



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :.....

Série :.....

THÈSE PRESENTÉE
POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE
SPECIALITE CHIMIE

OPTION

Chimie Théorique

THÈME

*Etude « théorique et expérimentale » d'un nouveau composé
hybride riche en liaisons Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

PAR
ALLOUCHE FATIMA

Soutenu le 06/07/2019 Devant le jury :

Président	L. BELKHIRI	Pr. U.F.M. Constantine
Examineur	N. BENALI-CHERIF	Pr. U.A.M.O. Bouira
Examineur	M.BRAHIMI	Pr. U.S.T.H.B. Alger.
Examineur	A. BOUDJADA	Pr U.F.M Constantine
Directeur de Thèse	T.BENLECHEB	MCA. U. A.L. Khenchela

À la mémoire de mon père.

À la lumière de ma vie ma mère.

À mes frères et sœurs.

À tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu pour toute la force et la patience qu'il m'a donnée pour la réalisation de ce travail.

Une thèse constitue certainement une période importante dans la vie de n'importe quelle personne. En fait, ce sont des années de plaisirs, de galères, d'aides, de tristesses, de joies et d'obstinations. Evidement, comme toute période il y a des personnes qui l'accompagnent. Celles-ci m'ont permis de me dépasser au-delà du prétendu possible : aussi, je souhaiterais les remercier du fond de mon cœur.

Dans un premier temps je remercie grandement *Mr. T, BENLECHEB*, de l'Université Abbes Laghrour de Khenchela de m'avoir encadré. Il a toujours su répondre à mes questions avec sourire, homme d'une sagesse extrême, toujours à l'écoute des gens, d'une gentillesse que personne ne peut égaler. Je vous remercie également pour l'homme que vous incarnez.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à *Mr. L, BELKHIRI*, Prof. à l'Université des F.M de Constantine, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

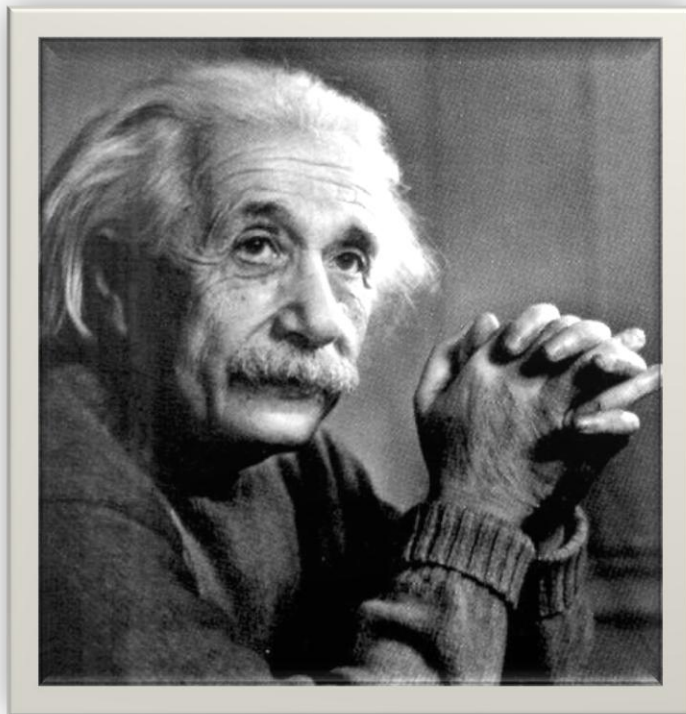
Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect au *Prof. N, BENALI-CHERIF* de l'Université A,L,Oulhadj de Bouira qui m'a honorée par sa présence dans le jury. Je tiens à préciser que c'est grâce à lui que j'ai acquis une bonne formation en cristallographie et de plus, ce travail est le fruit d'un chemin que j'ai commencé avec lui dans le cadre de mon Magister à Khenchela.

Pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de se déplacer à Constantine afin d'examiner mon travail, j'adresse à *Mr. M, BRAHIMI*, Prof. à l'USTHB d'Alger ma très vive reconnaissance.

Je voudrais également exprimer ma profonde gratitude à *Monsieur A, BOUJADA*, Prof. à l'Université des F.M. de Constantine pour avoir accepté de juger le contenu de ma thèse par sa précieuse présence dans mon jury.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde reconnaissance à *Wafa* de L'Université d'EL-Manar de Tunisie pour sa collaboration efficace et le temps qu'elle m'a consacrée pour les calculs théoriques.

Je remercie enfin tous mes amis et ma famille pour leurs supports psychologiques, toute personne qui a cru en moi, ainsi que ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.



« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi »

Albert Einstein

TABLE DES MATIERES

Liste des Figures

Liste des tableaux

Liste des principales abréviations

INTRODUCTION GENERALE.....1

Références4

PARTIE A

Chapitre I- Généralités sur la liaison Hydrogène

I- Préambule.....7

II- La notion de liaison Hydrogène.....7

III- Graphes du modèle de la liaison H.....9

IV- Description d'un réseau de liaisons H dans une structure cristalline.....9

V- Force des différents types de liaison H.....10

VI- Mise en évidence de l'existence de la liaison-H.....12

VI.1- Formation d'édifices particuliers.....12

VI.2- Méthodes spectroscopiques.....13

VI.3- Interaction dipôle-dipôle.....13

VI.4- Energie de la liaison.....14

VII- Propriétés de la liaison H.....14

VII.1- Contraction de la distance entre les atomes donneur et accepteur.....14

VII.2- Directivité de la liaison.....15

VII.3- Processus coopératif.....15

VIII- Spectroscopies de la liaison H.....15

VIII.1- Spectroscopie IR.....15

VIII.2- Spectroscopie Raman.....16

IX- Les méthodes théoriques.....17

X- Conclusion.....18

Références.....19

Chapitre II- Les composés hybrides

I- Définition.....22

II- Classement des composés hybrides.....21

III- La molécule 2-aminobenzoinique (acide anthranilique).....23

IV- Etude par diffraction des rayons X des structures cristallines des Composés hybrides à base d'acide anthranilique.....24

V- Les composés hybrides à base de phosphite et phosphate.....28

TABLE DES MATIERES

VI-	Les différents arrangements des composés hybrides.....	28
	VI.1- Arrangements en dimères.....	28
	VI.2- Arrangements sous forme de clusters.....	30
	VI.3- Arrangements en chaînes.....	31
	VI.4- Arrangements sous forme d'anions libres.....	32
VII-	Analyse de l'arrangement des composés 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate et 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphite	32
VIII-	Conclusion.....	34
	Références.....	35

Chapitre III- Les méthodes d'analyse

I-	Introduction.....	39
II-	Théorie de détermination de la structure par diffraction de rayon X.....	39
III-	Etude préliminaire par diffraction des RX sur Monocristal.....	40
	III.1- Principe de la diffraction.....	40
	III.2- Appareillage.....	41
	III.3- Le goniomètre.....	42
IV-	Enregistrement des données.....	43
V-	Résolution structurale.....	43
	V.1- Détermination du groupe d'espace.....	43
	V.2- Réduction des données et correction d'absorption.....	43
	V.3- Résolution structurale.....	44
	V.4- Analyse des résultats.....	46
VI-	Aspects théoriques de la spectroscopie des vibrations dans l'IR.....	47
	VI.1- Spectroscopie IR.....	47
	VI.1.1- Appareillage	49
	VI.1.2-Principe.....	49
	VI.1.3- Techniques expérimentales.....	50
	VI.1.4- Présentation de l'échantillon.....	50
	VI.1.5- Aspects théoriques.....	51
	VI.1.6- Modèle simplifié des interactions vibrationnelles.....	52
	VI.1.7- Bandes caractéristiques des composés organiques.....	53
	VI.1.8- Modes des vibrations moléculaires.....	53
	VI.1.9- Interprétation des spectres IR.....	55
	VI.2-Spectroscopie Raman.....	56
	Références	60

