	+0,065	0,995(4)	4,08(5)	-0,08
C2	1,006(5)	3,90(4)	+0,103	1,017(5)	3,74(5)	+0,26
C3	0,983(5)	4,17(6)	-0,172	1,009(4)	4,09(6)	-0,09
H3	1,128(2)	0,87(2)	+0,135	1,164(2)	0,85(3)	+0,15
C4	1,002(5)	3,94(5)	+0,063	1,006(4)	4,03(5)	-0,03
C5	1,022(5)	4,10(6)	-0,096	1,016(5)	3,91(6)	+0,09
H5	1,171(2)	0,93(2)	+0,066	1,154(2)	1,05(3)	-0,05
C6	1,002(2)	4,26(6)	-0,259	0,993(5)	4,09(6)	-0,09
H6	1,110(2)	0,86(2)	+0,144	1,160(2)	0,95(3)	+0,05
C7	1,016(2)	4,21(5)	-0,207	1,007(5)	4,05(6)	-0,05
H7	1,146(2)	0,88(2)	+0,120	1,157(2)	0,86(3)	+0,14
N1	0,987(3)	5,26(4)	-0,258	0,974(3)	5,54(5)	-0,54
H8	1,110(2)	0,87(2)	+0,134	1,151(2)	0,71(3)	+0,29
H9	1,127(2)	0,74(2)	+0,262	1,161(2)	0,66(2)	+0,34
H10	1,131(2)	0,79(2)	+0,210	1,167(2)	0,72(3)	+0,28
$(\sum q_i)$ Kappa = + 0,16 e			$(\sum q_i)$ multi = + 0,42 e			

### V- 3- Topologie de la densité électronique.

#### V- 3- 1- Charges et volumes atomiques.

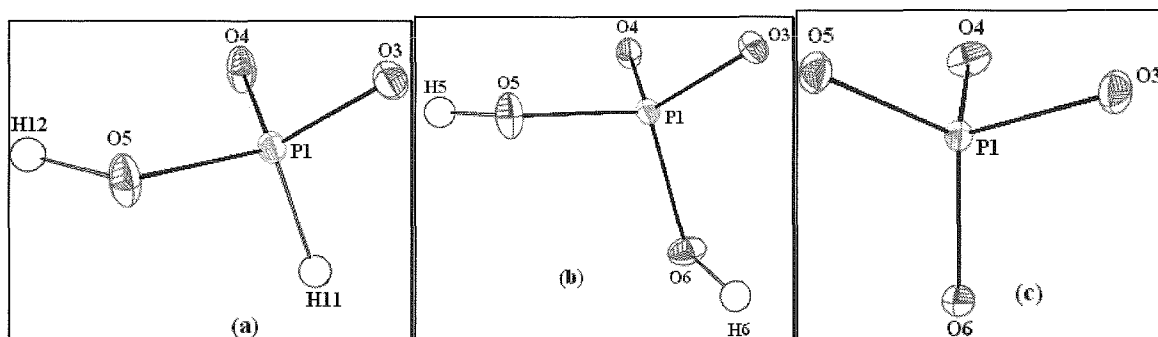
Afin de déterminer les surfaces interatomiques délimitant les bassins atomiques, nous avons effectué une analyse topologique de la densité électronique avec le logiciel NEWPROP [29]. L'intégration de la densité électronique expérimentale sur ces bassins nous a permis de déterminer la répartition des charges topologiques de **m-CPAMP** (Tableau 11). Elle montre une accumulation de charges négatives dans la région du groupement phosphite  $H_2PO_3^-$  (-0,436 e) et de charges positives sur le cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$  (+0,437 e), inférieure aux charges formelles de l'anion et du cation.

La charge totale calculée à partir de la somme des charges sur l'ensemble des atomes de l'unité asymétrique n'est que de 0,002 e. De même, la somme des volumes atomiques est quasiment égale au volume de l'unité asymétrique (944,564 Å<sup>3</sup>/ 948,351 Å<sup>3</sup>). Ceci correspond à une erreur de 0,4 % sur les volumes.

**Tableau 11.** Répartition des charges atomiques nettes (en électrons) et des volumes atomiques (Å<sup>3</sup>) obtenus par intégration topologique.

Cation $NH_3C_6H_4COOH^+$			Anion $H_2PO_3^-$		
Atome	charge ( $q_i$ )	Volume	Atome	charge ( $q_i$ )	Volume
O1	-1,216	19,86	P1	+3,031	4,14
O2	-1,028	16,49	O3	-1,067	15,84
H1	+0,671	1,48	O4	-1,334	19,01
C1	+1,261	5,62	O5	-1,221	17,82
C2	+0,209	10,16	H11	-0,360	10,28
C3	-0,009	12,26	H12	+0,515	2,18
H3	+0,099	7,67		( $\sum q_i$ ) = -0,436 e	
C4	+0,178	10,90			
C5	+0,123	12,09			
H5	-0,123	7,69			
C6	+0,028	12,19			
H6	-0,039	8,79			
C7	+0,013	10,52			
H7	+0,102	8,49			
N1	-1,387	15,13			
H8	+0,501	2,67			
H9	+0,542	2,38			
H10	+0,512	2,49			
	( $\sum q_i$ ) = +0,437e				

Le groupement  $H_2PO_3^-$  porte une charge globale de  $-0,436 e$  répartie sur les atomes de phosphore, d'oxygène et d'hydrogène H11. L'examen de ce groupement montre que les atomes d'oxygène O4 et O5 possèdent des charges négatives plus grandes ( $-1,334 e$  et  $-1,221 e$  respectivement) que celle portée par l'atome O3 ( $-1,067 e$ ). Contrairement aux valeurs positives de charges obtenues pour les autres hydrogènes, la charge portée par l'hydrogène H11 est négative ( $-0,36 e$ ). Cette répartition des charges explique l'aspect particulier de la densité électronique de la liaison P1—H11 et reflète les propriétés très spécifiques pour l'atome d'hydrogène H11 (hydrure). Un tel caractère a été également observé par Claiser *et al* lors de l'étude de la liaison B—H dans le composé  $Y(HBpZ_3)_2(DTBSQ)$  (avec une charge de  $-0,61 e$ ) [30]. L'atome de phosphore P1 porte une importante charge positive ( $+3,031 e$ ) associée à un faible volume atomique ( $4,136 \text{ \AA}^3$ ) et présente ainsi un fort caractère électropositif. Cette charge est cependant plus faible que celles observées sur le groupement phosphate ( $PO_4$ ) étudié au laboratoire ( $+3,62 e$  et  $+3,47 e$  dans  $NH_4H_2PO_4$  [24-25] et  $AlPO_4 - 15$  [15] respectivement). Ce résultat est cohérent avec le fait que l'atome d'hydrogène (H11) du groupement  $H_2PO_3^-$  est moins électronégatif que le groupement hydroxyle (O—H) ( $H_2PO_4^-$ ) ou un oxygène terminal de l'ion ( $PO_4$ ) (Figure 11).



**Figure 11.** Représentation des groupements (a)  $H_2PO_3^-$ , (b)  $H_2PO_4^-$  et (c)  $PO_4$ .

La répartition des charges intégrées sur le cycle benzénique (Figure 12-a) montre que les atomes C3, C6 et C7 sont quasiment neutres tandis que les atomes C2 et C4 quant à eux portent des charges de  $+0,209$ ,  $+0,178$  respectivement. Cette différence est probablement due à l'environnement chimique puisque ces derniers atomes sont proches de groupements très électronégatifs (O1 et O2 pour C2 et N1 pour C4). De telles

considérations n'expliquent pas la charge positive de C5. La somme globale du cycle benzénique est de +0,479 e. L'atome du carbone C1 du groupement carboxylique porte la charge positive la plus importante (+1,261 e), cette charge correspond à un faible volume (5,624 Å<sup>3</sup>). Chaque atome d'oxygène du groupement carboxylique est porteur d'une charge négative importante (-1,216 e et -1,028 e pour O1 et O2 respectivement). La répartition des charges fait apparaître un azote négatif (-1,387 e) dont la charge est compensée par les atomes d'hydrogène (H8, H9, H10) avec des charges variant de 0,501 e à 0,542 e. Le groupement ammonium porte donc une charge globale positive (+0,168 e) alors que le groupement carboxylique porte une charge globale négative (-0,312 e).

L'évolution des volumes des atomes d'oxygène du groupement  $H_2PO_3^-$  est reliée à leurs interactions. En effet, la comparaison de leurs volumes atomiques (**Figure 12-b**) montre une différence de 1,189 Å<sup>3</sup> entre les atomes O4 et O5. Par rapport à ceux des atomes O4 et O5 l'atome O3 possède un volume réduit de 3,171 et 1,982 Å<sup>3</sup> respectivement. Si l'atome d'hydrogène H12 présent un volume atomique (2,175 Å<sup>3</sup>) de même ordre de grandeur que ceux des hydrogènes d'ammonium (H8, H9 et H10), l'hydrogène H11 quant à lui possède un volume plus important (10,275 Å<sup>3</sup>) puisque il ne participant pas aux interactions intermoléculaires.

Dans le cycle benzénique, les atomes de carbone quaternaire C2 et C4 non liés à un hydrogène disposent d'un volume comparable (10,162 et 10,897 Å<sup>3</sup>), plus faible que pour les atomes de carbone C3, C5 et C6. L'atome C1 a un volume encore plus petit (5,624 Å<sup>3</sup>) que ceux des autres atomes de carbone aromatiques. L'oxygène O1 du groupement carboxylique possède un volume atomique plus important (19,858 Å<sup>3</sup>) que celui de l'atome O2 (16,488 Å<sup>3</sup>). L'examen des charges et des volumes atomiques, illustre la corrélation entre ces deux quantités.



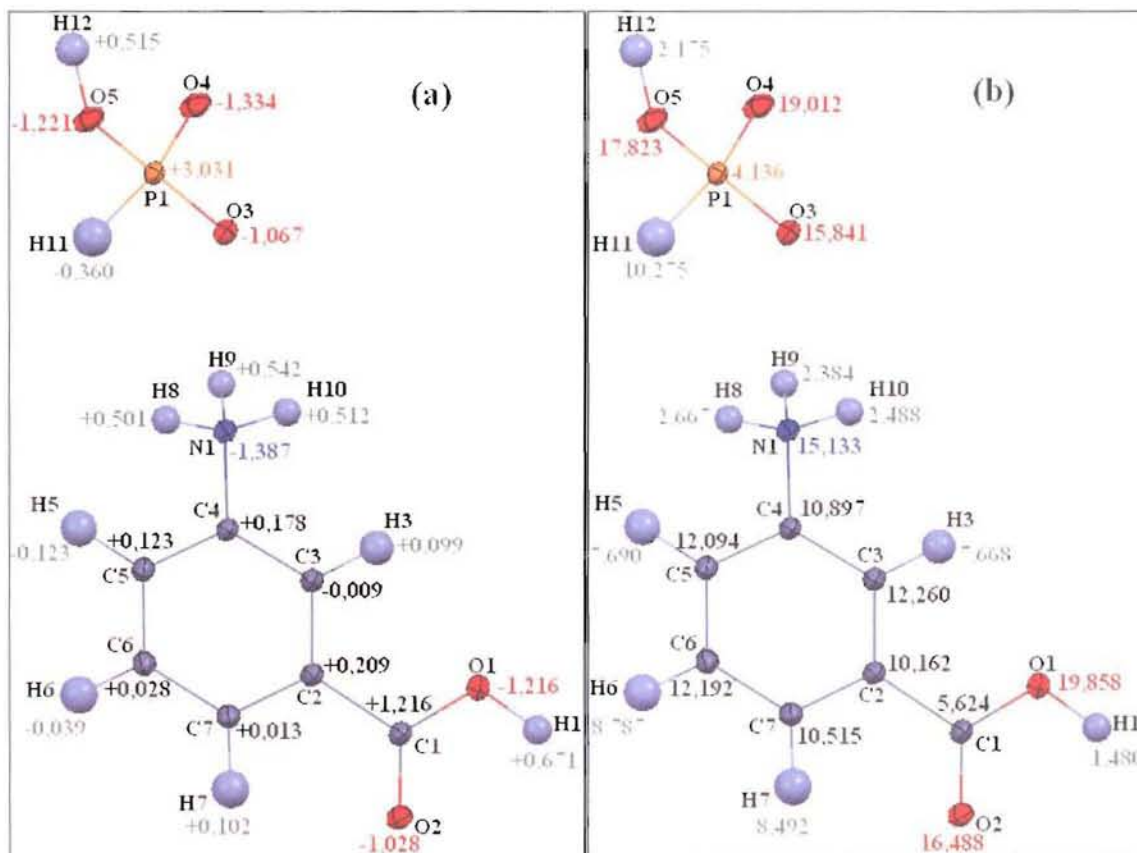


Figure 12. Répartition des charges (a) et volumes atomiques (b) obtenus par intégration topologique.

### V- 3- 2- Topologie des liaisons covalentes.

Nous avons également déterminé les propriétés topologiques de l'ensemble des liaisons interatomiques de la molécule de **m-CPAMP**. Dans le **Tableau 12**, sont regroupées les caractéristiques topologiques des différents points critiques (*PC*) de liaisons covalentes. Nous remarquons que tous les points critiques présentent un laplacien négatif et une densité électronique élevée montrant ainsi le caractère purement covalent de toutes les liaisons intra atomiques. Ces résultats sont en accord avec la règle de Cremer et Kraka [31].

**Tableau 12.** Les caractéristiques topologiques des différents points critiques (3,-1) de liaisons covalentes.  $\varepsilon$  c'est l'ellipticité au point critiques de liaisons  $\varepsilon = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1\right)$ .

<b>Liaison</b> <b>At1—At2</b>	$d_{At1-At2}$ (Å)	$d_{At1-PC}$ (Å)	$d_{PC-At2}$ (Å)	$\rho_{(PC)}$ (e/Å <sup>3</sup> )	$\nabla^2 \rho$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\varepsilon$
<b>Anion <math>H_2PO_3^-</math></b>									
P1—H11	1,4019	0,748	0,655	1,15	-6,43	-6,81	-6,25	6,63	0,09
P1—O3	1,5149	0,719	0,796	1,20	-4,51	-7,23	-6,65	9,37	0,09
P1—O4	1,5150	0,715	0,800	1,20	-2,87	-6,82	-6,44	10,38	0,06
P1—O5	1,5716	0,764	0,807	1,08	-6,44	-6,57	-6,06	6,20	0,08
O5—H12	1,0157	0,664	0,351	1,29	-4,16	-15,18	-14,05	25,07	0,08
<b>Cation <math>NH_3C_6H_4COOH^+</math></b>									
C1—O2	1,2301	0,587	0,643	1,69	-22,56	-18,88	-15,28	11,61	0,24
O1—H1	1,0339	0,685	0,349	1,25	-9,16	-15,56	-14,73	21,13	0,06
C1—O1	1,3207	0,633	0,688	1,24	-13,97	-13,96	-9,97	9,96	0,40
C2—C1	1,4935	0,668	0,825	1,18	-14,11	-10,89	-8,75	5,53	0,24
C2—C3	1,4060	0,685	0,721	1,37	-16,38	-12,84	-9,83	6,30	0,31
C2—C7	1,4001	0,683	0,717	1,35	-16,30	-12,83	-9,63	6,16	0,33
C3—H3	1,0765	0,619	0,457	1,40	-16,94	-14,13	-12,49	9,68	0,13
C3—C4	1,3930	0,662	0,731	1,42	-18,11	-13,57	-10,18	5,65	0,33
C4—C5	1,4001	0,724	0,676	1,37	-16,62	-12,95	-9,78	6,10	0,32
C4—N1	1,4640	0,655	0,809	1,01	-10,84	-9,73	-8,16	7,05	0,19
C5—H5	1,0727	0,539	0,535	1,44	-18,04	-13,93	-13,22	9,11	0,05
C5—C6	1,3973	0,697	0,700	1,44	-17,62	-13,43	-10,53	6,35	0,28
C6—H6	1,0894	0,563	0,526	1,38	-17,99	-13,66	-12,10	7,77	0,13
C6—C7	1,3980	0,687	0,711	1,38	-17,77	-13,00	-10,26	5,49	0,27
C7—H7	1,0882	0,618	0,470	1,43	-18,01	-14,60	-12,57	9,17	0,16
N1—H8	1,0623	0,693	0,369	1,46	-15,55	-16,25	-15,93	16,63	0,02
N1—H9	1,0673	0,703	0,364	1,38	-14,42	-15,51	-14,97	16,06	0,04
N1—H10	1,0327	0,666	0,366	1,51	-17,16	-17,30	-16,33	16,47	0,06

$\nabla^2 \rho$  et  $\rho_{(PC)}$  sont : la densité électronique et le Laplacien au point critique (PC);  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  sont les valeurs propres de la matrice Hessiennne de  $\rho$ .  $d_{At1-At2}$  est la longueur de la liaison;  $d_{At1-PC}$  est la distance du premier atome définissant la liaison au point critique (PC) et  $d_{PC-At2}$  est la distance du point critique aux deuxième atome définissant la liaison. Les incertitudes moyennes sur la position du point critique et la densité électronique au point critique sont estimées à  $10^{-3}$  Å et  $0,05$  e/Å<sup>3</sup> respectivement. Les erreurs sur les valeurs des courbures et du Laplacien de la densité électronique au point critique (PC) sont estimées à 10% de leurs valeurs (Voir Aubert *et al* [15] et Espinosa *et al* [32]).

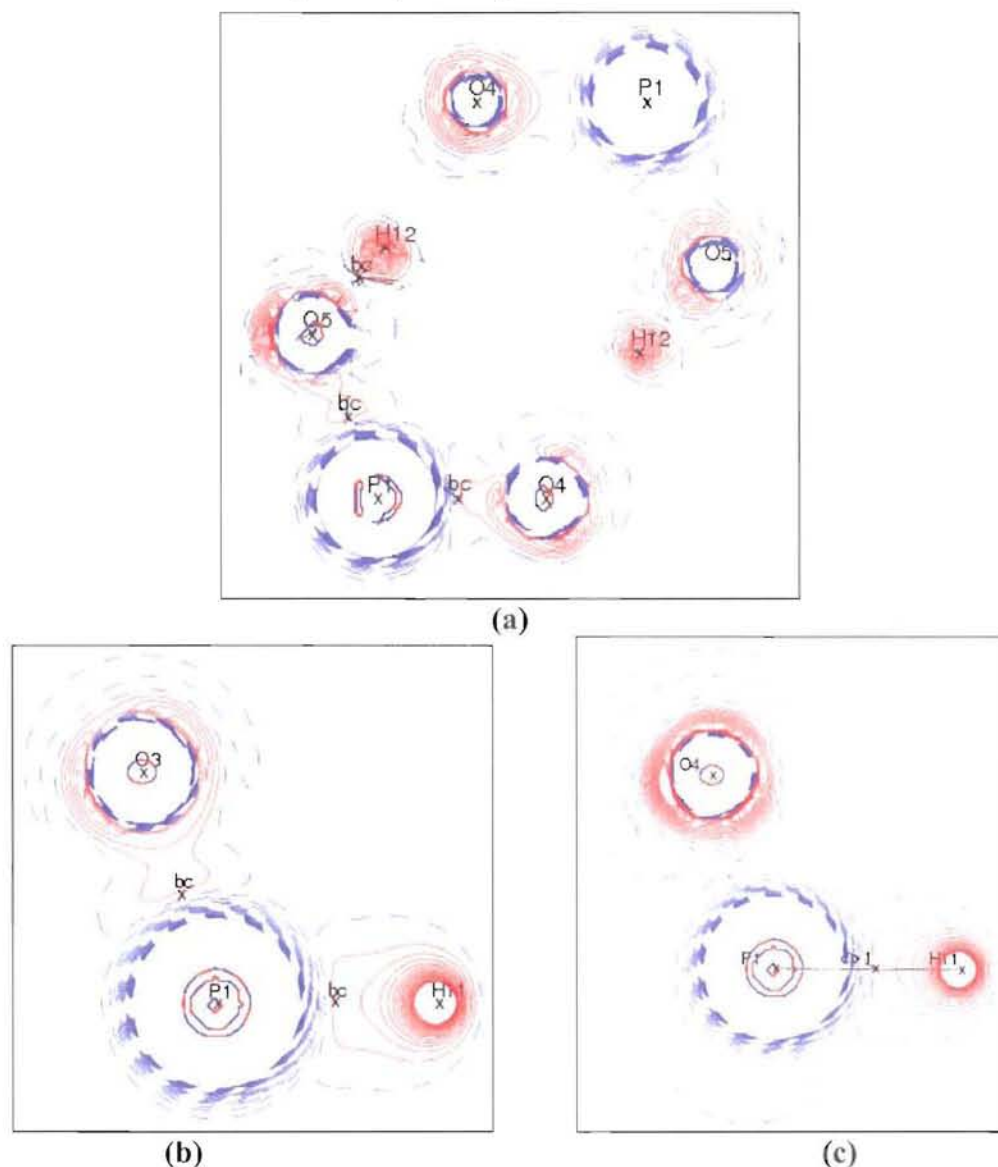
### V- 3-2-1- Le groupement $H_2PO_3^-$ .