Chapitre IV- Les méthodes de calculs quantiques

I-	Introduction.....	63
II-	La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	64
	II.1- Les équations de Kohn-Sham (KS).....	64
	II.2- Générations des fonctionnelles.....	66
	II.2.1- L'approximation de densité locale (LDA ou LSD).....	66

TABLE DES MATIERES

	II.2.2- L'approximation du gradient généralisé(GGA) et les fonctionnelles Hybrides.....	66
III-	Les bases des fonctions atomiques utilisées.....	67
	III.1- Les fonctions de Slater.....	67
	III.2- Les fonctions gaussiennes.....	67
	III.3- Les fonctions diffuses.....	69
IV-	Succès et limites de la DFT.....	69
V-	Logiciels utilisés.....	70
	V.1-Logiciel Gaussian.....	70
	V.1.1- Définition.....	70
	V.1.2- Méthodes de calculs accessibles sur Gaussian.....	70
	V.2- GaussView.....	71
	V.3- Logiciel VEDA 4 : <i>Vibrational Energy Distribution Analysis</i>	71
	V.3.1- Définition.....	71
	V.3.2- Applications du logiciel.....	72
VI-	Conclusion.....	72
	Références.....	74

PARTIE B

Chapitre I- Synthèse, étude structurale et liaisons Hydrogène du composé

2-Carboxyanilinium Hypophosphite $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$

I-	Introduction.....	77
II-	Présentation du composé.....	77
	II.1- Synthèse.....	77
	II.2- Détermination de la structure par diffraction X.....	78
	II.2.1- Partie expérimentale.....	78
	II.2.2- Calcul du nombre de molécules par maille(Z).....	78
	II.2.3- Détermination du groupe d'espace.....	78
	II.3- Protonation du cation organique.....	79
III-	Etude cristallographique.....	79
	III.1- Enregistrement des intensités.....	79
	III.2- Résolution et affinement de la structure.....	80
	III.3- Programmes appliqués pour la résolution et l'affinement.....	82
	III.4- Programme de visualisation de la structure.....	83
IV-	Description de la structure.....	83
	IV.1- Empilement de la structure.....	84
	IV.2- Entités cationiques.....	84
	IV.2.1- Longueurs des liaisons.....	84
	IV.2.1.1- Liaison C-C.....	84
	IV.2.1.2- Liaison C-N.....	85
	IV.2.1.3- Liaison C-O.....	85
	IV.2.2- Angles dièdres.....	86

TABLE DES MATIERES

	IV.3- Entités anioniques.....	87
V-	Liaisons Hydrogène.....	89
	V.1-Environnement du cation 2-carboxyanilinium $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$	90
	V.2- Environnement de l'anion hypophosphite.....	92
	V.3- Graphes du modèle des liaisons H.....	93
	V.3.1- Description des liaisons H dans notre composé.....	93
	V.3.2- Graphes quantitatifs.....	94
	V.3.3- Passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif.....	94
VI-	Description de la structure.....	95
VII-	Conclusion.....	97
	Références	98

Chapitre II- Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé 2- carboxyanilinium Hypophosphite $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_2^-$

I-	Analyse de la surface de Hirshfeld de 2-CAHP.....	101
II-	Les contacts du composé 2-CAHP.....	103
	II.1- Contacts de type H...H.....	105
	II.2- Contacts de type O...H/H...O.....	105
	II.3- Contacts de type O...H.....	106
	II.4- Contacts de type C...H/H...C.....	107
III-	Analyse de la surface de Hirsfeld des anions.....	107
IV-	Analyse de la surface de Hirsfeld des cations.....	110
	IV.1- Contacts de type O...H/H...O.....	111
	IV.2- Contacts de type H...H.....	112
	IV.3- Contacts de type C...H/H...C.....	112
V-	Conclusion.....	114
	Références	116

Chapitre III- Etude comparative de composés hybrides à base d'acide anthranilique via l'analyse de la Surface Hirshfeld.

I-	Introduction.....	118
II-	Structure du cristal de 2-Carboxyanilinium dihydrogenomonophosphate 2-CADP.....	118
	II.1- Etude cristallographique du 2-CADP.....	118
	II.2- Représentation de la surface de Hirshfeld de 2-CADP.....	120
	II.3- Les contacts du composé 2-CADP.....	122
III-	Structure du cristal de 2-Carboxyanilinium dihydrogenomonophosphate 2-CADPx.....	124
	III.1- Etude cristallographique du 2-CADPx.....	124
	III.2- La représentation de la surface de Hirshfel de 2-CADPx.....	126
	III.3- Les contacts du composé 2-CADPx	128

TABLE DES MATIERES

IV-	Constatations générales.....	130
	Références.....	132

Chapitre IV- Spectroscopie IR et RAMAN 2-CarboxyAnilinium Hypophosphite C₇H₈NO₂⁺. H₂O₂P⁻

I-	Méthodologie de calcul.....	134
II-	Etude de la géométrie de la molécule 2-CAHP.....	134
	II.1- Géométrie du cation.....	135
	II.2- Géométrie de l'anion.....	136
III-	Protocole expérimental.....	139
	III.1- Spectroscopie d'absorption IR.....	139
	III.2- Spectroscopie de diffusion Raman.....	139
IV-	Présentation des résultats.....	139
V-	Analyse des spectres IR.....	141
	V.1- Les vibrations O-H.....	142
	V.2- Les vibrations associées aux $\nu_{\text{O-H...O}}$ et $\nu_{\text{N-H...O}}$	143
	V.3- Les vibrations C=O.....	143
	V.4- Les vibrations C-H.....	143
	V.5- Les vibrations C=C.....	143
	V.6- Les vibrations C-N.....	144
	V.7- Les vibrations du groupement (-NH ₃ ⁺).....	144
	V.8- Les vibrations de l'anion hypophosphite(H ₂ PO ₂ ⁻).....	144
VI-	Conclusion.....	145
	Références.....	146

Chapitre V- Analyse des populations

I-	Charges de Mulliken.....	149
II-	Potentiel électrostatique.....	150
III-	Moment dipolaire.....	152
IV-	Orbitales Moléculaires Frontières (FMO).....	153
V-	Propriétés thermodynamiques.....	154
VI-	Conclusion.....	156
	Références.....	157

CONCLUSION GENERALE.....	159
--------------------------	-----

ANNEXE A – Notion sur la surface de Hirshfeld.

ANNEXE B - Données cristallographiques du composé 2-CAHP

PUBLICATIONS

LISTE DES FIGURES

PARTIE A

Chapitre I : Généralités sur la liaison Hydrogène

- Figure 1.** Liaison Hydrogène dans une molécule d'eau.
- Figure 2.** Différents types de liaisons-H. a) Liaison-H à 3 centres (simple) ; b) Liaison -H à 4 centres ("bifurquée") et c) Liaison-H à 5 centres ("trifurquée").
- Figure 3.** Quelques motifs de reconnaissance rencontrés dans le cas des fonctions acide carboxyliques Motifs $R_2^2(8)$ (a), $R_4^4(12)$ (b), C(4) (c) et $R_6^6(24)$ (d).
- Figure 4.** Coordination tétraédrique de l'eau solide par des liaisons Hydrogène.
- Figure 5.** Résultats expérimentaux reliant la fréquence de vibration de la liaison O-H.
- Figure 6.** Energie potentielle pour une liaison libre OH (trait plein) et pour une liaison OH liée (trait pointillé).