Les points critiques (3,-1) de liaisons P—O du groupement  $H_2PO_3^-$  sont situés comme attendu plus près de l'atome de phosphore P1 que des atomes d'oxygène plus électronégatif. Les distances reliant la position atomique du phosphore aux points critiques varient de 0,715 à 0,764 Å. Nous constatons également que la densité électronique aux points critiques est corrélée à la distance P—O. Quand cette dernière augmente de 1,515 à 1,572 Å la densité électronique au point critique décroît de 1,20 e/Å<sup>3</sup> à 1,08 e/Å<sup>3</sup> et la courbure parallèle  $\lambda_3$  diminue fortement alors que les courbures perpendiculaires  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont inchangées. Notons aussi que les liaisons P—O possèdent aux points critiques un laplacien négatif (-4,6 e/Å<sup>5</sup> en moyenne) associé à une densité d'environ 1,16 e/Å<sup>3</sup> (en moyenne), indiquant le caractère covalent de ces liaisons. Ces propriétés topologiques sont comparables à celles obtenues par Pérès *et al* lors de l'étude portant sur le phosphate diacide d'ammonium (ADP) [27].

Comme dans les liaisons P—O, la liaison P1—H11 est caractérisé par un point critique (3,-1) situé à 0,655 Å de H11 et de 0,748 Å de P1. On note aussi que les valeurs du Laplacien et de densité électronique ( $\nabla^2\rho = -6,43$  e/Å<sup>5</sup>,  $\rho_{(PC)} = 1,15$  e/Å<sup>3</sup>) sont du même ordre de grandeur que celles observé dans les liaisons P—O confirmant ainsi le caractère covalent de cette liaison. A remarquer aussi que les valeurs absolues des courbures  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  sont équivalentes montrant un caractère cylindrique de la densité dans la liaison P1—H11.

La carte du Laplacien dans le plan (O5-P1-O4) du dimère  $H_4P_2O_6^{2-}$  (**figure 13-a**) présente des accumulations de densité électronique séparées par des zones déficitaires sur chacun des atomes. Nous observons également les différentes couches atomiques des atomes d'oxygène et de Phosphore. La distribution du Laplacien autour de l'atome d'oxygène révèle une accumulation de densité dans la liaison P—O et deux régions de concentration élevée mettant en évidence ses paires libres.

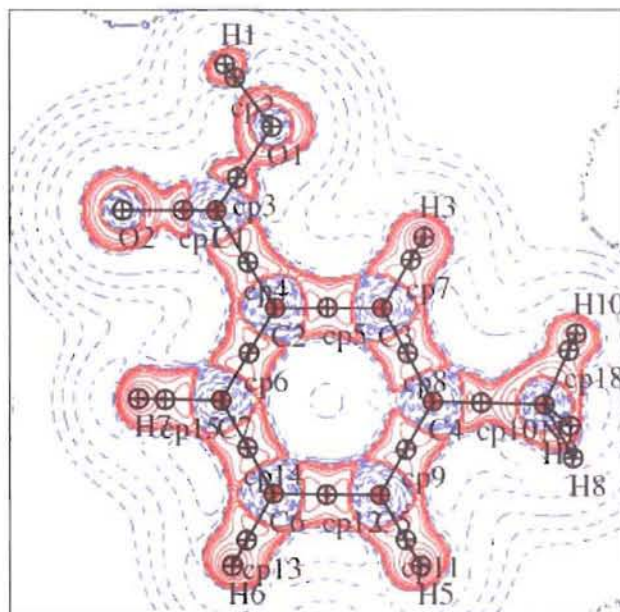
On observe sur les cartes du Laplacien dans les plans (H11-P1-O3) et (H11-P1-O4) (**Figure 13-b et 13-c**), que l'atome d'hydrogène ne présente qu'une seule couche relative à la valence du fait qu'il ne possède pas de densité du cœur.



**Figure 13.** Carte du Laplacien dans les plans : **(a)** (O4-P1-O5) du dimère  $H_4P_2O_6^{2-}$  ; **(b)** (H11-P1-O3) et **(c)** (H11-P1-O4). Contour 0,05  $e/\text{Å}^5$ , contour négatif en rouge et positif en bleu. Les positions des points critiques de liaison (PC) sont indiquées par une croix.

### V- 3-2-2- Le cation organique $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

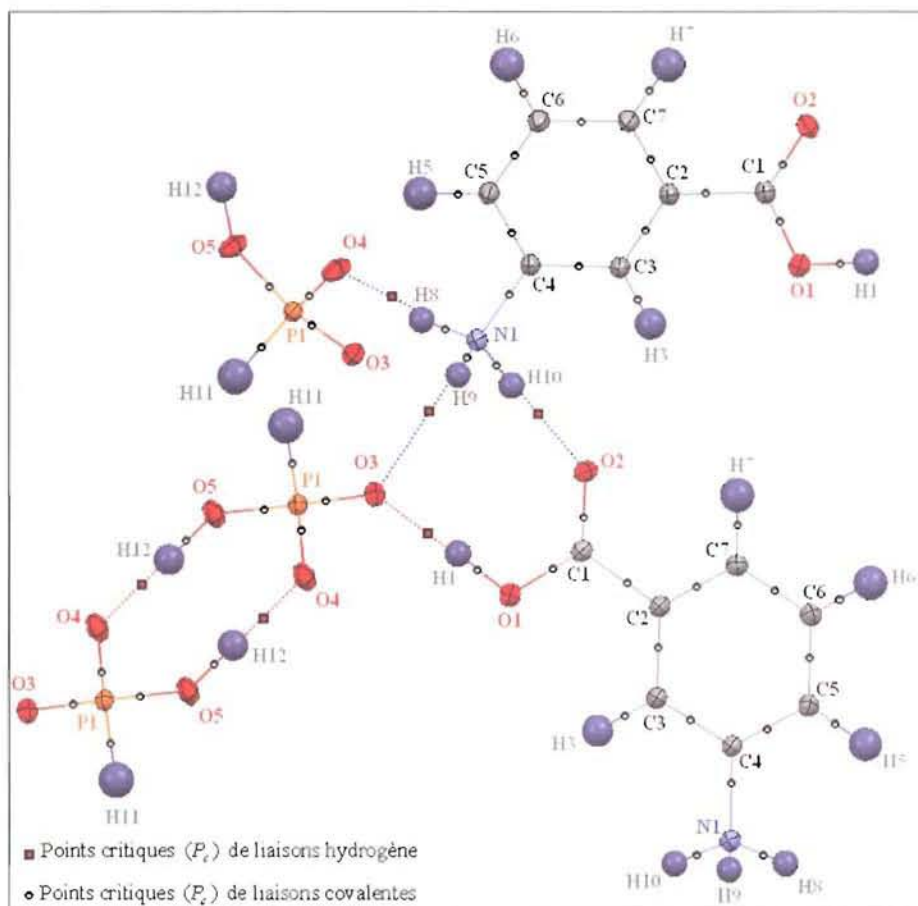
Pour le cation organique  $NH_3C_6H_4COOH^+$ , on trouve la plus forte densité au point critique pour la liaison C1—O2. La différence entre les longueurs des liaisons C1—O1 et C1—O2 est clairement caractérisée par les valeurs du laplacien et de la densité électronique au point critique de liaison. Ainsi la liaison C1—O2, plus courte que C1—O1, présente une valeur du laplacien plus importante ( $\nabla^2\rho = -22,56 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ), indiquant un caractère de double liaison. Il en est de même avec la valeur de la densité électronique au point critique ( $\rho_{(pc)} = 1,69 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ). Pour les liaisons C—C du cycle benzénique, la position des points critiques se trouve presque centrée sur la liaison. L'ensemble des points critiques a des valeurs de laplacien négatives indiquant un caractère covalent significatif (**Figure 14**). La densité électronique présente des valeurs variant de  $1,35 \text{ e}/\text{\AA}^3$  à  $1,44 \text{ e}/\text{\AA}^3$  avec une valeur moyenne de ( $\langle \rho_{(pc)} \rangle = 1,388 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ). Pour la liaison C4—N1, le point critique se trouve à  $0,655 \text{ \AA}$  de C4 et à  $0,809 \text{ \AA}$  de N1 avec des valeurs de densité et de laplacien moins importantes ( $\nabla^2\rho = -10,84 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ,  $\rho_{(pc)} = 1,01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) par rapport aux liaisons C—C aromatique. Ce résultat est en accord avec la forte électronégativité de l'atome d'azote.



**Figure 14.** Carte du Laplacien dans le plan moyen du cycle benzénique. Contour  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^5$ . En bleu le contour positif et en rouge le contour négatif.

### V- 3- 3- Topologie des liaisons hydrogène.

Les caractéristiques topologiques associées aux liaisons hydrogène ont également été déterminées. La **figure 15** résume toutes les interactions intermoléculaires existantes et les PCs dans ce composé. Le **Tableau 13** donne les caractéristiques topologiques de chaque interaction.



**Figure 15.** Les différents points critiques ( $P_c$ ) de liaisons hydrogène.

Tous les points critiques sont de type (3,-1) correspondant à des interactions à couches fermées et sont typiques des interactions O—H...O. Comme prévue l'interaction la plus forte est celle entre les deux groupements phosphite (O5—H12...O4). Cette interaction forte (2,547 Å) est à l'origine de la formation du dimère  $H_4P_2O_6^{2-}$ . Le PC associé à cette liaison hydrogène est proche de l'atome d'hydrogène H12. La densité et le Laplacien en ce point ( $\rho_{(Pc)} = 0,21 \text{ e}/\text{Å}^3$ ,  $\nabla^2\rho = 3,99 \text{ e}/\text{Å}^5$ ) sont en parfait accord avec les travaux de Espinosa *et al* sur le LAP contenant un groupement phosphate ( $\rho_{(Pc)} = 0,19 \text{ e}/\text{Å}^3$ ,  $\nabla^2\rho = 3,5 \text{ e}/\text{Å}^5$ ) [8] ainsi qu'avec les résultats de Aubert *et al* [15] sur  $AlPO_4 - 15$  ( $\rho_{(Pc)} = 0,24 \text{ e}/\text{Å}^3$ ,  $\nabla^2\rho = 3,9 \text{ e}/\text{Å}^5$ ). L'interaction (O1—H1...O3) est

légèrement plus faible que celle décrite précédemment puisque la distance H1...O3 est plus grande. La densité est donc plus faible au PC ( $\rho_{(PC)} = 0,11 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) malgré un Laplacien du même ordre de grandeur ( $\nabla^2 \rho = 3,63 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ).

Concernant les interactions intermoléculaires (N—H...O), l'analyse de la topologie de la densité électronique montre que ces trois contacts sont tous équivalents avec une valeur moyenne de la densité  $\langle \rho_{(PC)} \rangle = 0,09 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Pour le Laplacien une valeur moyenne de  $\langle \nabla^2 \rho \rangle = 2,10 \text{ e}/\text{\AA}^5$  caractérise ces contacts. A noter que ces valeurs sont légèrement inférieures à celles trouvées dans d'autres composés (LAP [8],  $AlPO_4-15$  [15], ADP [27], GlyThr et GlyPhe [19]) pour des distances d'interaction sensiblement équivalentes.

Nous pouvons classer ces interactions d'un point de vue énergétique (théorème de Viriel [33]): Pour toutes les liaisons hydrogène nous avons calculé la densité d'énergie cinétique au point critique à l'aide de la formule d'Abramov [34]:

$$G(\vec{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{5/3} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\vec{r})$$

et la densité d'énergie potentielle au même PC à partir de l'équation :

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \rho(\vec{r}) = 2G(\vec{r}) + V(\vec{r})$$

D'après les résultats consignés dans le **tableau 13**, la liaison (O5—H12...O4) dans le dimère se démarque par les valeurs élevées de sa densité d'énergie cinétique et donc de sa densité d'énergie potentielle. Cette dernière ( $V(\vec{r}_{PC}) = -83(5) \text{ K J mole}^{-1}$ ) étant proportionnelle à l'énergie de dissociation de la liaison, c'est donc l'interaction la plus forte dans ce composé.

D'une manière générale, pour toutes ces interactions la courbure  $\lambda_3$  de la densité électronique le long des liaisons hydrogène est la plus grande. Cette courbure est également corrélée à ( $G(\vec{r})$ ), c-à-d à la dilution des électrons le long du chemin de la liaison. Les courbures  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont faibles et reliées à la concentration des électrons, donc à  $V(\vec{r})$ , dans le plan perpendiculaire de la liaison.

Ces liaisons sont bien des interactions à couches fermées puisque d'une part la densité d'énergie totale est toujours positive montrant ainsi que  $G(\vec{r})$  est prédominante, et d'autre

part que le rapport normalisé  $\frac{G(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} > 1$ .

**Tableau 13.** Les caractéristiques topologiques des différents points critiques ( $P_c$ ) de liaisons hydrogène.

Liaison	$d_{At1-At2}$	$d_{H-At2}$	$d_{H-PC}$	$d_{Pc-At2}$	$\rho_{(PC)}$	$\nabla^2 \rho$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\varepsilon$	G	V	Ee	$G/\rho_{(PC)}$
At1-H...At2	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(e/Å <sup>3</sup> )	(e/Å <sup>5</sup> )	(e/Å <sup>5</sup> )	(e/Å <sup>5</sup> )	(e/Å <sup>5</sup> )			(KJ mole <sup>-1</sup> )		
O5-H12...O4 <sup>(i)</sup>	2,547	1,537	0,574	0,963	0,21	3,99	-1,27	-1,22	6,49	0,05	96(9)	-83(5)	13(7)	1,17
O1-H1...O3 <sup>(ii)</sup>	2,598	1,571	0,552	1,036	0,11	3,63	-0,51	-0,44	4,57	0,18	74(7)	-49(5)	25(6)	1,72
N1-H8...O4 <sup>(iii)</sup>	2,797	1,746	0,650	1,097	0,10	2,33	-0,44	-0,41	3,18	0,08	49(5)	-35(3)	14(4)	1,26
N1-H10...O2 <sup>(iv)</sup>	2,810	1,809	0,692	1,130	0,07	1,93	-0,39	-0,34	2,66	0,14	39(4)	-25(2)	14(3)	1,42
N1-H9...O3 <sup>(v)</sup>	2,810	1,777	0,685	1,105	0,09	1,98	-0,44	-0,37	2,80	0,19	42(2)	-30(3)	12(3)	1,29

(i):  $(-x, -y, -z)$ ; (ii):  $(1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$ ; (iii):  $(x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2})$ ; (iv):  $(1-x, y-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}-z)$ ; (v):  $(x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$ .

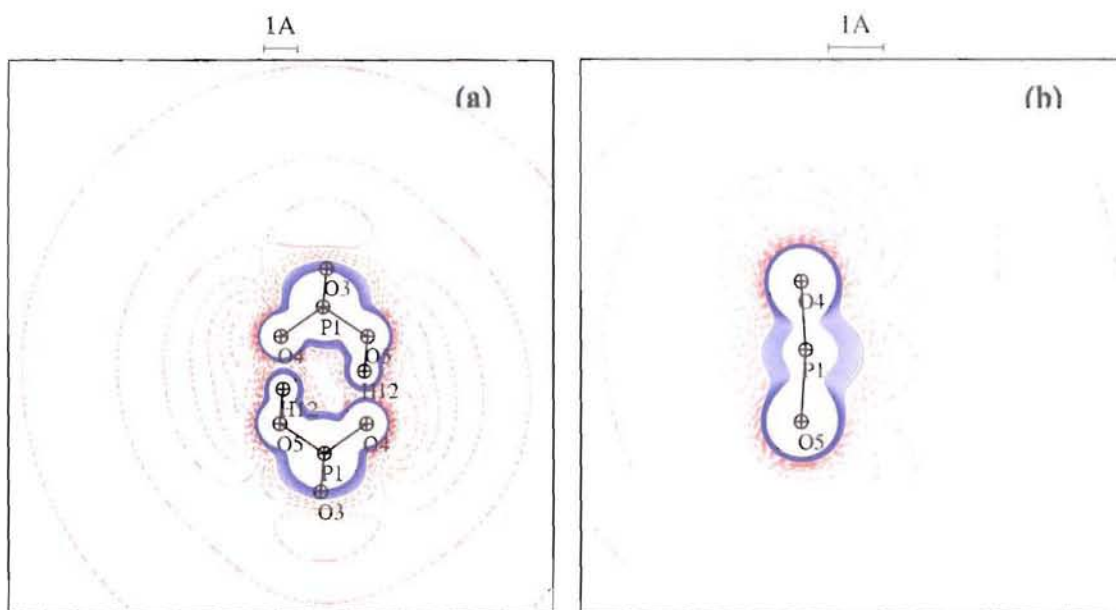


## VI- Potentiel électrostatique.

Afin de caractériser les interactions les plus importantes dans ce nouveau matériau, nous avons déterminé le potentiel électrostatique autour de chaque groupement (anion et cation). L'intérêt de cette étude est donc d'évaluer l'énergie électrostatique de l'anion  $H_2PO_3^-$  et du cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$ . Le calcul du potentiel a été effectué à l'aide du programme ELECTROS98 et VMoPro [35-37] en utilisant les paramètres obtenus en fin de l'affinement multipolaire.

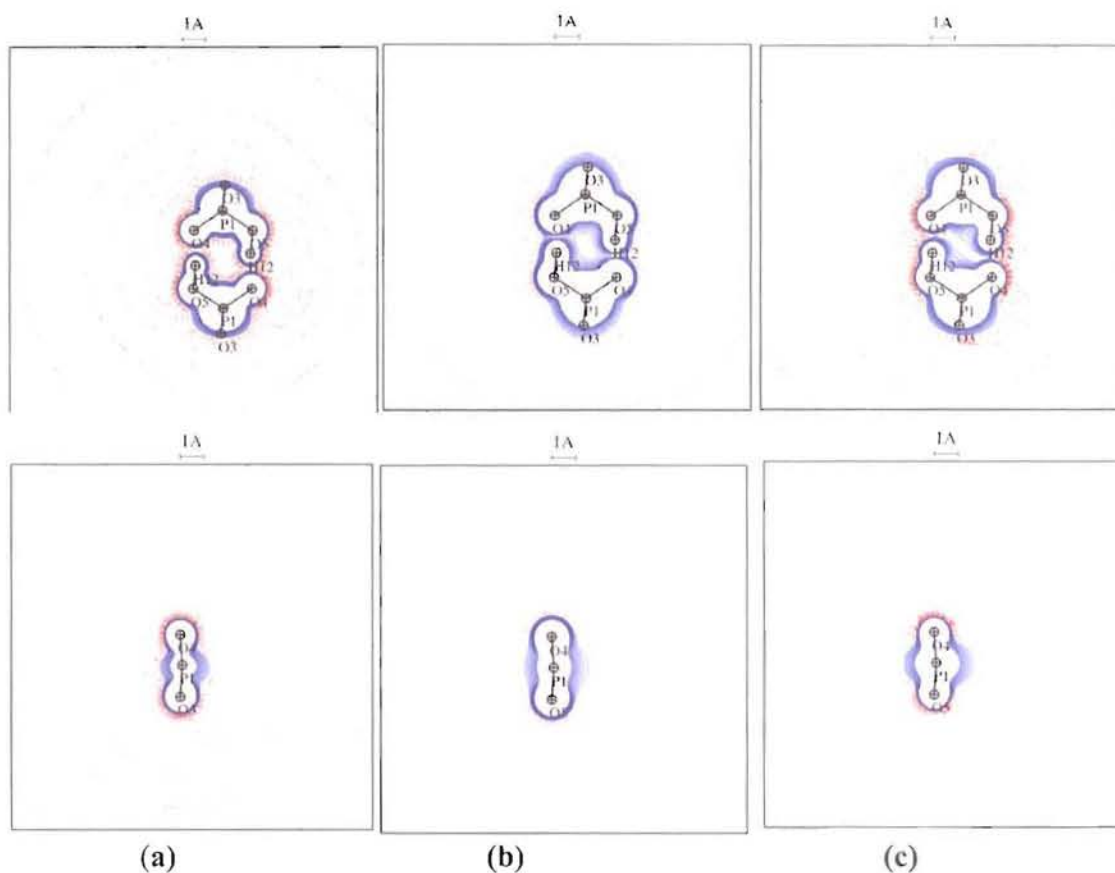
### VI- 1- Potentiel autour de l'anion $H_2PO_3^-$ .