Chapitre II : Les composés Hybrides

- Figure 1.** L'acide anthranilique
- Figure 2.** L'anthranilate de méthyle.
- Figure 3.** La répartition des systèmes cristallins des composés à base d'anthranilique « 2-aminobenzoïque »
- Figure 4.** Les dimères $[(H_4 P_2O_6)]^{2-}$
- Figure 5.** Les dimères $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$
- Figure 6.** L'enchainement des dimères $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$
- Figure 7.** Les clusters $[(H_8P_4O_{16})]^{4-}$
- Figure 8.** Les chaînes $[(H_2PO_4)]_n^{n-}$ dans la structure Cytosinium dihydrogenphosphate
- Figure 9.** L'anion libre $H_2PO_3^-$
- Figure 10.** Vue de la structure du (a) (composé I) et (b) (composé II) suivant la direction [100].
- Figure 11.** Liaisons hydrogène dans le composé (II)
- Figure 12.** Les dimères $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$
- Figure 13.** Les dimères $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$

Chapitre III: Les méthodes d'analyses

- Figure 1.** Diffractomètre à rayons X de géométrie Kappa CCD
- Figure 2.** Le Goniomètre
- Figure 3.** Organigramme général de détermination structurale par le programme WinGX
- Figure 4.** Le spectre électromagnétique.

- Figure 5.** Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques (Présence d'un groupe carbonyle)
- Figure 6.** Spectromètre infrarouge de l'université de Constantine I.
- Figure 7.** Transitions permises selon les Règles de sélections entre niveaux vibrationnels
- Figure 8.** Mouvement des atomes lors du phénomène de vibration.
- Figure 9.** Mouvements associés aux modes normaux de vibration d'une molécule contenant 3 atomes
- Figure 10.** Les Régions dans un spectre IR
- Figure 11.** Spectromètre Raman de l'université de Constantine I
- Figure 12.** Processus d'interaction entre rayonnement électromagnétique et molécules

PARTIE B

Chapitre I : Synthèse, étude structurale et liaisons Hydrogène du composé de 2-Carboxyanilinium Hypophosphite $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$

- Figure 1.** Le schéma réactionnel de notre synthèse
- Figure 2 .** Le cristal du 2-CAHP
- Figure 3.** Position des centres d'inversement dans la maille. Position des centres d'inversement dans la maille
- Figure 4 .** Site de protonation de l'acide anthranilique (2-aminobenzoïque)
- Figure 5.** L'unité asymétrique du composé 2-carboxyanilinium hypophosphite
- Figure 6.** La maille cristalline 2-carboxyanilinium hypophosphite
- Figure 7.** Empilement de la structure parallèlement au plan (100)
- Figure 8.** Planéité de l'entité cationique
- Figure 9.** Projection sur le plan (ab) des paires d'anions formant les couches anioniques.
- Figure 10.** Distances(en Å) dans $NH_4H_2PO_2$
- Figure 11.** Environnement du cation de 2-carboxyanilinium.hypophosphite
- Figure 12.** Configuration du groupement NH_3
- Figure 13.** Liaison hydrogène à deux centres
- Figure 14.** La disposition des couches des anions et des cations
- Figure 15.** Disposition des entités cationiques suivant la face $(\vec{a}\vec{b})$
- Figure 16.** Liaisons hydrogène entre les doubles couches cationiques
- Figure 17.** Environnement de l'anion hypophosphite
- Figure 18.** Projection suivant les plans $(\vec{b}\vec{c})$ et $(\vec{a}\vec{b})$ de l'édifice cristallin
- Figure 19.** Représentation des différentes liaisons Hydrogène dans 2-carboxyanilinium hypophosphite
- Figure 20.** Liaisons covalentes et hydrogène dans le cycle $R(\vec{a}\vec{b})$
- Figure 21.** Liaisons covalentes et Hydrogène dans le cycle $R(\vec{c}\vec{d})$
- Figure 22.** Enchaînement des cycles suivant le plan $(\vec{b}\vec{a})$
- Figure 23.** Quelques motifs du graphe binaire suivant $(\vec{a}\vec{b})$

Figure 24. Enchaînement des chaînes $C_2^2(5)$

**Chapitre II : Analyse de la Surface Hirshfeld du composé de
2- carboxyanilinium Hypophosphite $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$**

Figure 1. a) Environnement moléculaire entourant la surface Hirshfeld établie autour de (2-CAHP), b) Rotation de 180°.

Figure 2. a) Attribution des principales interactions intermoléculaires

Figure 3. Empreintes digitales du composé (2-CAHP) montrant la totalité des contacts interatomiques.

Figure 4. Empreintes digitales avec pourcentages de contribution, à la SH globale autour du composé (2-CAHP), des différents contacts interatomiques présents

Figure 5. La région H-H vers la proximité de l'hydrogène H7 ($d_i = 1.15 \text{ \AA}$, $d_e = 1.10 \text{ \AA}$).

Figure 6. a) La griffe supérieure est attribuée aux donneurs d'hydrogène du cation. b) La griffe inférieure est attribuée aux accepteurs d'hydrogène de l'anion.

Figure 7. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts O...H à la SH établie autour a) des anions et b) des cations constitutifs du cristal.

Figure 8. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts C...H/H...C à la SH

Figure 9. Mode de représentation d_{norm} de la SH visualisant l'environnement anionique.

Figure 10. Mode de représentation d_i de la SH visualisant l'environnement anionique

Figure 11. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les anions hypophosphite

Figure 12. Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des anions (a) O...H/H...O (b) H...H

Figure 13. Mode de représentation d_e de la SH visualisant l'environnement anionique.

Figure 14. Mode de représentation d_{norm} et d_e de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et anion-cation.

Figure 15. Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et anion-cation.

Figure 16. Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des cations de type H...H

Figure 17. Mode de représentation d_i de la surface Hirshfeld visualisant les contacts C...H/H...C du cation.

Figure 18. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les cations.

Figure 19. Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la SH entourant les cations

Figure 20. Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans le composé 2-CAHP

**Chapitre III : Etude comparative de composés hybrides à base d'acide anthranilique
via l'analyse de la Surface Hirshfeld**

Figure 1. Association du motif dans le cristal (2-CADP). A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation de type boules et bâtonnets.

- Figure 2.** Mode de représentation dnorm de la SH visualisant l'environnement du composé (2-CADP).
- Figure 3.** Surfaces Hirshfeld en modes (a) dnorm et (b) de du composé (I).
- Figure 4.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) de tous les contacts Intermoléculaires.
- Figure 5.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) des contacts O...H/H...O.
- Figure 6.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) des contacts.
- Figure 7.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) de tous les contacts C—H... π
- Figure 8.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) des contacts C...O/O...C (a), O...O (b) et C...C (c).
- Figure 9.** Association du motif dans le cristal (2-CADPx). A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation de type boules et bâtonnets
- Figure 10.** Mode de représentation dnorm de la SH visualisant l'environnement du composé (2-CADPx).
- Figure 11.** Surfaces Hirshfeld en modes (a) dnorm et (b) de du composé (II).
- Figure 12.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (II) de tous les contacts.
- Figure 13.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) des contacts O...H/H...O.
- Figure 14.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (II) des contacts. H...H
- Figure 15.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (II) de tous les contacts C—H... π
- Figure 16.** Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (II) des contacts C...O/O...C (a), O...O (b) et C...C (c).
- Figure 17.** Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans les trois composés à base de 2-Carboxyanilinium avec [H₂PO₂⁻ Présent travail], [H₂PO₄⁻ Composé (I)] et [H₂PO₃⁻ Composé (II)] à 293 k.