Les figures (16-a) et (16-b) représentent le potentiel électrostatique généré autour de l'anion  $H_2PO_3^-$  à partir des résultats de l'affinement multipolaire. La contribution du cation a été retirée du calcul du potentiel électrostatique. Ces figures mettent en évidence le fort potentiel électronégatif généré par le dimère  $H_4P_2O_6^{2-}$  avec un minimum de  $(-0,455 \text{ e}/\text{\AA})$  correspondant à une énergie électrostatique de  $-6,55 \text{ eV}$  pour une charge ponctuelle (e) placée en ce minima. Ce résultat est en accord avec les charges négatives portées par les atomes d'oxygène O5 ( $P_v = 6,33(3)e$ ), O4 ( $P_v = 6,59(3)e$ ) et O3 ( $P_v = 6,36(3)e$ ).



**Figure 16.** Potentiel électrostatique autour de l'anion  $H_2PO_3^-$  (a) dans le plan O4-P1-O5 (b) dans le plan perpendiculaire passant par P1, O4 et O5. Contours  $\pm 0,05 \text{ e}/\text{\AA}$ . (Positif bleu, négatif rouge).

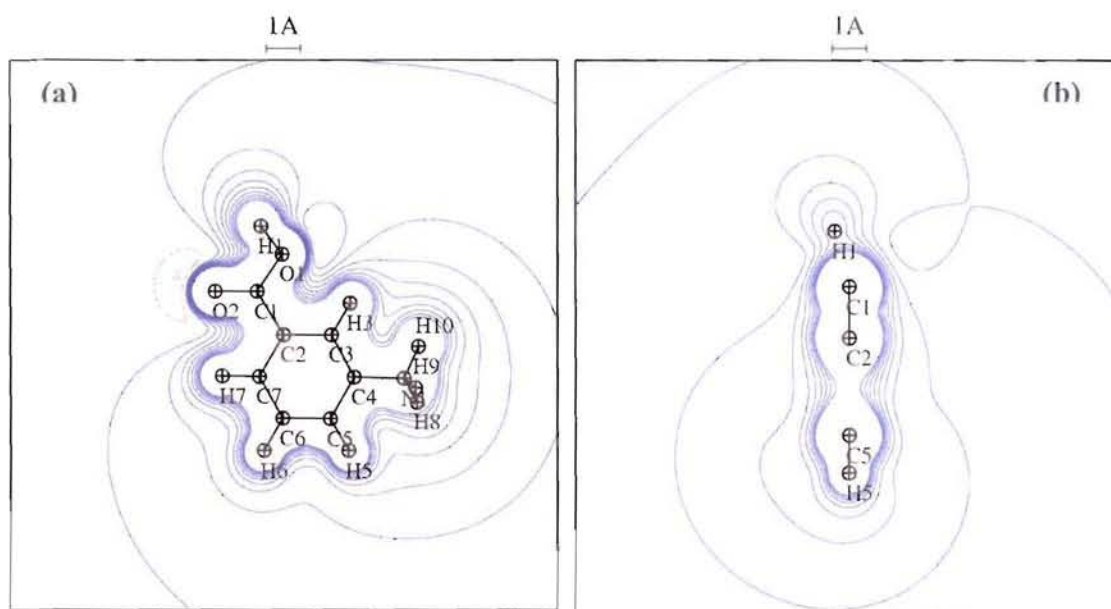
A titre de comparaison, nous avons calculé le potentiel électrostatique créé par le dimère isolé  $(H_4P_2O_6)^{2-}$  à partir des résultats de l'affinement Kappa et de l'analyse topologique de la densité électronique. Nous constatons que la forme du potentiel observée est semblable à celle obtenue en utilisant les paramètres multipolaires comme l'indique la **figure 17**. Cette dernière montre que le dimère baigne dans un potentiel négatif symétrique par rapport au plan (O4-P1-O5). Les minima du potentiel (-0,455, -0,161 et -0,547 e/Å) dans le cas de l'affinement multipolaire, Kappa et de l'analyse topologique respectivement se trouvent toujours à côté des atomes d'oxygène O4 et O5.



**Figure 17.** Représentation du potentiel électrostatique sur le dimère  $(H_4P_2O_6)^{2-}$  à partir de :  
**(a)** affinement multipolaire ; **(b)** affinement Kappa et **(c)** analyse topologique de la densité.  
 Contours  $\pm 0,05$  e/Å. (positif bleu, négatif rouge).

## VI- 2- Potentiel autour du cation $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

Le potentiel électrostatique généré autour du cation isolé est représenté sur la **figure 18**. Nous observons sur cette figure, que le potentiel électrostatique positif autour des groupements carboxylique et ammonium est étendu dans la direction des oxygènes de l'anion  $H_2PO_3^-$ . Notons que le potentiel électrostatique créé par le groupement ammonium est beaucoup plus étendu que celui créé par l'oxygène O2 du groupement carboxylique. Ceci est dû à l'existence du potentiel positif créé par les trois atomes d'hydrogène H8, H9 et H10 liés à l'azote N1. Rappelons que chacun de ces atomes d'hydrogène participe à une liaison hydrogène intermoléculaire.

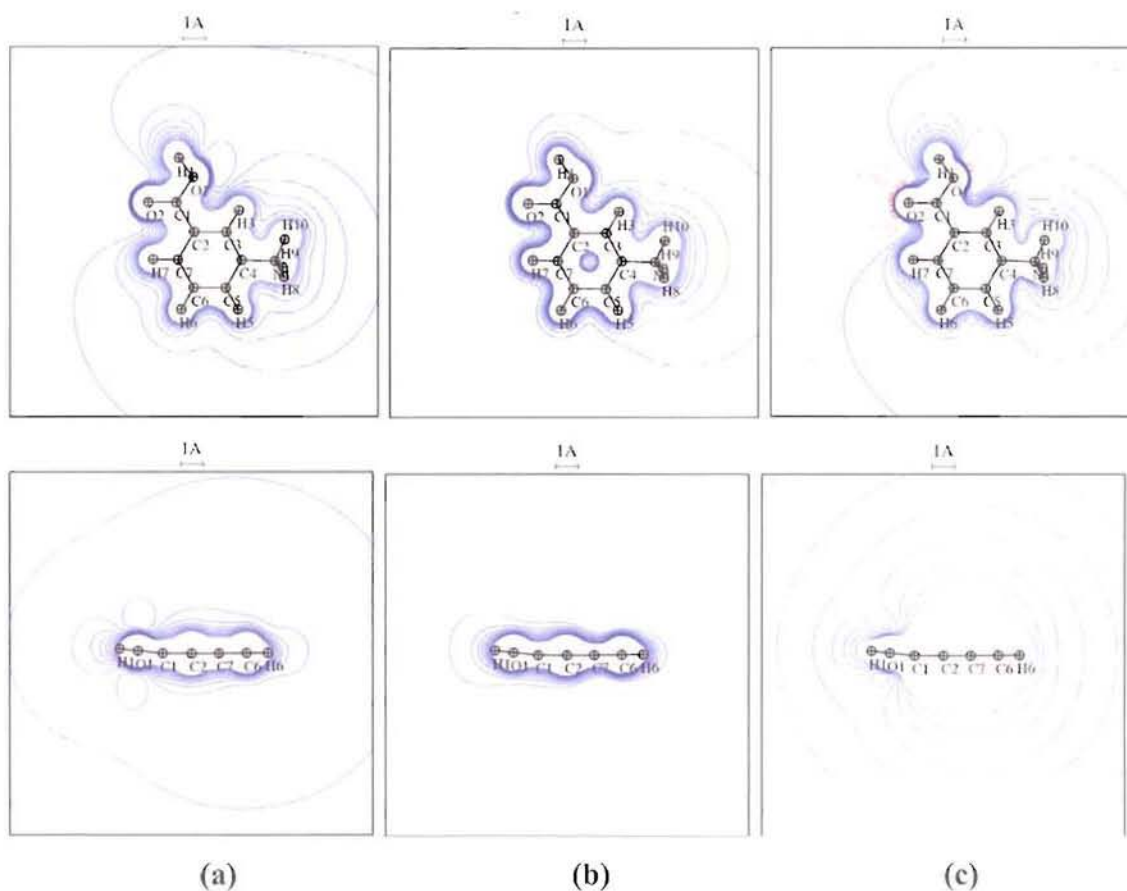


**Figure 18.** Potentiel électrostatique autour du cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$ .

(a) dans le plan (C3-C2-C7), (b) dans le plan perpendiculaire passant par C1, C2 et C5.

Contours  $\pm 0,05 e/\text{\AA}$ . (positif bleu, négatif rouge).

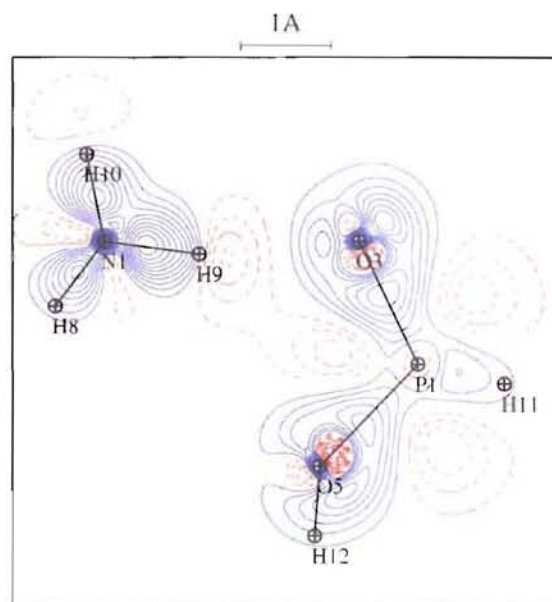
A titre de comparaison avec les résultats obtenus à partir de l'affinement Kappa et de l'analyse topologique de la densité électronique, nous observons là aussi que le potentiel positif autour du cation est plus large dans les cas de l'affinement multipolaire et de l'analyse topologique que celui de l'affinement Kappa. On remarque également que le potentiel négatif autour de l'atome d'oxygène O2 est plus important dans le cas de l'analyse topologique. Ceci est en accord avec le fait que la charge calculée à partir de l'analyse topologique pour cet atome (-1,028) est plus élevée que celles déterminées à partir des l'affinements multipolaire et Kappa (-0,24 et -0,182 e respectivement).



**Figure 19.** Représentation du potentiel électrostatique autour du cation  $NH_3C_6H_4COOH^+$  à partir de : (a) affinement multipolaire ; (b) affinement Kappa et (c) analyse topologique de la densité. Contours  $\pm 0,05$  e/Å. (positif bleu, négatif rouge).

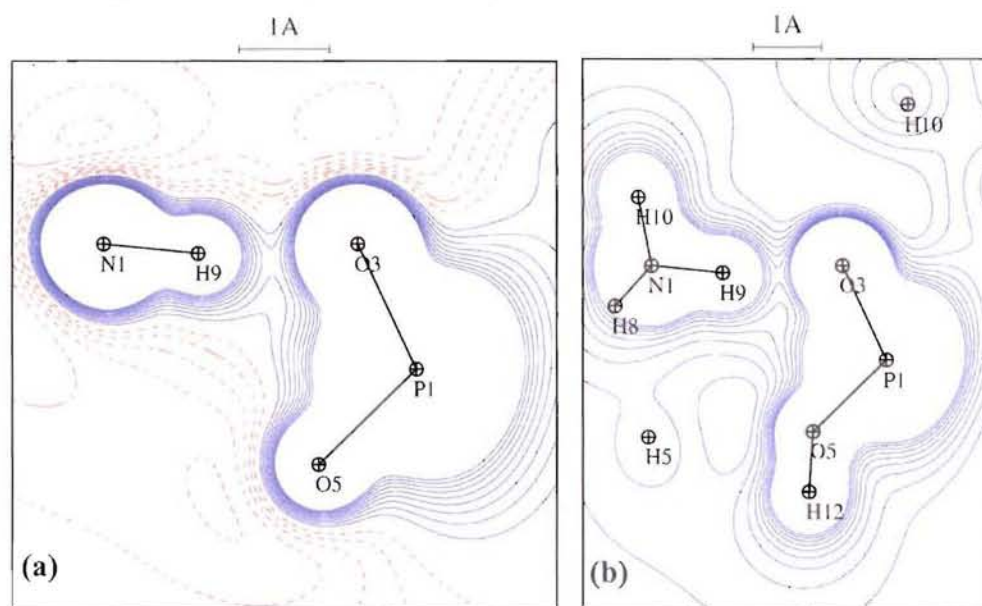
### VI- 3- Potentiel autour de la liaison hydrogène N1...O3.

Afin de voir l'effet de l'environnement cristallin sur les liaisons hydrogène, nous avons calculé a titre d'exemple le potentiel électrostatique auquel sont soumis les groupements ammonium et phosphite dans la liaison hydrogène la plus perturbée N1...O3 (Figure 20).



**Figure 20.** Carte de densité de déformation statique dans le plan de la liaison hydrogène (N1...O3). Contours  $\pm 0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . (positif bleu, négatif rouge).

Nous observons dans le cas des groupements isolés (**Figure 21-a**) une vallée de potentiel positif de  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}$  correspondant à une énergie de  $1,44 \text{ eV}$ , entourée de tous les cotés par un potentiel négatif. L'influence de l'environnement cristallin calculé sur un cluster de 4 molécules (**Figure 21-b**) se traduit d'une part par la neutralisation de tout le potentiel négatif, et d'autre part par l'augmentation du potentiel positif dans la liaison hydrogène N1...O3 ( $0,3 \text{ e}/\text{\AA}$ , donc d'énergie électrostatique de  $4,32 \text{ eV}$ )



**Figure 21.** Potentiel électrostatique autour de la liaison hydrogène (N1...O3) : (a) groupements isolés, (b) dans le cristal. Contours  $\pm 0,05 \text{ e}/\text{\AA}$ . (positif bleu, négatif rouge).

## VII- Conclusion.

Dans ce chapitre nous avons étudié la densité électronique de la phase basse température de m-CPAMP à partir de données rayons X synchrotron haute résolution. L'analyse multipolaire a permis de modéliser avec précision ( $R(F) = 0,015$   $R_w(F) = 0,02$ ) la densité électronique de valence dont les paramètres ont été utilisés pour l'analyse topologique et le calcul des propriétés électrostatiques.

L'analyse topologique de la densité électronique totale de m-CPAMP a mis en évidence le caractère purement covalent de toutes les liaisons intra atomique comme traduit par leurs Laplacien positifs aux points critiques liés à des densités électroniques importantes.

Nous avons étudié pour la première fois la nature et les propriétés topologiques de la liaison P—H. Cette dernière est caractérisée par une valeur négative du Laplacien au point critique et par une densité électronique comparable à celle des liaisons P—O, traduisant ainsi le caractère covalent de cette liaison. De plus, le calcul de la charge topologique révèle le caractère hydrure de l'atome d'hydrogène impliqué dans cette liaison.

Nous avons également analysé les caractéristiques topologiques des différentes liaisons hydrogène présentes dans ce composé. Cette analyse a montré que la densité électronique et son Laplacien au point critique croient avec la force de la liaison. De point de vue énergétique, l'interaction (O—H...O) la plus forte est celle entre deux groupements phosphite, cette interaction est à l'origine de la formation du dimère  $(H_4P_2O_6)^{2-}$ . Quant à l'interaction la plus faible (N—H...O), elle est observée entre deux cations organiques.

Le calcul du potentiel électrostatique créé par la molécule m-CPAMP nous a permis de mettre en évidence les régions électronégatives se trouvant autour de l'anion phosphite et les régions positives de part et d'autre du cation organique montrant ainsi le caractère hybride de cette molécule.

## **VI- Références bibliographie**

- [1] Dahaoui, S. Pichon-Pesme, V. Howard, J.A.K. & Lecomte, C. (1999). *J. Phys. Chem.* **103**, 6240-6250.
- [2] Dahaoui, S. Jelsch, C. Howard, J.A.K. & Lecomte, C. (1999). *Acta Cryst.*, 1999, B55, 226-230.
- [3] Kabsch, W. (1993). *J. Appl. Cryst.* **26**, 795-800.
- [4] Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst. A* **51**, 33-38.
- [5] DeTitta, G. T. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 75-79.
- [6] Coppens, P. (1970). *Thermal neutron diffraction*. T. M. Willis, Oxford University Press.
- [7] Coppens, P. Boehme, R. Price, P. F & Stevens, E. D. (1981). *Acta Cryst. A* **37**, 857-863.
- [8] Espinosa, E., Lecomte, C., Molins, E., Veintemillas, S., Cousson, A. & Paulus, W. (1996). *Acta Cryst. B* **52**, 519-534.
- [9] Pillet, S. (2001). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.
- [10] Guillot, B. (2002). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.
- [11] Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst. B* **51**, 816-823.
- [12] Guillot, B., Viry, L., Guillot, R., Lecomte, C. & Jelsch, C. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 214-223.
- [13] Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). *Acta Cryst. A* **34**, 909-921.
- [14] Moss, G. R. Souhassou, M. Blessing, R. H. Espinosa, E & Lecomte, C. (1995). *Acta Cryst. B* **51**, 650-660.
- [15] Aubert, E. Porcher, F. Souhassou, M. & Lecomte C. (2003). *Acta Cryst. B* **59**, 687-700.
- [16] Pichon-Pesme, V., Lecomte, C. & Lachekar, H. (1995). *J. Phys. Chem.* **99**, 6242-6250.
- [17] Pichon-Pesme, V., Jelsch, C., Guillot, B. & Lecomte, C. (2004). *Acta Cryst. A* **60**, 204-208.
- [18] Hirshfeld, F. L. (1976). *Acta Cryst. A* **32**, 239-244.
- [19] Benabicha, F. (2000). Thèse de l'Université Moulay Ismail, Meknes, Maroc.
- [20] Burgi, H.-B., Capelli, S., Goeta, A. E., Howard, J. A. K., Spackman, M. A. & Yufit, D. S. (2002). *Chem. Eur. J.* **8**, 3512-3521.
- [21] Pichon-Pesme, V. Lecomte, C. Wiest, R. & Bénard, M. (1992). *J. Amer. Chem. Soc. Prel. Comm.* **114**, 2713-2715
- [22] Souhassou, M.; Lecomte, C.; Ghermani, N. E.; Rohmer, M. M.; Wiest, R.; Bénard, M.; Blessing, R. H. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2371- 2382.

- [23] Dahaoui, S. Pichon-Pesme, V. Howard, J.A.K. & Lecomte, C. (1999). *J. Phys. Chem.* **103**, 6240-6250.
- [24] Souhassou, M. Espinosa, E. Lecomte, C & Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst. B* **51**, 661-668.
- [25] Boukhris, A. (1995). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.
- [26] Dahaoui, S. (1996). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.
- [27] Pérès, N. Boukhris, A. Souhassou, M. Gavaille, G & Lecomte, C. (1999). *Acta Cryst. A* **55**, 1038-1048.
- [28] Coppens, P. Guru Row, T. N. Leung, P. Stevens, E. D. Becker, P. J. Yang, Y. W. (1979). *Acta Cryst. A* **35**, 63-72.
- [29] Souhassou, M & Blessing, R. H. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 210-217.
- [30] Claiser, N. (2003). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.
- [31] Cremer, D. Kraka, E. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**(13); 3800-3810.
- [32] Espinosa, E. Molins, E. & Lecomte, C. (1998). *Chemical Physics Letters.* **285**, 170-173.
- [33] Espinosa, E. Souhassou, M. Lachekar, H. & Lecomte C. (1999). *Acta Cryst. B* **55**, 563-572.
- [34] Abramov, Y. (1997). *Acta Cryst. A* **53**, 264-272.
- [35] Ghermani, N.-E., Bouhmaida, N. & Lecomte, C. (1993). *Acta Cryst. A* **49**, 781-789.
- [36] Bouhmaida, N., Ghermani, N.-E., Lecomte, C. & Thalal, A. (1997). *Acta Cryst. A* **53**, 556-563.
- [37] Jelsch, C., Guillot, B., Lagoutte, A. & Lecomte, C. (2004). *J. Appl. Cryst.* **38**, 38-54.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration Franco-Algérienne entre le Laboratoire de Cristallographie et de Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM<sup>3</sup>B) (UMR-CNRS 7036) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'université Henri Poincaré, Nancy I et le Laboratoire de Chimie Moléculaire de contrôle de l'environnement et de Mesures Physico-chimique (LACMOM) de l'Université Mentouri de Constantine (Algérie). Le but de la thèse est de caractériser par diffraction X haute résolution (Structures précises, diagramme de phase, densité électronique) des matériaux hybrides construits sur une matrice inorganique ici des ions phosphite, phosphate qui accueille des molécules organiques à propriétés particulières pour réaliser des matériaux possédant la résistance mécanique, thermique... de la matrice inorganique et les propriétés des groupes organiques.

Nous avons tout d'abord présenté une revue bibliographique décrivant les matériaux hybrides à base de phosphate et de phosphite cités dans la littérature permettant de cadrer ce travail par rapport aux travaux publiés.

Dans la première partie du travail, nous avons présenté la synthèse de trois nouveaux composés hybrides à base d'acides aminés. Ces matériaux nouveaux ont été caractérisés par des analyses préliminaires en utilisant la spectrométrie de vibration IR et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN. Les structures cristallines de ces complexes hybrides ont été déterminées à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante. Nous avons montré que les trois composés cristallisent dans la même classe de symétrie (2/m) du système monoclinique. Ils présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

Nous avons présenté dans la deuxième partie de ce mémoire trois nouveaux composés hybrides à base de phosphate (ou phosphite). Ces composés sont constitués de la guanine ( $C_5H_5N_5O$ ) comme cation organique. Les trois structures cristallines sont très voisines et peuvent être décrites par un arrangement des couches cationiques formées par les matrices organiques Guaninium ( $C_5H_6N_5O$ )<sup>+</sup> en alternance avec des entités anioniques des groupements phosphite ( $H_2PO_3$ )<sup>-</sup> ou phosphate ( $H_2PO_4$ )<sup>-</sup>. La jonction des différentes entités est assurée par un réseau de liaisons hydrogène.

Nous avons montré, pour la première fois, par l'analyse fine des liaisons hydrogène l'interaction directe entre les anions  $(H_2PO_3)^-$  (ou  $(H_2PO_4)^-$ ) et le site N7 du cycle imidazole. L'origine de ces interactions pourrait être expliquée par l'existence de deux formes tautomériques (N7-H) et (N9-H) dans la base guanine. Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, nous envisageons d'effectuer des mesures de diffractions neutroniques en utilisant des anions deutéré.

L'analyse précise de la structure cristalline de m-CPAMP, par diffraction des rayons X en fonction de la température, a mis clairement en évidence une transition de phase isostructurale réversible et de premier ordre à 246(2) K avec une hystérésis de 3,6 K. Nous avons présenté dans un premier temps la variation des paramètres de maille lors de la variation de la température de 100 à 345 K. La transition a ensuite été caractérisée par analyse enthalpique différentielle (DSC). Cette dernière a aussi établi l'existence d'un changement de phase réversible, se produisant à 246 K lorsque la température croît, et à 249 K lorsque la température décroît, en parfait accord avec nos résultats cristallographiques. Nous avons montré, que le suivi des longueurs et angles de liaison en fonction de la température caractérise parfaitement la transition de phase par un décrochement à 246(2) K. Les interactions intermoléculaires sont aussi affectées par la transition de phase. La dilatation et la contraction de ces interactions sont liées aux changements des paramètres de maille. Nous avons aussi étudié l'effet de l'augmentation de la température sur les paramètres d'agitation thermique. Nous avons démontré, en analysant tout d'abord les coefficients d'agitation thermique isotrope, que la variation en fonction de la température de tous les atomes lourds est linéaire accompagnée d'un saut à la température critique de la transition. L'examen de l'évolution des éléments diagonaux  $U_{ii}$  du tenseur d'agitation thermique de tous les atomes lourds de m-CPAMP, révèle là aussi la transition de phase, caractérisée systématiquement par des cassures à  $T_c = 246(2)$  K. L'analyse du comportement vibrationnel de chaque atome a mis en évidence les atomes sensibles à la transition. Cette analyse a également mis en évidence la corrélation entre covalence des liaisons P—O, force des interactions par liaisons hydrogène et vibrations moléculaires.

L'analyse de la densité électronique de m-CPAMP à partir des données de diffraction des rayons X synchrotron à haute résolution montre que l'accumulation d'électrons dans les liaisons intra atomique est parfaitement décrite par le modèle multipolaire. Le caractère purement covalent de toutes les liaisons intra atomique est mis en évidence par leurs Laplacien positifs aux points critiques liés à des densités électroniques importantes. L'analyse topologique a permis de quantifier les propriétés électroniques de ce composé à partir des caractéristiques de la densité électronique aux points critiques de liaison et des charges et volumes intégrés sur les bassins atomiques. La répartition des charges atomiques calculées a montré le caractère hydrure de l'atome d'hydrogène non acide du groupement phosphite. Le calcul du potentiel électrostatique créé autour de l'anion et du cation confirme le caractère hybride de ce composé et l'effet de l'empilement cristallin sur les interactions intermoléculaires est particulièrement visible à partir du potentiel calculé sur un cluster de 4 molécules.

Dans la continuité de cette étude, nous envisageons d'effectuer d'autres mesures spectroscopiques par diffusion inélastique des neutrons, par spectroscopie IR et RAMAN en fonction de la température afin d'analyser précisément l'effet des vibrations atomiques.

Annexes

## Annexe 1 : Bibliographie des composés hybrides à base de phosphite.

Le tableau ci-dessous regroupe les trois types de famille des monophosphites organiques cités dans la littérature.

### 1)- Arrangement en "dimer"

Composé	Données cristallographiques	d (P-H) (Å)	d <sub>av</sub> (O-O) intra (Å)	d(O-O) inter (Å)	d P-P (Å)	Réf
2-Amino 5-nitropyridinium Mono- hydrogenphosphite	$C_5H_6N_3O_2^+, H_2PO_3^-$ a = 16,861(7) Å b = 11,539(3) Å c = 11,146(5) Å β = 125,08(3)° V = 1775(3) Å <sup>3</sup> Monoclinique C 2/c	1,29	2,496	2,563	4,1599	[28]
Anilinium hydrogenphosphite	$C_6H_8N^+, H_2PO_3^-$ a = 6,216(2) Å b = 14,219(6) Å c = 9,342(3) Å β = 90,91(3)° V = 825,6(5) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub> /a	1,29	2,503	2,550	4,195	[12]
3-ammonium propionic acid mono- hydrogenphosphite	$C_3H_8NO_2^+, H_2PO_3^-$ a = 11,667(2) Å b = 6,458(2) Å c = 10,612(2) Å β = 112,49 (2)° V = 738,8(2) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub> /c	1,326	2,4956	2,567	4,203	[5]
diphenyl- guanidinium di- hydrogenphosphite phosphorous-acid- water	$2 C_{13}H_{14}N_3^+, 2 H_2PO_3^-, H_3PO_3, H_2O$ a = 10,961(3) Å b = 12,204 (4) Å c = 14,128(4) Å α = 76,40(3)° β = 73,33(3)° γ = 64,50(4)° V = 1620,4(3) Å <sup>3</sup> triclinique P 1	1,328  1,323  1,361	2,506  2,502  2,5213	2,548  2,494 2,618	4,186  4,095	[13]

## 2)- Arrangement en Chaînes

Composé	Données cristallographiques	d (P-H) (Å)	d <sub>av</sub> (O-O) intra (Å)	d(O-O) inter (Å)	d P-P (Å)	Réf
Iso propyl ammonium mono-hydrogenphosphite	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 8,125 (9) Å b = 12,677 (10) Å c = 7,172 (9) Å V = 739(2) Å <sup>3</sup> Orthorhombique P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	1,40	2,5113	2,581	4,769	[6]
Glycinium phosphite	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 9,792 (1) Å b = 8,487 (1) Å c = 7,411 (2) Å β = 100,43(2)° V = 607,3(3) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub> /a	1,32	2,513	2,482 2,518	4,855 4,917	[4]
Glycylglycinium phosphite	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 10,003 (4) Å b = 4,924 (1) Å c = 9,343 (2) Å β = 90,88 (2)° V = 460,1(4) Å <sup>3</sup> Monoclinique, P 2 <sub>1</sub>	1,25	2,5186	2,649	4,511 4,924	[4]
2-butylammonium mono-hydrogenphosphite	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 9,579(6) Å b = 13,996(9) Å c = 6,137(5) Å β = 99,23(2)° V = 812,1(2) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub> /a	1,256	2,4986	2,514	4,872	[7]
n-methylglycinium mono-hydrogenphosphite	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 9,405(3) Å b = 13,285(5) Å c = 6,005(1) Å V = 750,3(3) Å <sup>3</sup> Orthorhombique P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	1,369	2,5113	2,565	4,743	[8]
Ethylene diammonium hydrogenphosphite	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , 2 H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 4,7007 (1) Å b = 16,2044 (7) Å c = 6,3696 (3) Å β = 102,072(2)° V = 474,5(3) Å <sup>3</sup> Monoclinique, P 2 <sub>1</sub> /c	1,277	2,514	2,544	4,701	[29]

2)- arrangement en chaînes

Composé	Données cristallographiques	d (P-H) (Å)	d <sub>av</sub> (O-O) intra (Å)	d(O-O) inter (Å)	d P-P (Å)	Ref
N,N'-diphenyl-guanidinium di-hydrogenphosphite	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup> ,H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 10,775(4) Å b = 10,775(4) Å c = 12,572(2) Å V = 1459,6(3) Å <sup>3</sup> Tetragonal P 4 <sub>3</sub>	1,257	2,4916	2,547	4,496	[14]
4-Aza-1-azoniabicyclo [2,2,2] octane di-hydrogenphosphite	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ,H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 6,6418(4) Å b = 9,9428(6) Å c = 14,0575(8) Å V = 928,33(10) Å <sup>3</sup> Orthorhombique P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	1,32	2,4966	2,528	4,7846	[15]
Triethanol-ammonium di-hydrogenphosphite	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ,H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 7,9280(7) Å b = 5,5192(5) Å c = 12,7940(11) Å β = 104,803(2)° V = 541,24(8) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub>	1,32	2,506	2,597	4,510	[16]
Guanidinium di-hydrogenphosphite	CH <sub>6</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup> ,H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 4,5268(3) Å b = 7,4711(5) Å c = 9,1856(6) Å β = 100,631(2)° V = 305,33(3) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub>	1,32	2,5113	2,5602	4,840	[17]
Hexamethylen-diammonium hydrogenphosphie	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ,2H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 4,9330(3) Å b = 8,9074(5) Å c = 14,8407(8) Å β = 94,751(1)° V = 649,86(6) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub> /n	1,27	2,5147	2,587	4,933	[30]

3)- monophosphate libre (non liés)

Composé	Données cristallographiques	d (P-H) (Å)	d <sub>av</sub> (O-O) intra (Å)	d(O-O) inter (Å)	d P-P (Å)	Réf
L- Histidinium phosphite	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 8,497 (7) Å b = 11,999 (10) Å c = 4,967 (3) Å β = 104,15 (6)° V = 491(1) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub>	1,28	2,514	-	-	[9]
2-Aminoanilinium phosphite	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 11,212 (8) Å b = 5,992 (5) Å c = 13,204 (14) Å β = 110,16 (3)° V = 832,7(13) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub> /c	1,142	2,466	-	-	[31]
Valinium hydrogenphosphite	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a = 16,3590(3) Å b = 6,2540(2) Å c = 19,4560(3) Å β = 109,238(1)° V = 1879,37(8) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub> /n	1,269 1,285	2,507 2,516	-	-	[32]
Bis(melaminium) hydrogenphosphic tetrahydrate	2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>6</sub> <sup>+</sup> , HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 4 H <sub>2</sub> O a = 6,7702(3) Å b = 21,4106(3) Å c = 12,3411(6) Å β = 98,108(10)° V = 1771,01(15) Å <sup>3</sup> Monoclinique P 2 <sub>1</sub> /n	1,32	2,5163	-	-	[33]



## Annexe 2 : Traitement de données.

Le logiciel XDS est constitué d'un ensemble de programmes pour le traitement des données de diffraction collectés par un détecteur plan utilisant la méthode de rotation d'un monocristal. Les 8 programmes (jobs) implémentés dans XDS sont :

- 1- XYCORR** : corrige les distorsions géométriques pour chaque pixel de détecteur.
- 2- INIT** : estimation du bruit de fond initial dans chaque pixel qui correspond à la somme du bruit de fond de détecteur et celui des rayons X.  
Le bruit de fond de détecteur est déterminé à partir d'une image sans rayons X (Darck) puis stocker dans le tableau BLANK.pck. Quand au bruit de fond des rayons X est obtenu à partir de plusieurs images de diffraction, il sera sauvegarder dans le tableau (BKGPIX.pck).  
Le bruit de fond initial est sauvegardé dans le tableau (BKGINIT.pck).
- 3- COLSPOT** : localise les spots de diffraction et sauvegarde leur centroïdes dans le fichier SPOT.XDS.
- 4- IDXREF** : utilise l'algorithme d'autoindexation pour indexer chaque pic de diffraction en h, k et l. Il affine aussi les paramètres de maille ainsi que les paramètres de diffraction (distance détecteur-cristal, origine de détecteur, direction de rotation etc...).
- 5- DEFPIX** : estimation des zones fiables de détecteur à partir du bruit de fond initial (BKGINIT.pck).
- 6- XPLAN** : calcul la stratégie optimale pour la collecte à partir des paramètres de maille et de la position du détecteur.
- 7- INTEGRATE** : calcul l'intensité pour chaque spot de diffraction en appliquant un masque autour de spot.
- 8- CORRECT** : Différentes corrections sont appliquées comme la correction de Lorentz, la polarisation du faisceau, l'absorption de l'air, etc.

Le traitement des données contient deux étapes bien distinctes: d'une part la détermination de la maille et du groupe d'espace qui caractérisent le réseau cristallin et d'autre part la mesure des intensités qui caractérisent le motif à l'intérieur du cristal. La mesure précise des intensités est donc nécessaire à une bonne résolution structurale.

## 1- Détermination de la maille et du groupe d'espace

Cette étape est effectuée avec l'algorithme d'autoindexation du programme XDS (IDXREF) [40]. Des pics correspondant aux taches de diffraction sont mesurés sur une ou plusieurs images. Une liste de vecteurs entre pics est ensuite écrite. Les pics correspondent à des noeuds du réseau réciproque dont la position dans le réseau est repérée par le vecteur  $\vec{V} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ . L'autoindexation va donc déterminer trois vecteurs non-coplanaires et de plus petit module  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  permettant de rendre compte de la liste de pics.

Le réseau direct est ensuite estimé. Les relations qui existent entre  $\vec{a}, \vec{b}$  et  $\vec{c}$  imposent un choix de groupe d'espace limité.

## 2- Indexation des données (IDXREF)

Les données sont indexées image par image en affinant un certain nombre de paramètres comme la distance cristal-détecteur, la position du centre du détecteur (origine), l'orientation du cristal (axe de rotation), les paramètres de maille etc. Les profils de diffraction prédits sont ajustés aux taches de diffraction observées. Chaque tache est alors indexée en h, k et l.

## 3- Intégration et correction des intensités (INTEGRATE)

Dans le même temps, l'intensité de la tache de diffraction est mesurée en appliquant un masque autour de la tache. La couronne interne délimite la surface à intégrer et la couronne externe permet d'estimer le bruit de fond à retrancher de l'intensité intégrée. Chaque tache est donc corrigée du bruit de fond et l'ajustement des masques pour les taches doit être optimal afin de maximiser le rapport signal/bruit.

## 4- Correction (CORRECT)

Différentes corrections sont également appliquées comme la correction cinématique de Lorentz tenant compte du passage différentiel des noeuds du réseau réciproque en position de diffraction: un noeud proche de l'axe de rotation sera en position de diffraction plus longtemps qu'un noeud éloigné. La polarisation du faisceau est également corrigée en fonction de la source. Absorption de l'air ...etc.

## 5- Mise à l'échelle et moyenne des réflexions équivalentes

L'ensemble des images intégrées sont mises à l'échelle afin de constituer un jeu de données complet. Chaque image diffère par la dose de rayons X reçue et par la baisse du pouvoir de diffraction du cristal. Le jeu de données mis à l'échelle est ensuite moyenné sur les réflexions équivalentes par symétrie ou collectées plusieurs fois. La qualité du jeu de données peut alors être estimée par les valeurs des facteurs d'accord statistiques entre les réflexions équivalentes. Les facteurs d'accord calculés par le logiciel SORTAV ont pour expression :

$$R_1 = \frac{\sum_H \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum_{i=1}^{N_{\text{equivalent}}} |I_i - \langle I \rangle|}{\sum_H \sum_i |I_i|}, \quad R_2 = \frac{\sum_H \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum_{i=1}^{N_{\text{equivalent}}} (I_i - \langle I \rangle)^2}{\sum_H \sum_i (I_i)^2} \text{ et}$$

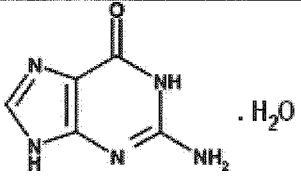
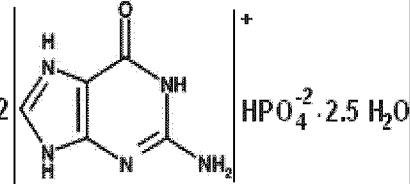
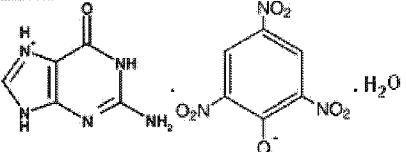
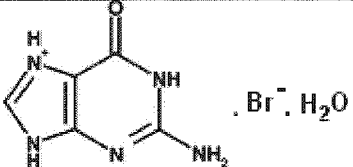
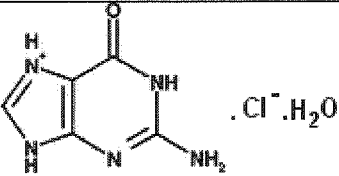
$$R_w = \frac{\sum_H \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum_{i=1}^{N_{\text{equivalent}}} w(I_i) \left( \frac{I_i - \langle I \rangle}{\sigma(I_i)} \right)^2}{\sum_H \sum_i w(I_i) \left( \frac{I_i}{\sigma(I_i)} \right)^2},$$

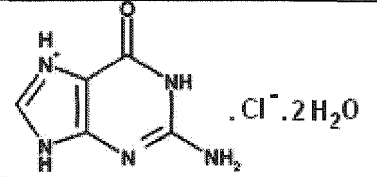
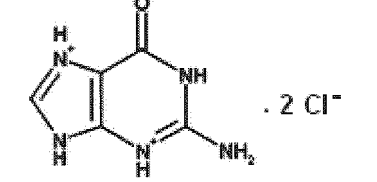
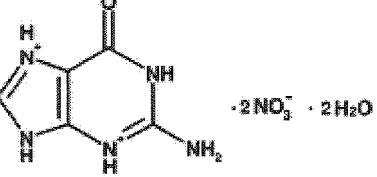
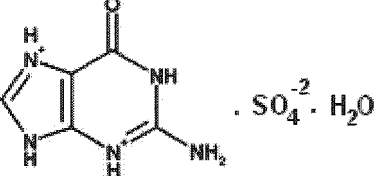
où  $w(I_i)$  représente la pondération ou le poids statistique associé à chaque réflexion  $i$ .

$$w(I_i) = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$$

### Annexe 3 : Bibliographie des composés hybrides à base de guanine.

Tableau. Les composés hybrides à base de guanine selon leurs degrés de protonation : non protoné, monoprotiné à N7 et diprotiné à N7 et N3.