Capitre IV : Spectroscopie IR et RAMAN de 2-Carboxyanilinium Hypophosphite
C₇H₈NO₂⁺. H₂PO₂⁻

- Figure 1.** Structure optimale de la molécule 2-CAHP obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p) (a) la méthode B3LYP/6-311G(d,p) (b).
- Figure 2.** Courbe de corrélation des longueurs de liaison expérimentales et théoriques du cation COOH-C₆H₄-NH₃⁺.
- Figure 3.** Courbe de corrélation des longueurs des angles expérimentales et théoriques du Cation COOH-C₆H₄-NH₃⁺.
- Figure 4.** Courbe de corrélation des longueurs de liaison expérimentales et théoriques de l'anion H₂PO₂⁻.
- Figure 5.** Courbe de corrélation des longueurs des angles expérimentales et théoriques de l'anion H₂PO₂⁻.
- Figure 6.** Les spectres IR expérimentaux et calculés pour 2-carboxyanilinium hypophosphite par les bases B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G(d,p).
- Figure 7.** Les spectres Raman expérimentaux et calculés pour 2-carboxyanilinium hypophosphite par les bases B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G(d,p).

Chapitre V : Analyse des populations

Figure 1. Graphique des charges de Mulliken du composé 2-carboxyanilinium hypophosphite du fonctionnelle B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G(d,p)

Figure 2. Potentiel électrostatique de la molécule 2-CAHP (a) : contour 2D, (b) : PES, (c) : MEP

Figure 3. Orientation du moment dipolaire du composé 2-CAHP.

Figure 4. Représentation des orbitales HOMO et LUMO du composé 2-CAHP.

Figure 5. Transfert de charge intramoléculaire dans le composé 2-CAHP.

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE A

Chapitre I : Généralités sur la liaison Hydrogène

Tableau 1. Glossaire de termes

Tableau 2. Classement des liaisons-H en proposé par Jeffrey.

Tableau 3. Classification des liaisons Hydrogènes faibles basée sur la force des donneurs et accepteurs.

Tableau 4. Fréquentes longueurs de liaisons Hydrogène dans les molécules biologiques.

Tableau 5. Caractéristique des différentes catégories de liaison Hydrogène.

Chapitre II : Les composés Hybrides

Tableau 1. Les classes des composés hybrides.

Tableau 2. Données structurales antérieures publiées pour les sels de 2-Carboxyanilinium monoprotonés

Chapitre III : Les méthodes d'analyses

Tableau 1. Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident électromagnétique

Tableau 2. Les caractéristiques du goniomètre

Tableau 3. Fréquences de vibration de quelques fonctions rencontrées dans les composés organiques

PARTIE B

Chapitre I : Synthèse, étude structurale et liaisons Hydrogène du composé Hypophosphite de 2-Carboxyanilinium $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Tableau 2. Paramètres et résultats de l'affinement de la structure (2-CAHP).

Tableau 3. Les distances (Å) dans le cation $COOH-C_6H_4-NH_3^+$.

Tableau 4. Les angles de liaisons (°) dans le cation $COOH-C_6H_4-NH_3^+$.

Tableau 5. Angles dièdres de la molécule 2-CAHP obtenus par rayons X.

Tableau 6. Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement $H_2PO_2^-$.

Tableau 7. Les longueurs des liaisons de l'ion hypophosphite présent dans ses différents sels.

Tableau 8. Liaisons hydrogène dans le composé hypophosphite de 2-carboxyanilinium hypophosphite

Chapitre III : Etude comparative des composés hybrides à base d'acide anthranilique via l'analyse de la Surface Hirshfeld.

Tableau 1. Données cristallographiques du cristal 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate.

Tableau 2. Données cristallographiques du cristal 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate.

Chapitre IV : Spectroscopie IR et RAMAN de 2-Carboxyanilinium Hypophosphite $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$

Tableau 1. Distances (Å) théoriques (DFT/B3LYP/6-31G(d,p) et expérimentales (DRX) du cation $COOH-C_6H_4-NH_3^+$.

Tableau 2. Angles de liaison (°) théoriques (DFT/B3LYP/6-31G(d,p), 6-311G(d,p) et expérimentaux (DRX) du cation $COOH-C_6H_4-NH_3^+$.