Réf	Nom du composé et son code dans CSD	Formule chimique	Réseau de liaisons hydrogène	position d'anion	Commentaire
[23]	Guanine monohydrate <b>GUANMH10</b>		3D	/	Les cations guaninium sont liés entre eux par trois liaisons hydrogène : 1) Une faible centrosymétrique $R_2^2(8) N3...N9$ . 2) Une forte liaisons O6...N2. 3) Une forte liaisons N7...N1.
[27]	bis(Guaninium) hydrogen phosphate hydrate <b>DUKKOJ</b>		3D	N9	Deux liaisons par pont hydrogène assurent la connexion entre les cations guaninium : 1) Une faible centrosymétrique $R_2^2(8) N3...N2$ 2) Une forte centrosymétrique $R_2^2(10) O6...N7$ et forment ainsi des couches parallèles à la diagonale du plan (ab).
[26]	Guanine picrate monohydrate <b>GUNPIC10</b>		3D	N9	Les cations guaninium sont connectés ensemble via une faible liaison hydrogène centrosymétrique $R_2^2(8) N3...N2$ .
[29]	Guanine hydrobromide monohydrate <b>GUANBM</b>		3D	N9	Les cations guaninium sont liés entre eux par deux liaisons hydrogène : 1) Une faible centrosymétrique $R_2^2(8) N3...N2$ 2) Une forte centrosymétrique $R_2^2(10) O6...N7$ et forment des couches perpendiculaires.
[20] [21]	Guanine hydrochloride monohydrate <b>GUANCH01</b>		3D	N9	Deux liaisons par pont hydrogène assurent la connexion entre les cations guaninium : 1) Une faible centrosymétrique $R_2^2(8) N3...N2$ 2) Une forte centrosymétrique $R_2^2(10) O6...N7$ et forment des couches perpendiculaires.

[22]	Guanine hydrochloride dihydrate <b>GUANCD</b>	 $\cdot \text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3D	N1	Les cations guaninium sont connectés ensemble via une faible liaison hydrogène centrosymétrique $R_2^2(8) \text{N3} \dots \text{N2}$ .
[30]	Guanine dihydrochloride <b>GODYUT</b>	 $\cdot 2 \text{Cl}^-$	2D parallèle au plan (ac)	N3 et N9	Une seule forte liaison hydrogène O6...N9 est observée entre les cations guaninium.
[31]	Guaninium dinitrate dihydrate <b>HUMNEI</b>	 $\cdot 2\text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2D parallèle à la diagonale du plan (ac)	N9 et N3	Aucun contact n'est observé entre les cations guaninium
[32]	Guaninium sulfate monohydrate <b>HUSBEC</b>	 $\cdot \text{SO}_4^{-2} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 D	N9 et N3	Aucun contact n'est observé entre les cations guaninium

**Annexe 4 : Les interactions intermoléculaires dans les composés hybrides à base de guanine.**

**Tableau .Les liaisons hydrogène dans les composés hybrides à base de guanine**

Réf	Nom du compose et son code dans CSD	Anion-cations	O1W Accepteur	O1W Donneur	O2W Accepteur	O2W Donneur	Cations-cations
[23]	Guanine monohydrate <b>GUANMH10</b>	/	N2...O1W: 2,993	O1W...O6: 2,710	/	/	N9...N3: 3,032 N1...N7:2,692 N2...O6:2,729
[27]	bis(Guaninium) hydrogen phosphate hydrate <b>DUKKOJ</b>	N9A...O2:2,655 N9B...O4:2,652	N1...O1W: 2,737	O1W...O3: 2,706 O1W...O4: 2,777	Non impliqué dans les liaisons hydrogène.	Non impliqué dans les liaisons hydrogène.	N7A...O6A:2,692 N7B...O6B:2,729
[26]	Guanine picrate monohydrate <b>GUNPIC10</b>	N9...O7: 2,949	N7...O1W: 2,676	O1W...O6: 2,753 O1W...O4: 3,034	/	/	N2...N3: 3,016
[29]	Guanine hydrobromide monohydrate <b>GUANBM</b>	N9...Br: 3,286	N1...O1W: 2,764		/	/	N7...O6: 2,757 N3...N2: 3,062
[20] [21]	Guanine hydrochloride monohydrate <b>GUANCH01</b>	N9...Cl: 3,151	N1...O1W: 2,739	O1W...ClA: 3,183 O1W...ClB: 3,134	/	/	N7...O6: 2,738 N3...N2: 3,031
[22]	Guanine hydrochloride dihydrate <b>GUANCD</b>	N1...Cl: 3,140	N7...O1W: 2,656	O1W...ClA: 3,191 O1W...ClB: 3,129	N9...O2W: 2,702	O2W...Cl: 3.152 O2W...O6: 2.763	N2...N3: 3,045
[30]	Guanine dihydrochloride  <b>GODYUT</b>	N1...Cl1: 3,050 N2...Cl1: 3,072 N7...Cl2: 3,082 N9...Cl2: 3,137 N2...Cl2: 3,201 N3...Cl1: 3,207	/	/	/	/	N9...O6 : 2,797
[31]	Guaninium dinitrate dihydrate <b>HUMNEI</b>	N3...O9: 2,737 N9...O3: 2,741 N9...O1: 2,966	N7...O1W: 2,566	O1W...O3: 2,756 O1W...O2W: 2,643	O1w..O2w: 2,643	O2W...O1: 2,853 O2W...O9: 2,989 O2W...O6: 3,032	/
[32]	Guaninium sulfate monohydrate <b>HUSBEC</b>	N9...O1: 2,653 N3...O3: 2,601	N7...O1W: 2,637	O1W...O2: 2,838 O1W...O6: 2,793	/	/	/

**Annexe 5 : Les résultats des expériences de diffraction de neutrons et de rayons X à 100 K et 293 K.**

**Tableau 4.** Distances (Å) entre la position du centroïds du nuage électronique et la position du noyau dans m-CPAMP à 100 K.

Atome	(Neutrons X)			(Rayons X)			Distance (Å)
	X1	Y1	Z1	X2	Y2	Z2	
P1	0,0890(3)	0,1483(2)	0,0037(5)	0,0890(2)	0,1486(2)	0,0044(2)	0,0054(5)
O3	0,2000(2)	0,1834(2)	-0,0528(5)	0,1999(1)	0,1830(1)	-0,0523(1)	0,0063(5)
O4	0,0956(3)	0,0739(2)	0,1944(5)	0,0955(2)	0,0738(1)	0,1939(1)	0,0034(6)
O5	0,0149(3)	0,0995(2)	-0,2006(5)	0,0156(2)	0,0995(3)	-0,2005(5)	0,0094(1)
N1	0,2502(1)	0,4071(1)	0,0713(3)	0,2502(1)	0,4073(1)	0,0722(1)	0,0063(3)
O1	0,6062(3)	0,6155(2)	0,3583(5)	0,6064(3)	0,6154(1)	0,3579(1)	0,0042(5)
O2	0,5504(3)	0,7863(2)	0,3886(5)	0,5514(2)	0,7869(3)	0,3900(1)	0,0166(5)
C1	0,5302(2)	0,6921(2)	0,3439(4)	0,5300(1)	0,6922(1)	0,3439(1)	0,0028(4)
C2	0,4126(2)	0,6546(2)	0,2698(4)	0,4126(1)	0,6546(3)	0,2707(6)	0,0057(4)
C3	0,3893(2)	0,5477(2)	0,2052(4)	0,3891(1)	0,5479(1)	0,2050(8)	0,0035(6)
C4	0,2778(2)	0,5180(2)	0,1376(4)	0,2778(2)	0,5185(1)	0,1383(4)	0,0076(2)
C5	0,1900(2)	0,5910(2)	0,1391(4)	0,1902(1)	0,5912(1)	0,1385(2)	0,0053(4)
C6	0,2142(2)	0,6969(2)	0,2053(4)	0,2146(1)	0,6967(4)	0,2050(2)	0,0061(2)
C7	0,3257(2)	0,7284(2)	0,2698(4)	0,3257(3)	0,7290(1)	0,2689(3)	0,0088(2)
H1	0,6830(5)	0,6455(5)	0,4252(9)	0,6763(1)	0,6396(1)	0,4150(3)	0,1199(9)
H3	0,4556(5)	0,4893(4)	0,2061(1)	0,4482(1)	0,4954(1)	0,1996(3)	0,1197(5)
H5	0,1046(5)	0,5655(5)	0,0887(1)	0,1144(1)	0,5683(1)	0,0883(3)	0,1237(6)
H6	0,1463(6)	0,7541(5)	0,2073(1)	0,1562(1)	0,7445(1)	0,2073(3)	0,1694(7)
H7	0,3466(5)	0,8115(4)	0,3167(10)	0,3430(1)	0,8001(1)	0,3134(2)	0,1493(9)
H8	0,1910(5)	0,4059(4)	-0,0738(9)	0,1995(2)	0,4057(2)	-0,0476(3)	0,1804(9)
H9	0,3200(5)	0,3628(5)	0,0530(10)	0,3077(2)	0,3711(2)	0,0580(3)	0,1891(6)
H10	0,2167(5)	0,3658(4)	0,1933(10)	0,2214(1)	0,3737(1)	0,1710(3)	0,1893(9)
H11	0,0319(6)	0,2423(5)	0,0438(1)	0,0348(2)	0,2347(2)	0,0454(3)	0,0996(7)
H12	-0,0289(5)	0,0303(5)	-0,1872(10)	-0,0269(1)	0,0331(1)	-0,1878(3)	0,0429(9)

**Tableau 5.** Distances (Å) entre la position du centroïds du nuage électronique et la position du noyau dans m-CPAMP à 293 K.

Atome	X1	(Neutrons)		(Rayons X)			Distance (Å)
		Y1	Z1	X2	Y2	Z2	
P1	0,1051(2)	0,1354(3)	-0,0183(5)	0,1044(5)	0,1353(1)	-0,0175(2)	0,0106(3)
O3	0,2098(2)	0,1672(3)	-0,0517(5)	0,2096(4)	0,1677(2)	-0,0516(7)	0,0063(6)
O4	0,1036(2)	0,0684(3)	0,1764(5)	0,1035(1)	0,0690(1)	0,1756(1)	0,0084(6)
O5	0,0430(3)	0,0690(4)	-0,2155(5)	0,0437(1)	0,0688(1)	-0,2168(1)	0,0134(7)
N1	0,2432(2)	0,4243(2)	0,0661(3)	0,2430(1)	0,4238(1)	0,0673(2)	0,0111(3)
O1	0,5985(3)	0,6112(3)	0,3560(5)	0,5982(1)	0,6109(1)	0,3542(1)	0,0124(6)
O2	0,5672(2)	0,7997(3)	0,3683(6)	0,5676(1)	0,8006(1)	0,3681(1)	0,0118(7)
C1	0,5357(2)	0,7017(2)	0,3235(4)	0,5362(1)	0,7022(5)	0,3236(2)	0,0079(2)
C2	0,4220(2)	0,6772(2)	0,2339(4)	0,4215(3)	0,6770(3)	0,2333(2)	0,0070(1)
C3	0,3868(2)	0,5633(2)	0,1916(4)	0,3870(1)	0,5639(1)	0,1909(2)	0,0095(4)
C4	0,2794(2)	0,5426(2)	0,1127(4)	0,2798(1)	0,5433(1)	0,1123(1)	0,0095(5)
C5	0,2064(2)	0,6325(2)	0,0755(4)	0,2067(1)	0,6333(1)	0,0767(2)	0,0126(4)
C6	0,2420(2)	0,7461(2)	0,1172(4)	0,2426(1)	0,7459(1)	0,1175(2)	0,0083(4)
C7	0,3496(2)	0,7686(2)	0,1949(4)	0,3492(1)	0,7684(1)	0,1949(2)	0,0055(4)
H1	0,6736(4)	0,6348(4)	0,4266(8)	0,6609(2)	0,6387(2)	0,3952(3)	0,2356(9)
H3	0,4439(4)	0,4916(5)	0,2209(9)	0,4417(1)	0,5039(1)	0,2246(2)	0,1489(9)
H5	0,1222(4)	0,6146(5)	0,0165(9)	0,1278(1)	0,6071(2)	0,0082(2)	0,1328(9)
H6	0,1852(4)	0,8188(5)	0,0880(10)	0,1955(1)	0,8086(1)	0,1038(2)	0,1891(9)
H7	0,3780(4)	0,8577(4)	0,2271(10)	0,3723(1)	0,8526(2)	0,2107(2)	0,1288(9)
H8	0,1869(4)	0,4181(4)	-0,0750(8)	0,1949(1)	0,4182(1)	-0,0599(3)	0,1247(9)
H9	0,3047(4)	0,3687(5)	0,0654(9)	0,3012(2)	0,3710(2)	0,0793(3)	0,1170(9)
H10	0,2121(5)	0,3913(5)	0,1872(9)	0,2138(2)	0,3977(2)	0,1806(3)	0,0921(9)
H11	0,0466(5)	0,2366(6)	-0,0158(10)	0,0527(1)	0,2268(1)	-0,0168(2)	0,1396(9)
H12	-0,0131(5)	0,0136(6)	-0,1981(8)	0,0014(2)	0,0163(2)	-0,1959(4)	0,1878(9)



**Tableau 6.** Les paramètres d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2 \times 10^5$ ) de m-CPAMP des expériences de diffraction de neutrons et de rayons X à 100 K.

	<b>At</b>	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U23</b>	<b>U13</b>	<b>U12</b>
N	P1	1000(1)	1200(1)	1300(1)	-160(9)	-130(9)	150(9)
X	P1	980(1)	1080(1)	1090(1)	-140(7)	5(9)	-122(7)
N	O3	1300(1)	1180(9)	1700(1)	-250(8)	11(90)	39(8)
X	O3	1000(3)	1480(3)	1560(3)	0(3)	10(2)	-150(2)
N	O4	2100(1)	1900(1)	1300(1)	-500(1)	-320(1)	320(8)
X	O4	1980(4)	1740(3)	1160(3)	220(3)	-200(3)	-770(3)
N	O5	1900(1)	1900(1)	1300(1)	-520(1)	-400(9)	390(9)
X	O5	1940(4)	1800(4)	1290(3)	220(3)	-360(3)	-800(3)
N	N1	1370(7)	1010(6)	1740(8)	-140(6)	-90(6)	36(54)
X	N1	1110(4)	1040(3)	1290(4)	-60(3)	10(3)	-80(3)
N	O1	1200(1)	1150(10)	2600(1)	-55(8)	-15(5)	130(9)
X	O1	1090(3)	1420(3)	2250(4)	-90(3)	-210(3)	70(3)
N	O2	1700(1)	1300(1)	2100(1)	-90(9)	83(9)	-11(8)
X	O2	1330(3)	1360(3)	2000(4)	-290(3)	210(3)	-240(3)
N	C1	1290(1)	990(8)	2000(1)	-160(8)	-56(7)	-170(8)
X	C1	1150(4)	1300(4)	1100(4)	20(3)	110(3)	-80(3)
N	C2	1300(1)	1260(9)	1900(1)	-68(7)	11(8)	-160(8)
X	C2	1040(4)	1150(4)	1150(4)	-10(3)	50(3)	-120(3)
N	C3	1130(9)	1120(9)	1600(1)	-2(7)	-11(7)	53(7)
X	C3	1050(4)	1150(4)	1240(4)	30(3)	70(3)	40(3)
N	C4	1030(9)	950(8)	1500(1)	-200(7)	-60(7)	-170(7)
X	C4	1120(4)	1020(4)	1070(4)	-20(3)	70(3)	-100(3)
N	C5	1160(9)	1470(9)	1800(1)	-79(8)	-65(8)	-78(8)
X	C5	1090(4)	1330(4)	1450(4)	-60(3)	80(3)	50(3)
N	C6	1600(1)	1370(9)	1800(1)	280(8)	120(8)	-230(8)
X	C6	1100(4)	1420(4)	1580(4)	-170(3)	80(3)	200(3)
N	C7	1350(1)	1270(9)	1700(1)	48(8)	-120(8)	-68(7)
X	C7	1300(4)	1240(4)	1310(4)	-140(3)	90(3)	20(3)

**Tableau 7.** Les paramètres d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2 \times 10^5$ ) de m-CPAMP des expériences de diffraction de neutrons et de rayons X à 293 K.

	At	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N	P1	2900(1)	4200(2)	4200(2)	-400(1)	400(1)	140(2)
X	P1	2720(2)	4160(2)	3600(2)	280(1)	350(1)	-480(1)
N	O3	3000(1)	5600(2)	5300(2)	-600(1)	700(1)	300(2)
X	O3	2740(5)	5410(6)	5190(7)	410(5)	490(4)	-650(4)
N	O4	5500(2)	6600(2)	3300(2)	-2800(2)	-500(1)	600(2)
X	O4	5210(6)	6940(8)	3170(5)	400(5)	-180(4)	-2810(5)
N	O5	6200(2)	9800(3)	3300(2)	-4100(2)	400(1)	200(2)
X	O5	6190(8)	9050(10)	3340(6)	260(5)	160(5)	-4150(7)
N	N1	3190(9)	4100(1)	4000(1)	-230(9)	350(9)	220(9)
X	N1	2990(6)	3910(6)	3490(7)	-30(5)	190(5)	-360(5)
N	O1	3700(2)	3900(2)	6600(2)	300(1)	-600(2)	200(1)
X	O1	3150(5)	3760(6)	6560(7)	-30(5)	-390(5)	220(4)
N	O2	3700(2)	4100(2)	8300(2)	-600(1)	200(2)	-800(2)
X	O2	3670(6)	3650(6)	7500(8)	-640(5)	460(5)	-430(4)
N	C1	3200(1)	3400(1)	4300(2)	-300(1)	620(1)	10(1)
X	C1	3330(7)	3460(7)	3470(7)	0(5)	670(5)	-180(5)
N	C2	3000(1)	3400(1)	3600(1)	190(10)	320(1)	-180(1)
X	C2	3040(6)	3490(6)	2950(6)	120(5)	540(5)	150(5)
N	C3	3000(1)	3600(1)	4100(1)	300(1)	130(1)	100(1)
X	C3	2960(6)	3340(7)	3350(7)	200(5)	310(5)	210(5)
N	C4	2600(1)	3900(1)	3600(1)	-73(9)	180(1)	-150(1)
X	C4	2960(6)	3680(7)	2880(6)	100(5)	400(5)	40(5)
N	C5	2900(1)	4800(2)	4400(2)	400(1)	300(1)	80(1)
X	C5	2880(6)	4690(8)	3820(7)	-150(6)	450(5)	390(5)
N	C6	3600(1)	4200(1)	4800(2)	1400(1)	300(1)	-300(1)
X	C6	3830(7)	4230(7)	3940(7)	-250(6)	570(6)	1230(6)
N	C7	3900(1)	3200(1)	3900(2)	400(1)	400(1)	-400(1)
X	C7	4160(7)	3520(7)	3340(7)	-340(5)	670(5)	470(6)

**Tableau 11.** Différences (Å) entre les longueurs de liaisons obtenus à partir des expériences de diffractions de neutrons et de rayons X à 100 K.

Atome1	Atome2	Dist(N)	Dist(X)	Diff  (Å)
P1	O3	1,518(5)	1,5157(7)	0,002(5)
P1	O4	1,521(5)	1,5166(8)	0,004(6)
P1	O5	1,571(7)	1,5710(8)	0,000(4)
P1	H11	1,404(1)	1,31(2)	0,094(2)
O5	H12	1,022(9)	0,98(2)	0,042(9)
N1	C4	1,464(4)	1,467(1)	0,003(4)
N1	H8	1,068(8)	0,89(2)	0,178(8)
N1	H9	1,035(8)	0,85(2)	0,185(8)
N1	H10	1,071(8)	0,88(2)	0,191(8)
O1	C1	1,318(5)	1,324(1)	0,006(5)
O1	H1	1,025(9)	0,91(2)	0,115(9)
O2	C1	1,219(5)	1,230(1)	0,011(5)
C1	C2	1,496(5)	1,495(1)	0,001(5)
C2	C3	1,406(5)	1,405(1)	0,001(5)
C2	C7	1,398(5)	1,400(1)	0,002(5)
C3	C4	1,396(5)	1,391(1)	0,005(5)
C3	H3	1,083(8)	0,97(2)	0,113(8)
C4	C5	1,401(4)	1,396(1)	0,005(4)
C5	C6	1,397(5)	1,394(1)	0,003(5)
C5	H5	1,078(9)	0,96(2)	0,118(9)
C6	C7	1,401(5)	1,398(1)	0,003(5)
C6	H6	1,090(9)	0,93(2)	0,160(9)
C7	H7	1,092(8)	0,94(2)	0,152(8)

**Tableau 12.** Différences (Å) entre les longueurs de liaisons obtenus à partir des expériences de diffractions de neutrons et de rayons X à 293 K.

<b>Atome1</b>	<b>Atome2</b>	<b>Dist(N)</b>	<b>Dist(X)</b>	<b> Diff  (Å)</b>
P1	O3	1,484(4)	1,493(1)	0,009(4)
P1	O4	1,510(5)	1,495(1)	0,015(5)
P1	O5	1,554(7)	1,559(1)	0,005(7)
P1	H11	1,397(9)	1,25(2)	0,147(9)
O5	H12	1,000(1)	0,85(3)	0,150(3)
N1	C4	1,452(4)	1,466(2)	0,014(4)
N1	H8	1,035(8)	0,92(2)	0,115(8)
N1	H9	1,028(8)	0,96(2)	0,068(8)
N1	H10	1,059(8)	0,97(2)	0,089(8)
O1	C1	1,311(6)	1,313(2)	0,002(6)
O1	H1	1,009(9)	0,85(2)	0,159(9)
O2	C1	1,213(5)	1,217(2)	0,004(5)
C1	C2	1,477(4)	1,491(2)	0,014(3)
C2	C3	1,397(5)	1,386(2)	0,011(5)
C2	C7	1,395(5)	1,394(2)	0,001(5)
C3	C4	1,384(4)	1,382(2)	0,002(4)
C3	H3	1,097(9)	0,98(2)	0,117(9)
C4	C5	1,387(5)	1,389(2)	0,002(5)
C5	C6	1,395(5)	1,384(2)	0,011(5)
C5	H5	1,087(8)	1,06(2)	0,027(8)
C6	C7	1,390(4)	1,378(2)	0,012(3)
C6	H6	1,103(9)	0,94(2)	0,163(9)
C7	H7	1,096(8)	1,02(2)	0,076(8)

**Tableau 13.** Différences (°) entre les angles de liaisons obtenus à partir des expériences de diffractions de neutrons et de rayons X à 100 K.

At1	At2	At3	Angle(N)	Angle(X)	diff  (°)
O3	P1	O4	116,2(8)	116,08(4)	0,12(6)
O3	P1	O5	108,5(7)	107,94(4)	0,56(6)
O4	P1	O5	111,8(8)	111,67(4)	0,13(6)
O3	P1	H11	107(1)	108,3(7)	1,3(4)
O4	P1	H11	109(1)	107,6(7)	1,4(4)
O5	P1	H11	104(1)	104,6(7)	0,6(4)
P1	O5	H12	119(1)	119(1)	0(1)
C4	N1	H8	110,4(9)	111(1)	0,6(5)
C4	N1	H9	113(1)	112(1)	1(1)
C4	N1	H10	110(1)	110(1)	0(1)
H8	N1	H9	110(1)	110(2)	0(2)
H8	N1	H10	110(2)	107(2)	3(2)
H10	N1	H9	105(2)	105(2)	0(2)
C1	O1	H1	110(1)	112(1)	2(1)
O1	C1	O2	124,5(9)	123,87(9)	0,63(9)
O1	C1	C2	114,5(7)	114,53(8)	0,03(8)
O2	C1	C2	120,9(8)	121,60(9)	0,70(8)
C1	C2	C3	121,2(7)	121,37(8)	0,17(8)
C1	C2	C7	118,3(8)	118,14(8)	0,16(8)
C7	C2	C3	120,5(8)	120,49(9)	0,01(9)
C2	C3	C4	118,4(7)	118,29(9)	0,11(8)
H3	C3	C2	121(1)	122(1)	1(1)
H3	C3	C4	120(1)	120(1)	0(1)
N1	C4	C3	119,9(7)	119,74(8)	0,16(8)
N1	C4	C5	118,4(7)	118,30(8)	0,1(8)
C3	C4	C5	121,6(8)	121,93(9)	0,33(8)
C4	C5	C6	119,5(8)	119,22(9)	0,27(8)
H5	C5	C4	120(1)	120(1)	0(1)
H5	C5	C6	120(1)	121(1)	1(1)
C7	C6	C5	119,5(7)	120,05(9)	0,6(8)
H6	C6	C5	120(1)	119(1)	1(1)
H6	C6	C7	120(1)	121(1)	0,1(1)
C6	C7	C2	120,5(8)	120,00(9)	0,5(8)
H7	C7	C2	119(1)	119,3(9)	0,3(5)
H7	C7	C6	121(1)	120,6(9)	0,4(5)

**Tableau 14.** Différences (°) entre les angles de liaisons obtenus à partir des expériences de diffractions de neutrons et de rayons X à 100 K.

At1	At2	At3	Angle(N)	Angle(X)	diff  (°)
O3	P1	O4	117,8(1)	117,80(6)	0(1)
O3	P1	O5	107,3(8)	106,45(7)	0,85(7)
O4	P1	O5	110,6(8)	111,21(6)	0,61(7)
O3	P1	H11	109(1)	107,8(7)	1,2(4)
O4	P1	H11	107(1)	107,8(7)	0,8(4)
O5	P1	H11	105(1)	105,1(7)	0,1(4)
P1	O5	H12	117(2)	115(2)	2(2)
C4	N1	H8	112,0(9)	111(1)	1(1)
C4	N1	H9	112(1)	112(1)	0(1)
C4	N1	H10	110(1)	108(1)	2(1)
H8	N1	H9	109(1)	112(2)	3(2)
H8	N1	H10	110(1)	112(2)	2(2)
H9	N1	H10	103(2)	101(2)	2(2)
C1	O1	H1	111(1)	104(1)	7(1)
O1	C1	O2	123,0(9)	123,7(1)	0,7(5)
O1	C1	C2	115,7(7)	114,9(1)	0,8(4)
O2	C1	C2	121,3(8)	121,4(1)	0,1(4)
C1	C2	C3	120,4(7)	120,4(1)	0(1)
C1	C2	C7	119,5(7)	119,2(1)	0,3(4)
C3	C2	C7	120,1(7)	120,3(1)	0,2(4)
C2	C3	C4	119,2(6)	118,9(1)	0,3(3)
H3	C3	C2	120,(1)	116,1(9)	3,9(5)
H3	C3	C4	121(1)	124,9(9)	3,9(5)
C3	C4	C5	121,4(7)	121,3(1)	0,1(4)
C3	C4	N1	119,0(6)	119,1(1)	0,1(3)
C5	C4	N1	119,6(7)	119,6(1)	0(1)
C4	C5	C6	119,3(8)	119,0(1)	0,3(1)
H5	C5	C4	120(1)	114(1)	6(1)
H5	C5	C6	120(1)	127(1)	7(1)
C5	C6	C7	120,1(7)	121(1)	0,9(4)
H6	C6	C5	120(1)	121,6(9)	1,6(5)
H6	C6	C7	119(1)	117,6(9)	1,4(5)
C2	C7	C6	112,0(7)	119,8(1)	0,2(4)
H7	C7	C2	120(1)	122(1)	2(1)
H7	C7	C6	120(1)	118(1)	2(1)

## Annexe 6 : Evolution de la structure en fonction de la température.

**Tableau.** Données cristallographiques et conditions de mesures et d'affinement des expériences de diffraction des rayons X du m-CPAMP de 100 à 345 K.

Température (K)	<b>100(2)</b>	<b>130(2)</b>	<b>170(2)</b>	<b>210(2)</b>	<b>235(2)</b>
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P
Masse molaire (g)	219,13	219,13	219,13	219,13	219,13
Radiation/ longueur d'onde (Å)	Kα Mo/ 0,73071	Kα Mo/ 0,73071	Kα Mo/ 0,73071	Kα Mo/ 0,73071	Kα Mo/ 0,73071
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)
Paramètres de maille (Å, °)	a = 12,1405(7) b = 12,4273(9) c = 6,3851(4) β = 100,122(5)	a = 12,1342(7) b = 12,3851(6) c = 6,3821(4) β = 100,299(5)	a = 12,1740(7) b = 12,3719(6) c = 6,3995(4) β = 100,535(5)	a = 12,2065(7) b = 12,3367(7) c = 6,4102(4) β = 104,798(5)	a = 12,2487(9) b = 12,3265(8) c = 6,4290(5) β = 100,981(6)
Volume (Å <sup>3</sup> )	948,35(11)	943,67(11)	947,62(9)	948,21(110)	952,90(12)
Z	4	4	4	4	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,29	0,288	0,287	0,286	0,285
Dimensions (mm <sup>3</sup> )	0,4 x 0,4 x 0,2	0,4 x 0,4 x 0,2	0,4 x 0,4 x 0,2	0,4 x 0,4 x 0,2	0,4 x 0,4 x 0,2
(sinθ /λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,7035	0,7035	0,7035	0,7035	0,7035
Indices de Miller	h = -17 → 16 k = 0 → 17 l = 0 → 8	h = -17 → 17 k = -17 → 17 l = -8 → 8	h = -17 → 17 k = -117 → 17 l = -8 → 9	h = -17 → 17 k = -17 → 17 l = -9 → 8	h = -17 → 17 k = -17 → 17 l = -9 → 8
Réflexions mesurées	78938	23422	23509	23560	23700
Réflexions [I ≥ 2σ(I)] / R(int)	2751/0,032	2424/0,030	2382/0,031	2346/0,032	2311/0,033
Complétude (sinθ /λ) <sub>max</sub> ]	100 %	99,8 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %
Correction d'absorption	ABSORB [3]	ABSORB [3]	ABSORB [3]	ABSORB [3]	ABSORB [3]
T <sub>max</sub> , T <sub>min</sub>	0,938; 0,908	0,938-0,908	0,942; 0,890	0,935-0,887	0,940-0,889
Affinement	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )
Réflexions/restreints /paramètres	2751 /0/ 167	2424/ 0 / 167	2382 /0/ 167	2346/ 0 / 167	2311/ 0 / 167
Goodness of Fit GOF (F <sup>2</sup> )	1,080	1,057	1,039	1,075	1,096
Facteur d'accord [I > 2σ(I)] R1/wR2	0,035/ 0,090	0,033/ 0,093	0,035/ 0,099	0,036/ 0,106	0,038/ 0,113

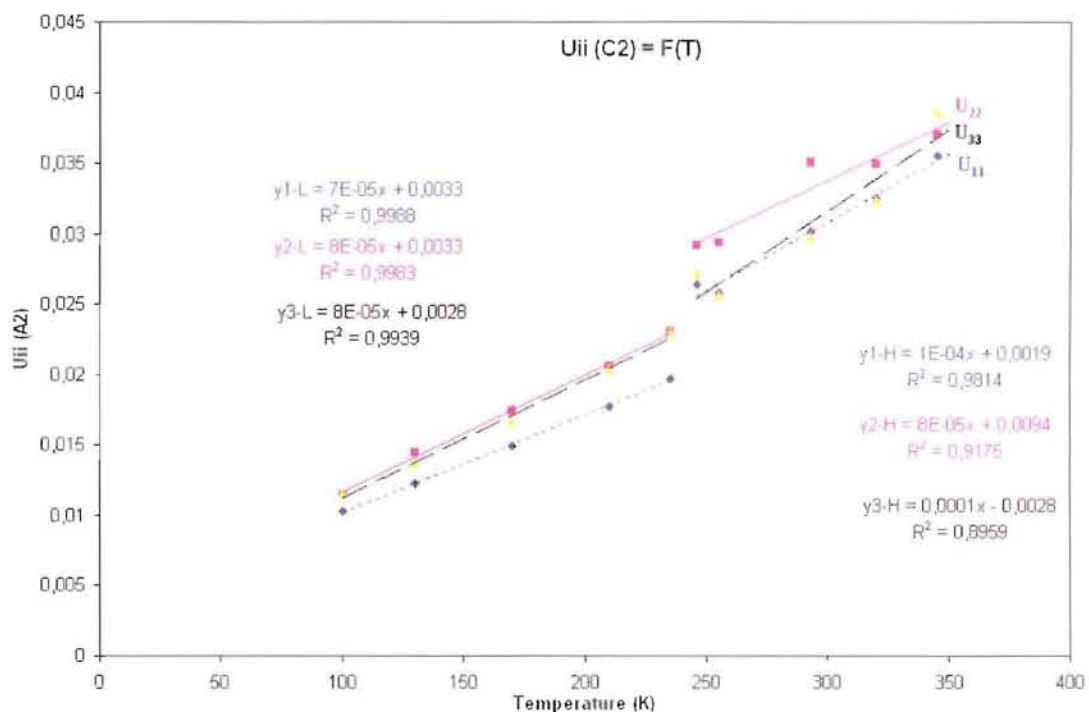
...Suite du Tableau

Température (K)	<b>255(2)</b>	<b>293(2)</b>	<b>320(2)</b>	<b>345(2)</b>
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P
Masse molaire (g)	219,13	219,13	219,13	219,13
Radiation/ longueur d'onde (Å)	Kα Mo/ 0,73071	Kα Mo/ 0,73071	Kα Mo/ 0,73071	Kα Mo/ 0,73071
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)	P2 <sub>1</sub> /c (No 14)
Paramètres de maille (Å, °)	a = 13,012(1) b = 11,564(1) c = 6,612(7) β = 104,433(9)	a = 13,036(3) b = 11,538(2) c = 6,637(1) β = 104,73(3)	a = 13,036(8) b = 11,520(7) c = 6,644(5) β = 104,826(6)	a = 13,022(1) b = 11,501(8) c = 6,649(5) β = 104,614(7)
Volume (Å <sup>3</sup> )	963,57(18)	965,4(3)	964,69(11)	963,59(13)
Z	4	4	4	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,282	0,280	0,281	0,282
Dimensions (mm <sup>3</sup> )	0,4 x 0,4 x 0,2	0,4 x 0,4 x 0,2	0,4 x 0,4 x 0,2	0,4 x 0,4 x 0,2
(sinθ / λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,7035	0,7035	0,7035	0,7035
Indices de Miller	h = -18 → 18 k = -15 → 16 l = -9 → 9	h = -17 → 18 k = -16 → 0 l = -9 → 0	h = -18 → 18 k = -16 → 16 l = -9 → 8	h = -18 → 19 k = -16 → 16 l = -9 → 8
Réflexions mesurées	25199	26411	21224	24042
Réflexions [I ≥ 2σ(I)] / R(int)	2432/0,085	2063/0,041	2243/0,035	2224/0,048
Complétude (sinθ / λ) <sub>max</sub> <sup>1</sup>	99,9 %	99,8 %	99,9 %	99,9 %
Correction d'absorption	ABSORB [3]	ABSORB [3]	ABSORB [3]	ABSORB [3]
T <sub>max</sub> , T <sub>min</sub>	0,946; 0,872	0,946-0,896	0,943; 0,901	0,946-0,895
Affinement	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )	moindres carrés (F <sup>2</sup> )
Réflexions / restreints / paramètres	2432 / 0 / 167	2063 / 0 / 167	2243 / 0 / 167	2224 / 0 / 167
Goodness of Fit GOF (F <sup>2</sup> )	1,083	0,901	1,138	1,131
Facteur d'accord [I > 2σ(I)] R1/wR2	0,049/ 0,143	0,046/ 0,0399	0,047/ 0,148	0,049/ 0,157

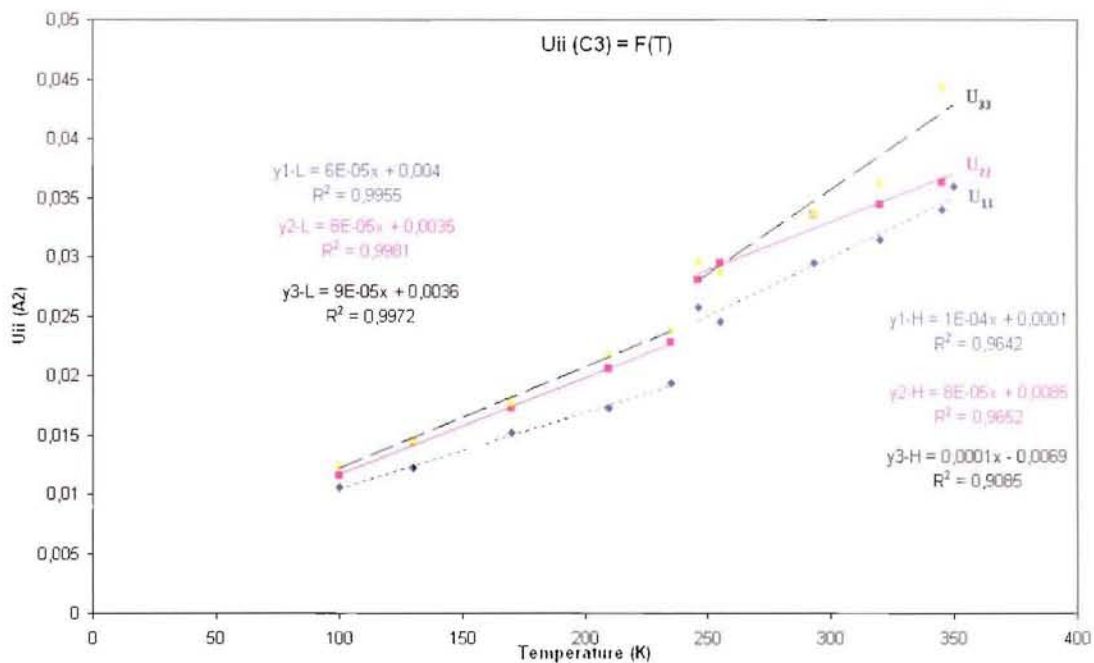


**Annexe 7 : Variations des facteurs d'agitation thermique anisotropes en fonction de la température.**

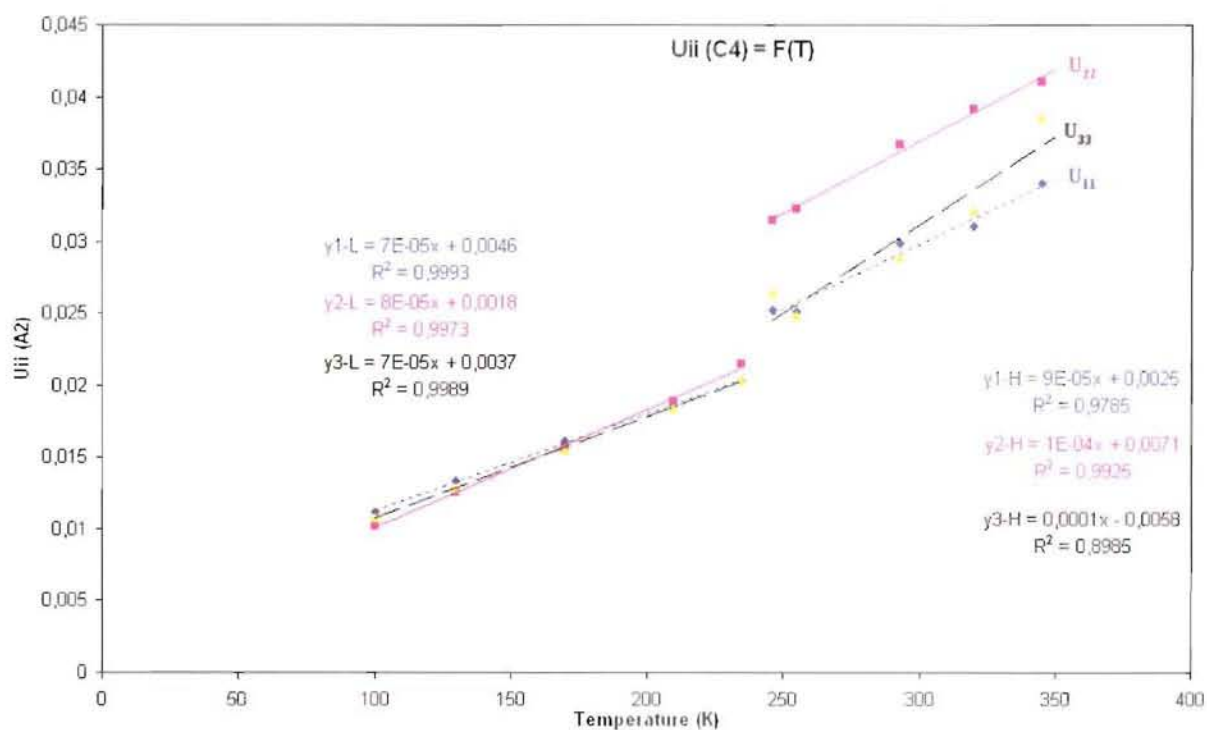
**A- Le cycle benzénique**



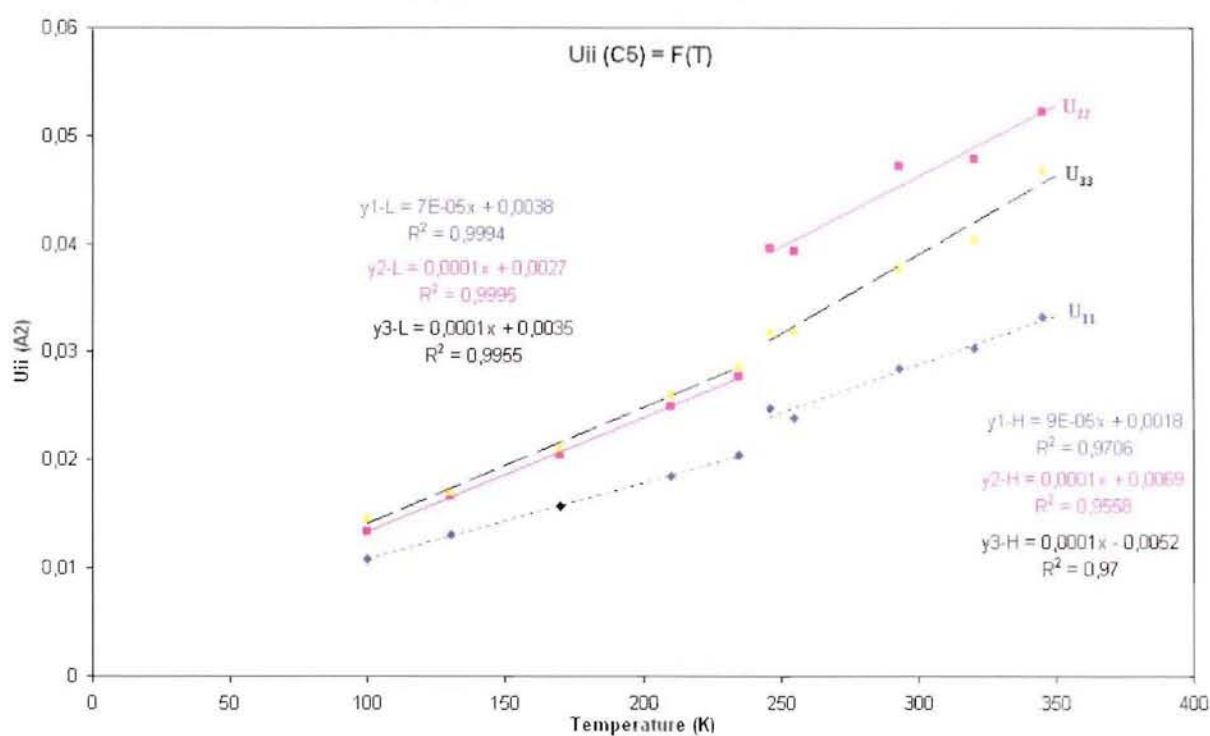
**Figure 35.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome C2 en fonction de la température.



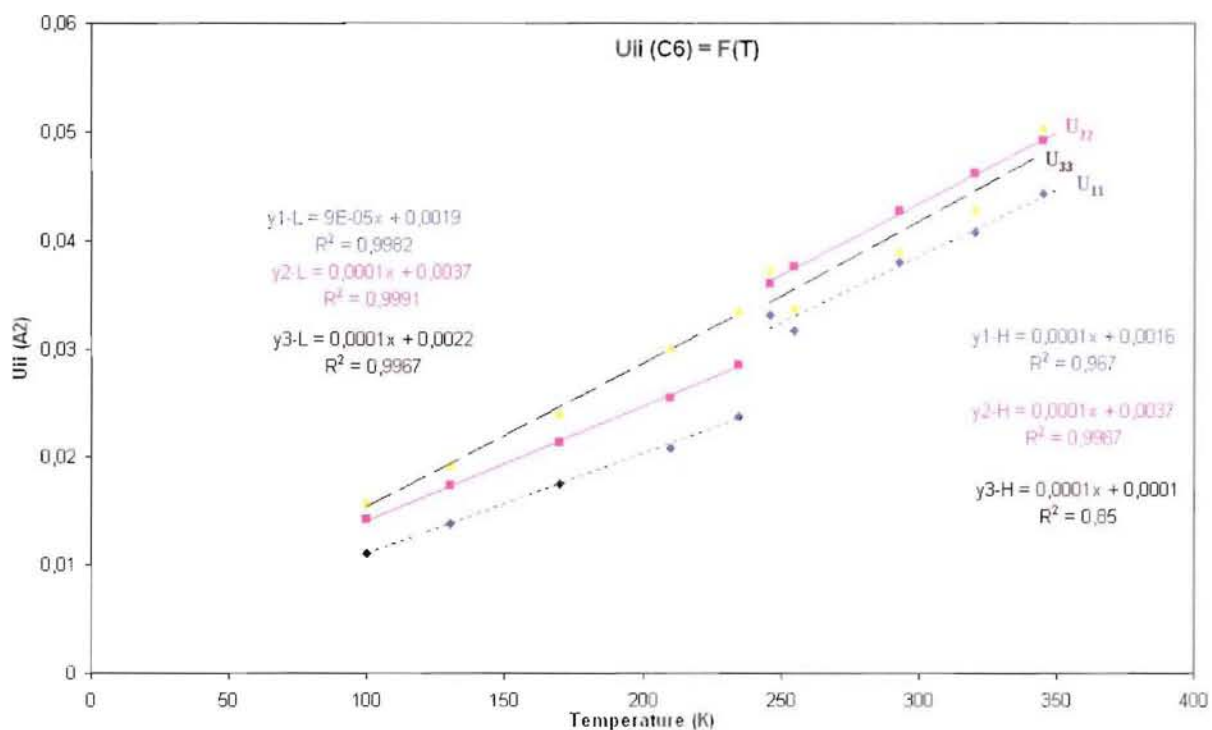
**Figure 36.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome C3 en fonction de la température.



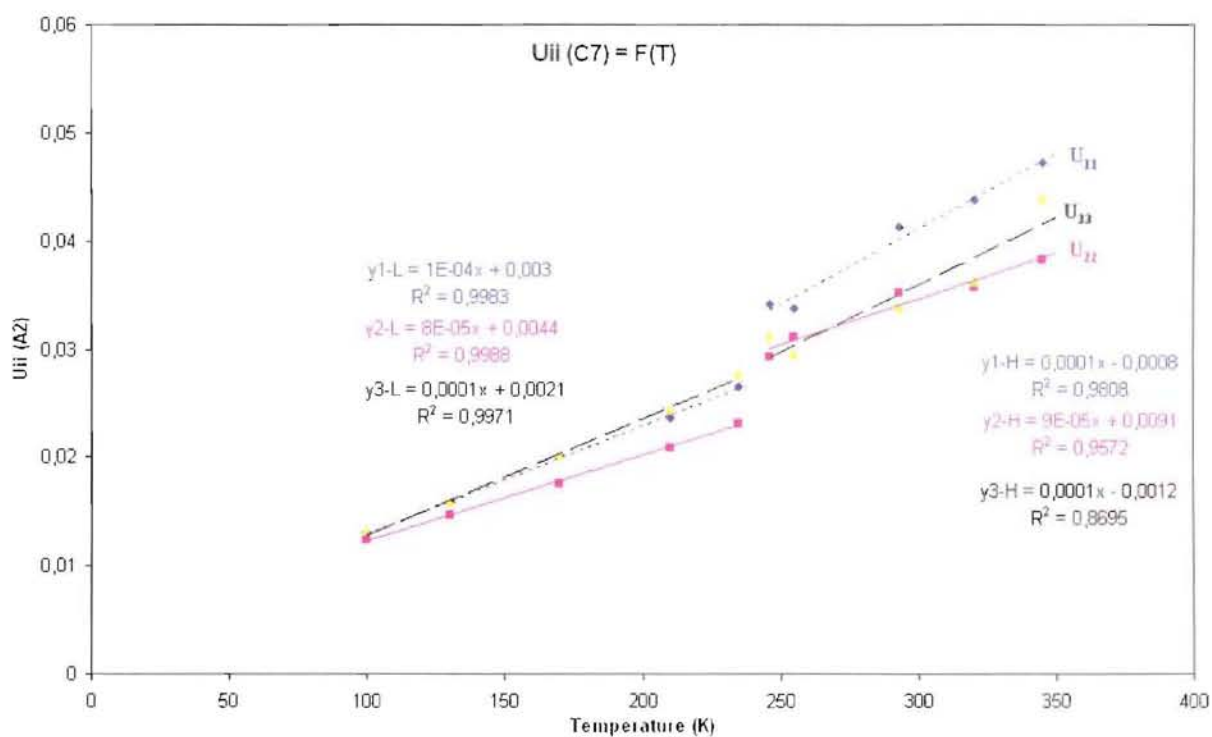
**Figure 37.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome **C4** en fonction de la température.



**Figure 38.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome **C5** en fonction de la température.



**Figure 39.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome C6 en fonction de la température.



**Figure 40.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome C7 en fonction de la température.

### B- Le groupement ammonium

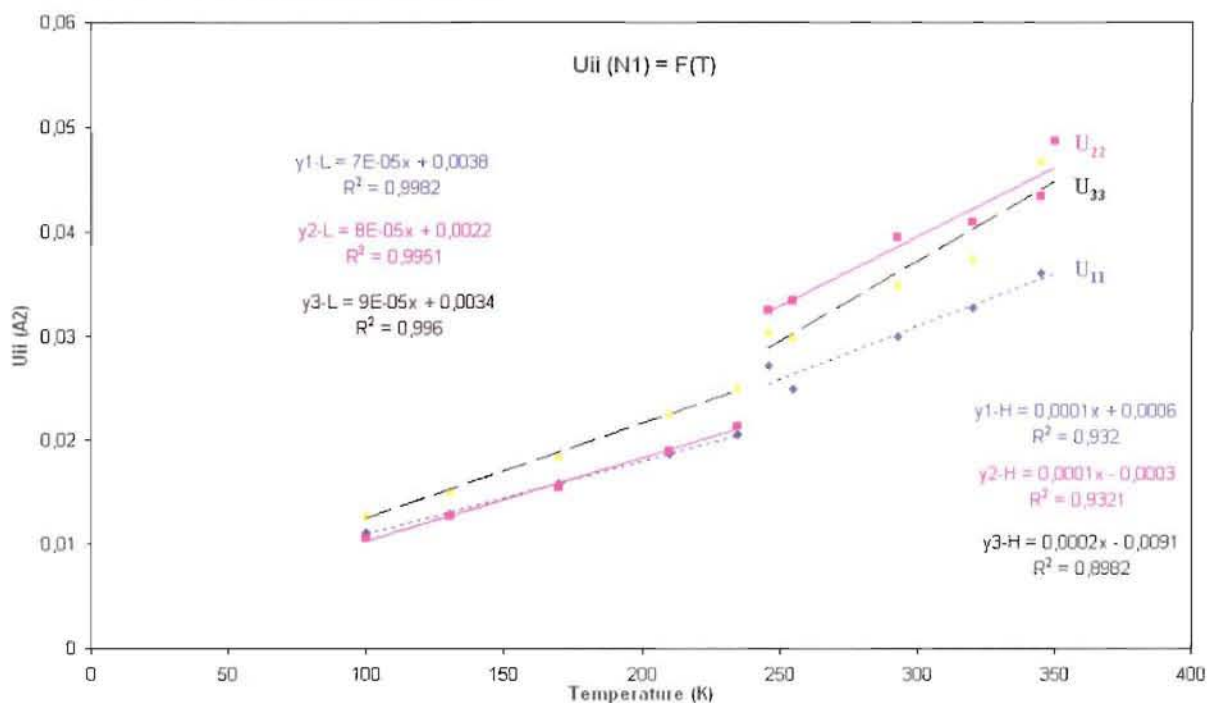


Figure 41. Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome N1 en fonction de la température.

### C- Le groupement carboxylique

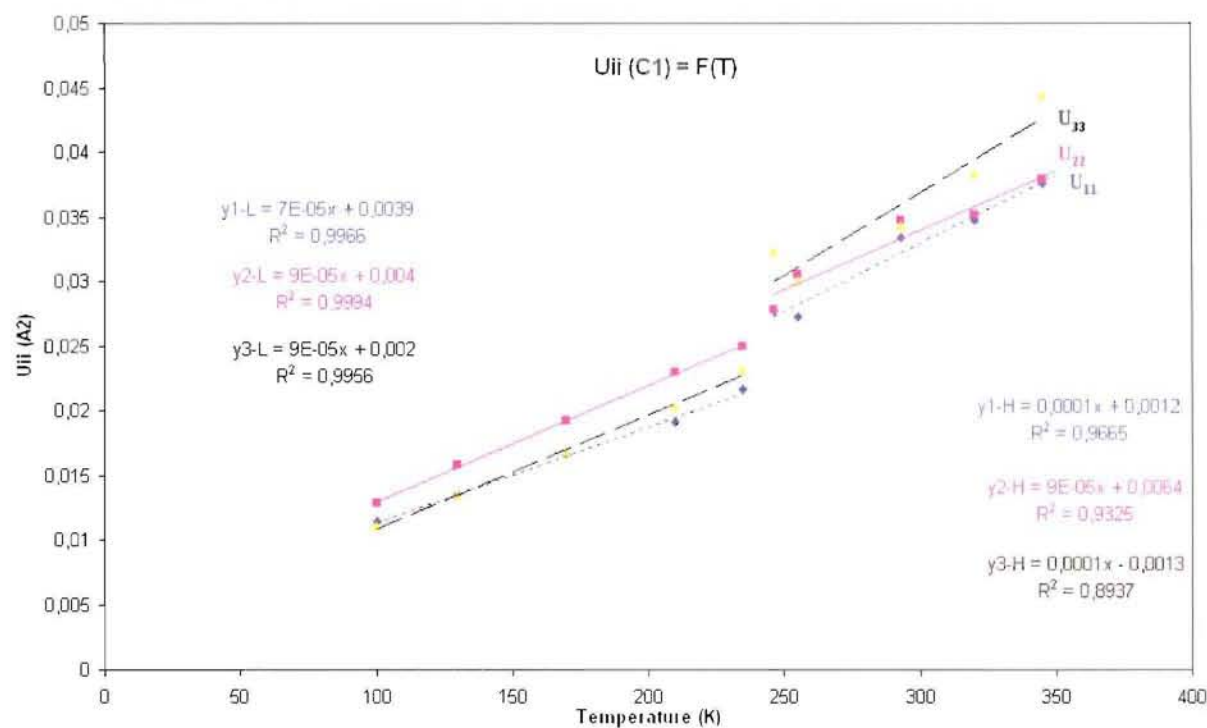
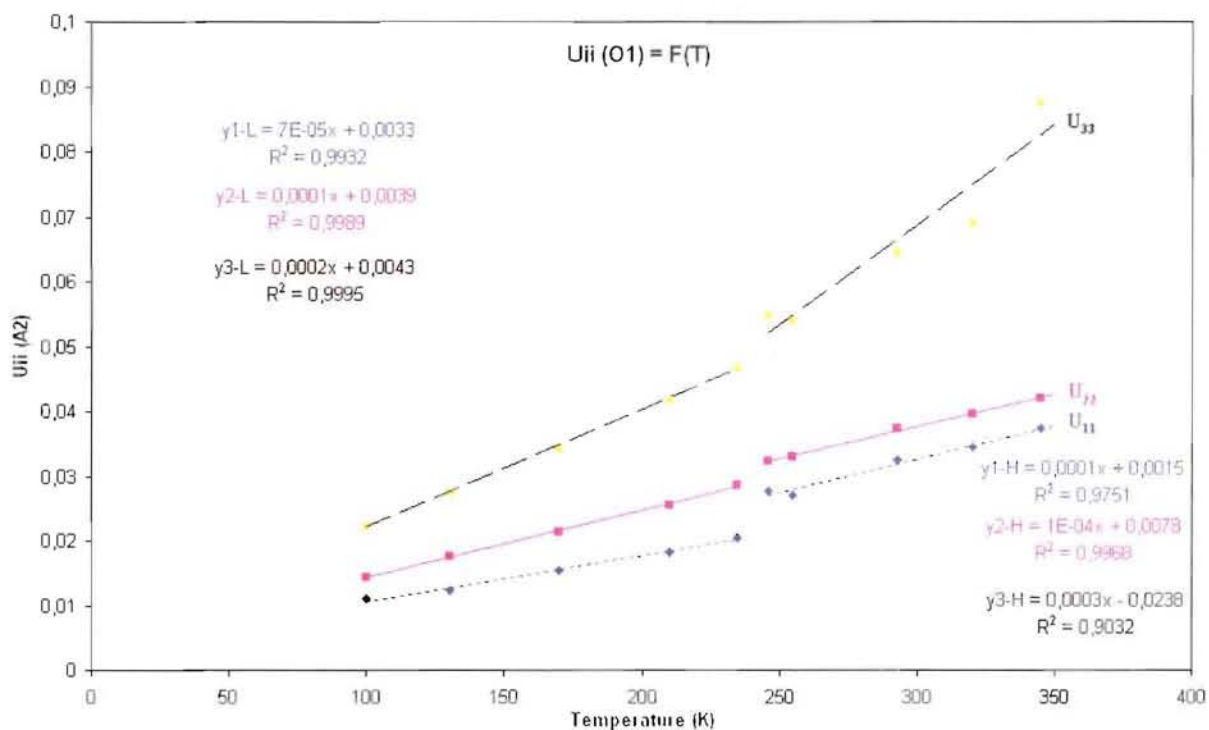
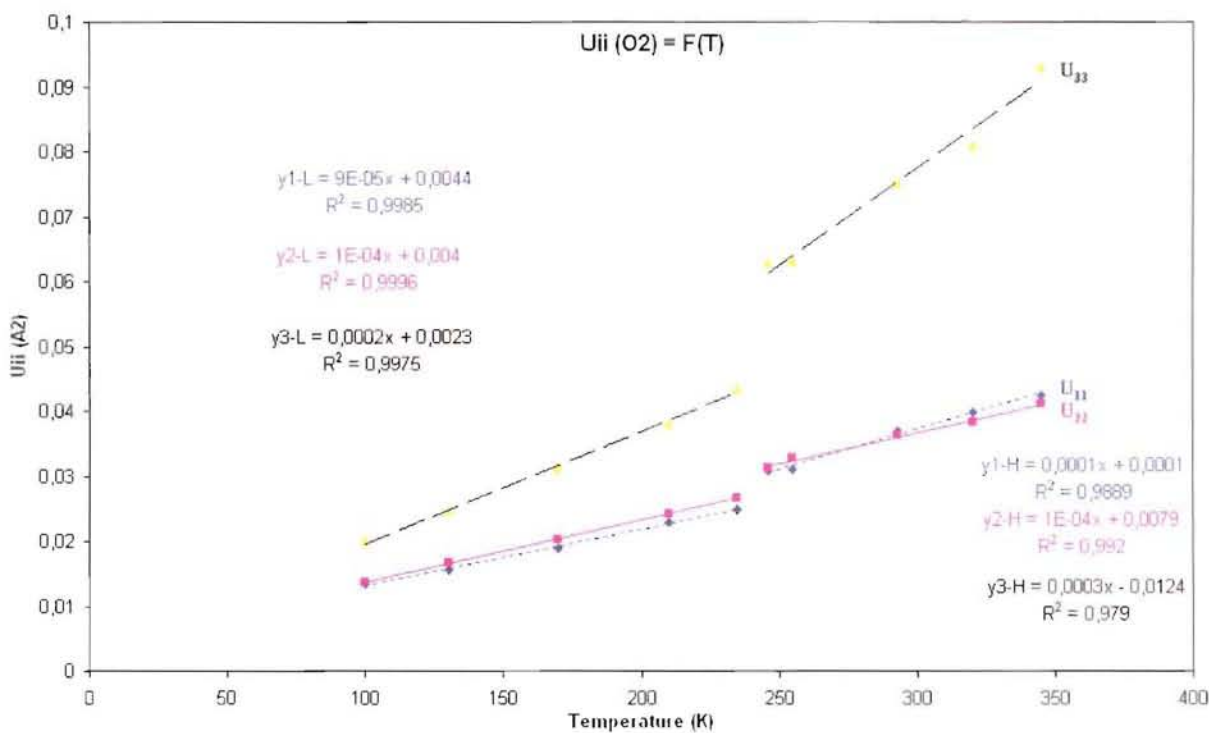


Figure 42. Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome C1 en fonction de la température.



**Figure 43.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome **O1** en fonction de la température.



**Figure 44.** Variation des paramètres d'agitation thermique anisotrope  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  et  $U_{33}$  de l'atome **O2** en fonction de la température.

## Annexe 8 : Résultats de l'étude de la densité électronique de m-CPAMP à 100K.

Tableau 1. Le résumé de la stratégie de collecte des données de diffraction synchrotron.

Mode de scan	D (mm)	Angles du goniomètre (°)					N
		2 $\theta$	$\omega$	$\chi$	$\varphi$	t(s)	
$\varphi$ -scan	62	6	0	15	1	4	361
$\varphi$ -scan	62	6	40	85	1	4	361
$\omega$ -scan	62	6	-25,1	55	0	10	67
$\omega$ -scan	62	6	-25,1	55	90	10	67
$\omega$ -scan	62	6	-25,1	55	180	10	67
$\omega$ -scan	62	6	-25,1	55	270	10	67
$\varphi$ -scan	62	6	0	15	1	30	361
$\varphi$ -scan	62	6	40	85	1	30	181
$\omega$ -scan	62	6	-25,1	90	45	10	67
$\omega$ -scan	62	6	-25,1	90	135	10	67
$\omega$ -scan	62	6	-25,1	90	225	10	67
$\omega$ -scan	62	6	-25,1	90	315	10	67
$\varphi$ -scan	62	6	0	15	1	90	50
$\varphi$ -scan	62	6	40	15	1	4	50

D (mm) est la distance cristal - détecteur ; t est le temps d'exposition ; N est le nombre d'images.

**Tableau 5.** Les paramètres de position atomique obtenus à la fin de l'affinement multipolaire.

Atome	X	Y	Z
O2	0,55127(2)	0,78685(1)	0,38966(4)
O1	0,60649(2)	0,61557(2)	0,35785(4)
C1	0,53004(1)	0,69206(1)	0,34382(3)
C2	0,41268(1)	0,65469(1)	0,27048(3)
C3	0,38916(1)	0,54786(1)	0,20500(3)
C4	0,27787(1)	0,51824(1)	0,13819(3)
C5	0,19000(1)	0,59117(1)	0,13849(3)
C6	0,21463(2)	0,69693(1)	0,20497(3)
C7	0,32583(2)	0,72895(1)	0,26901(3)
N1	0,25017(1)	0,40726(1)	0,07210(3)
P1	0,08902(4)	0,14853(3)	0,00438(1)
O3	0,19978(2)	0,18297(2)	-0,05238(3)
O4	0,09538(2)	0,07400(2)	0,19383(4)
O5	0,01533(3)	0,09968(2)	-0,20051(4)
H1	0,6835(3)	0,6471(6)	0,4239(9)
H3	0,4559(4)	0,4909(4)	0,2049(9)
H5	0,1050(2)	0,5659(5)	0,0881(9)
H6	0,1465(4)	0,7541(5)	0,2043(9)
H7	0,3457(6)	0,8119(2)	0,3159(9)
H8	0,1907(5)	0,4046(6)	-0,0713(7)
H9	0,2168(6)	0,3663(5)	0,1939(8)
H10	0,3199(4)	0,3631(5)	0,0541(9)
H11	0,0311(6)	0,2417(4)	0,0448(9)
H12	-0,0276(6)	0,0309(3)	-0,1845(9)

**Tableau 6.** Les paramètres d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) obtenus à la fin de l'affinement multipolaire.

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
P1	0,01012(2)	0,01074(1)	0,01133(2)	-0,00117(1)	-0,00022(1)	0,00001(1)
O3	0,01088(5)	0,01439(5)	0,01567(6)	-0,00147(4)	0,00098(4)	0,00016(4)
O4	0,02035(7)	0,01751(6)	0,01220(6)	-0,00754(6)	-0,00239(5)	0,00229(5)
O5	0,01990(8)	0,01788(7)	0,01321(7)	-0,00808(6)	-0,00385(6)	0,00228(6)
N1	0,01174(4)	0,01079(4)	0,01344(5)	-0,00046(3)	-0,00005(4)	-0,00056(3)
O1	0,01174(5)	0,01365(5)	0,02323(8)	0,00034(4)	-0,00240(5)	-0,00082(5)
O2	0,01326(5)	0,01275(5)	0,02150(7)	-0,00264(4)	0,00140(5)	-0,00337(5)
C1	0,01105(4)	0,01187(4)	0,01381(5)	-0,00124(3)	0,00013(4)	-0,00052(4)
C2	0,01059(4)	0,01103(4)	0,01335(5)	-0,00051(3)	0,00009(4)	-0,00065(3)
C3	0,01035(4)	0,01080(4)	0,01447(5)	-0,00017(3)	0,00004(4)	-0,00051(3)
C4	0,01039(4)	0,01065(4)	0,01256(5)	-0,00027(3)	0,00005(3)	-0,00038(3)
C5	0,01056(5)	0,01298(4)	0,01591(6)	0,00050(3)	0,00005(4)	-0,00154(4)
C6	0,01177(5)	0,01318(5)	0,01786(6)	0,00169(4)	0,00008(4)	-0,00266(4)
C7	0,01248(5)	0,01175(4)	0,01564(6)	0,00054(4)	0,00017(4)	-0,00201(4)

Atome	Uiso ( $\text{\AA}^2$ )
H1	0,020(2)
H3	0,024(2)
H5	0,033(2)
H6	0,032(3)
H7	0,026(3)
H8	0,020(2)
H9	0,016(2)
H10	0,019(2)
H11	0,034(3)
H12	0,031(3)



**Tableau 7. Les paramètres multipolaires**

Cation ( $NH_3C_6H_4COOH^+$ )																		
At	$\kappa$	$\kappa'$	$P_v$	$d_{1,+1}$	$d_{1,-1}$	$d_{1,0}$	$q_{2,0}$	$q_{2,+1}$	$q_{2,-1}$	$q_{2,+2}$	$q_{2,-2}$	$o_{3,0}$	$o_{3,+1}$	$o_{3,-1}$	$o_{3,+2}$	$o_{3,-2}$	$o_{3,+3}$	$o_{3,-3}$
O1	0,982227	1,045862	6,376	-0,068	-0,033	-0,013	0,011	-0,001	-0,013	-0,037	0,033	-0,008	0,026	-0,008	0,00	-0,004	0,065	0,017
O2	0,986031	0,998792	6,236	-0,074	0,027	-0,006	-0,084	-0,006	0,010	-0,025	0,00	-0,022	0,007	0,007	0,001	0,014	0,016	-0,011
C1	0,995051	0,975037	4,080	0,076	-0,026	-0,008	-0,282	0,019	-0,011	0,085	0,018	0,009	0,004	0,00	0,001	0,009	0,458	-0,002
C2	1,016540	0,984860	3,742	0,036	0,011	-0,006	-0,172	0,001	0,009	-0,066	-0,003	-0,003	0,028	-0,005	0,028	0,004	-0,239	0,002
C3	1,008996	0,978281	4,086	-0,012	0,00	-0,022	-0,208	-0,031	-0,016	-0,005	-0,042	-0,024	0,008	-0,007	-0,008	0,010	-0,296	0,007
C4	1,005826	0,979835	4,032	0,126	-0,017	0,024	-0,150	-0,002	-0,017	-0,070	0,002	-0,006	0,028	-0,009	-0,004	0,005	-0,305	-0,009
C5	1,015925	0,996543	3,905	0,030	0,020	-0,007	-0,196	0,004	-0,004	-0,036	0,025	0,020	0,023	0,00	-0,028	0,012	-0,243	0,012
C6	0,992577	1,001369	4,091	0,027	-0,012	-0,017	-0,182	0,002	-0,003	-0,035	-0,028	-0,014	0,013	0,010	0,010	0,014	-0,272	0,002
C7	1,006795	0,982845	4,046	0,021	-0,007	-0,002	-0,218	0,014	0,024	0,022	0,019	0,008	-0,007	0,028	-0,046	0,024	-0,306	-0,008
N1	0,974306	0,921310	5,535	-0,064	0,001	0,010	-0,013	0,005	-0,013	-0,044	0,014	0,012	-0,119	-0,154	-0,001	-0,006	0,152	0,034
At	$\kappa$	$\kappa'$	$P_v$	$d_{1,+1}$														
H1	1,161102	1,223838	0,631	0,128														
H3	1,163941	1,226901	0,846	0,087														
H5	1,153947	1,207425	1,052	0,139														
H6	1,160196	1,218117	0,953	0,127														
H7	1,157415	1,185577	0,857	0,119														
H8	1,150686	1,266590	0,713	0,111														
H9	1,160857	1,244411	0,664	0,107														
H10	1,166852	1,206547	0,718	0,124														

**Anion ( $H_2PO_3^-$ )**

<b>At</b>	$\kappa$	$\kappa'$	$P_v$	$d_{1,+1}$	$d_{1,-1}$	$d_{1,0}$	$q_{2,0}$	$q_{2,+1}$	$q_{2,-1}$	$q_{2,+2}$	$q_{2,-2}$	$o_{3,0}$	$o_{3,+1}$	$o_{3,-1}$	$o_{3,+2}$	$o_{3,-2}$	$o_{3,+3}$	$o_{3,-3}$	
	$h_{4,0}$	$h_{4,+1}$	$h_{4,-1}$	$h_{4,+2}$	$h_{4,-2}$	$h_{4,+3}$	$h_{4,-3}$	$h_{4,+4}$	$h_{4,-4}$										
<b>P1</b>	1,041973	1,093249	4,451	-0,004	0,050	0,003	-0,054	-0,037	0,027	0,051	-0,084	-0,039	-0,350	-0,498	-0,031	0,052	0,548	0,045	
	0,042	0,003	-0,011	-0,141	0,242	0,077	-0,007	0,102	0,066										
<b>O3</b>	0,978220	1,119979	6,358	-0,042	0,022	0,004	0,027	-0,008	-0,012	-0,024	0,010	0,006	-0,006	0,008	0,007	-0,004	0,005	0,007	
<b>O4</b>	0,964029	1,151202	6,590	-0,052	0,026	0,036	0,030	-0,014	0,009	-0,006	0,001	0,005	-0,017	0,050	-0,038	0,015	0,009	0,013	
<b>O5</b>	0,978583	1,267777	6,331	-0,043	0,010	0,037	0,021	0,008	0,013	-0,037	-0,010	0,009	0,040	0,050	-0,010	0,008	0,034	0,00	
<b>At</b>	$\kappa$	$\kappa'$	$P_v$	$d_{1,+1}$															
<b>H11</b>	1,155204	1,056773	0,925	0,153															
<b>H12</b>	1,155175	1,200000	0,781	0,097															

## Communications

### ➤ Publications dans des revues internationales

- **E.-E.Bendeif**, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif & C. Lecomte. (*Hydrogen bonding in guaninium phosphite and guaninium phosphate salts*) (2006). *Acta Cryst.* **B62**, acceptée.
- **E.-E.Bendeif**, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif & C. Lecomte. (*Isostructural phase transition in m-carboxyphenylammonium monohydrogenphosphite*) (2005). *Acta Cryst.* **B61**, 700-709.
- K. Bouchouit, N. Benali-Cherif, S. Dahaoui, **E.-E.Bendeif** and C. Lecomte. (*Cytosinium oxalate monohydrate*) (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o2755-o2757.
- K. Bouchouit, **E.-E. Bendeif**, N. Benali-Cherif. (*D-Phenylglycinium nitrate*) (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o272-o274.
- N. Benali-cherif., **E. E Bendeif** and K. Bouchouit (*Synthesis, IR, NMR and X-ray studies of two hybrid compounds*) *Ann. Chim. Sci. Mat.* (2004), **29 (2)**, 11-24.
- **E.-E. Bendeif**, K. Bouchouit, N. Benali-Cherif. (*Guaninium dihydrogenphosphite dihydrate*) (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1407-o1409.
- **E. E. Bendeif**, N. Benali-Cherif, L. Benguedouar, K. Bouchouit & H. Merazig. (*L-Valinium hydrogenphosphite*). (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o141-o142.
- K. Bouchouit, N. Benali-Cherif, L. Benguedouar, **E. E Bendeif** & H. Merazig. (*Guaninium dinitrate dihydrate*). *Acta Cryst.* (2002). **E58**, o1397-o1399.
- N. Benali-Cherif, A. Cherouana, L. Bendjeddou, H. Merazig, **E. E Bendeif** & **K. Bouchouit**. (*m-Carboxyphenylammonium nitrate*). (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o156-o157.
- N. Benali-cherif, **E. E. Bendeif**, H. Merazig, K. Bouchouit and A. Cherouana. (Chemical préparation, spectroscopic study and crystal structure of DL-2-ammonium butyric dihydrogenmonophosphate) *Phosphorus, sulfur and silicon and related elements* **178 (2002)** 411-421.

### ➤ Communications avec comité de lecture à des congrès internationaux

#### ↪ Communication orale avec acte publié

- 2<sup>nd</sup> Algerian Congress of Crystallography. Mentouri University of Constantine, Algeria. 17-21 April (2005),. **E.-E.Bendeif**, S. Dahaoui, N. Benali-Cherif & C. Lecomte.
- 1<sup>st</sup> Algerian Congress of Crystallography. University of Algiers, Algeria. 02-05 November (2002),. **E.-E.Bendeif**, N. Benali-Cherif & K. Bouchouit.

#### ↪ Communications par affiche

- XX Congress of the International Union of Crystallography Florence, Italy. 23-31 August (2005) **E.-E.Bendeif**, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif & C. Lecomte (*Phase transition and charge density study of the m-carboxyphenyl ammonium phosphite*)

- *7<sup>th</sup> International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON 2005 Barcelona, Catalonia, Spain 3-7 July 2005)* K. Bouchouit, Z. Sofiani, N. Benali-Cherif, E. E. Bendeif, A. Migalska-Zalas, I. Kityk, B. Sahraoui (*Third order nonlinear optical properties of hybrid mono crystals with  $\pi$ -conjugated systems*).
- *International School on Mathematical and Theoretical Crystallography 20-24 June 2005, Nancy (France)* E.-E.Bendeif, S. Dahaoui, C. Lecomte & N. Benali-Cherif (*Phase Transition in a new phosphite hybrid material*).

➤ **Ecole de formation nationale.**

- *Formation à la diffusion Neutronique (Fan de LLB) Saclay (France) 22-25 Novembre 2004 (Structure Cristalline, ordre magnétique dans un monocristal).*

➤ **Communications avec comité de lecture à des congrès nationaux**

- *9<sup>ème</sup> Journées de la Matière Condensée Nancy (France), 30 Aout-03 septembre 2004.* E. E. Bendeif, S. Dahaoui, C. Lecomte & N. Benali-Cherif.
- *VI<sup>ème</sup> congrès de la Société Algérienne de Chimie S.A.C, Sétif (Algérie), 14-16 mai, 2002*  
E. E. Bendeif, N. Benali-cherif, K. Bouchouit H. Merazig
- *1<sup>er</sup> Séminaire Nationale de chimie des matériaux, Tébessa (Algérie), 16-17 Avril 2002*  
E. E. Bendeif, N. Benali-cherif, K. Bouchouit H. Merazig
- *V<sup>ème</sup> journée de Chimie, Constantine (Algérie), 11-13 novembre 2001.*  
E. E. Bendeif, N. Benali-cherif, K. Bouchouit H. Merazig & A. Cherouana
- *3<sup>ème</sup> colloque national sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux de l'ELACAM, Biskra (Algérie), Avril 2001.*  
E. E. Bendeif, N. Benali-cherif, H. Merazig & A. Cherouana.

➤ **Séminaires**

- Séminaire de l'école doctorale EMMA (*Nancy, 11 Mai 2006*) (poster).
- Séminaire de l'école doctorale EMMA (*Metz, 14 avril 2005*) (poster).
- Journée des doctorants (*LCM<sup>3</sup>B, 18 février 2005*).
- Séminaire de l'école doctorale EMMA (*Nancy, 15 avril 2004*) (poster)
- Séminaire du laboratoire LCM<sup>3</sup>B (23 séminaires).

Monsieur **BENDEIF El-Eulmi**

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1**  
en **PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX**

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER *H° 1285*

Nancy, le *8/12/06*

Le Président de l'Université



## **Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés: Etude des interactions intermoléculaires.**

### **Résumé:**

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique (ou d'une molécule), et certaines propriétés d'un polymère (ou d'une molécule organique). Les applications de ces matériaux "nouveaux" couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique et l'ionique du solide et les biomatériaux. Notre étude porte sur les complexes hybrides constitués de groupements phosphite (ou phosphate) comme anions minéraux et d'acides aminés ou de bases azotées comme matrices organiques. La première partie de ce travail est consacrée à la caractérisation spectroscopique ainsi que l'étude structurale de six nouveaux composés hybrides à base de phosphate et de phosphite. Nous présentons dans la deuxième partie une étude très détaillée de la transition de phase réversible de premier ordre avec effet d'hystérésis présente dans le composé m-CPMAP. La discussion du comportement des divers groupements autour de la transition est suivie par une analyse haute résolution de la densité électronique dans la phase basse température à partir de données synchrotron, combinée à une analyse neutronique.

### **Mots clés:**

Diffraction des rayons X haute résolution/ Cristallographie/ Structure électronique/  
Transition de phase/ liaisons hydrogène/ complexes hybrides/ Synchrotron/ Neutrons.

---

## **High resolution crystallography of mineral acids nitrogen bases or amino acids complexes: Study of the intermolecular interactions.**

### **Abstract:**

Organic-inorganic hybrid materials resulting from the association of amino acids with phosphorous acid have a great importance in industry: IR, very high SGH, and NLO properties make these hybrid materials highly attractive for frequency doubling, they also can be used as infrared detectors and pyroelectric devices). We report in the first part of this work chemical preparation, infrared and NMR spectroscopic studies and structural determination by single crystal X-ray diffraction of six new hybrid complexes. The second part is devoted to an accurate analysis of the reversible first order single crystal phase transition that occurs in m-CPAMP. The thermal behaviour and the study of charge density of m-CPAMP using high-resolution data sets collected with synchrotron and neutron diffraction experiments at low temperature will be presented and discussed. This study allows a better understanding of the phase transition mechanism.

### **Key words:**

High resolution X-ray diffraction/ Crystallography/ Electronic structure/ Phase transition/  
Hydrogen bond/ Hybrid complexes/ Synchrotron/ Neutrons.