Tableau 3. Distances (Å) théoriques (DFT/B3LYP/6-31G(d,p), 6-311G(d,p) et expérimentales (DRX) de l'anion $H_2PO_2^-$.

Tableau 4. Angles de liaison (°) théoriques (DFT/B3LYP/6-31G(d,p), 6-311G(d,p) et expérimentaux (DRX) de l'anion $H_2PO_2^-$.

Tableau 5. Fréquences des modes de vibration calculées (DFT) en (cm^{-1}) et observées (IR et Raman) attribuées au mouvement du composé 2-carboxyanilinium Hypophosphite.

Chapitre V : Analyse des populations

Tableau 1. Les charges de Mulliken du composé 2-CAHP optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYP /6-311G(d,p).

Tableau 2. Les énergies du composé 2-CAHP estimées par les niveaux de calcul

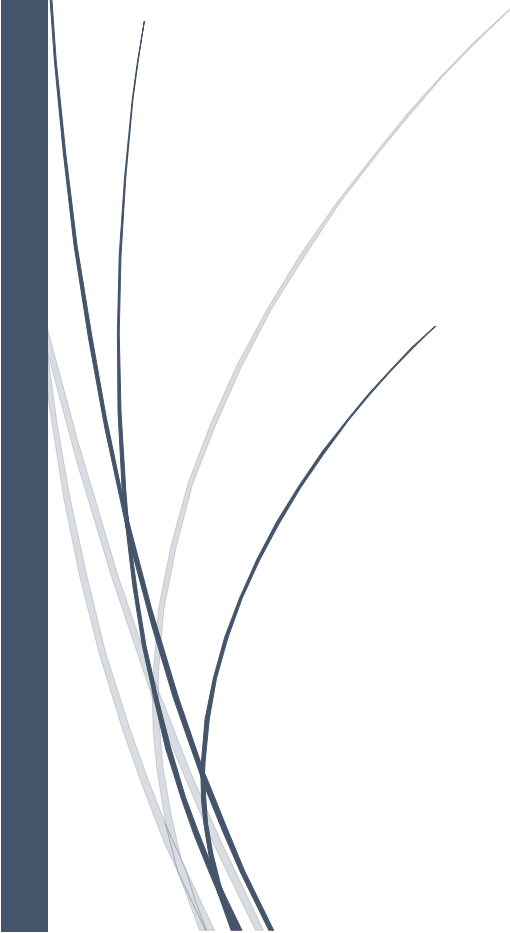
Tableau 3. Les paramètres thermodynamiques de la molécule 2-CAHP calculés par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) à la température 298,15 K.

LISTE DES PRINCIPALES ABREVIATIONS

CSD	Cambridge Structural Data Base
ONL	Optique non linéaire
2-CADP	2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate
2-CADPx	2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphite
2-CAHP	2-Carboxyanilinium Hypophosphite
RX	Rayon X
GOOF	Good of Fitness of fit
HF	Hartree-Fock
DFT	Density Functional Theory
KS	Kohn-Sham
SCF	Self consistent field
LDA	Local Density Approximation
LSD	Local spin density
GGA	Approximation des gradients généralisée
B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
STO	Slater type orbital
FP	Fonctions de polarisation
VEDA	Vibrational Energy Distribution Analysis
PED	Distribution d'énergie potentielle
FMO	Orbitales moléculaires frontières
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ΔE	Ecart énergétique
ESP	Potentiel électrostatique de surface
MEP	Potentiel électrostatique moléculaire
ρ	La densité électronique
SH	Surface de Hirshfeld
d_{norm}	Distance normalisée
d_e	La distance extérieure de la surface de Hirshfeld
d_i	La distance intérieure de la surface de Hirshfeld



INTRODUCTION GENERALE



*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

INTRODUCTION GENERALE

La chimie est la science de la compréhension de la matière et de sa symbolique son langage moléculaire qui ressemble au langage des mots constitue un passage obligé pour décrire les espèces. A tel point que l'on a pu dire que cette symbolique était, par rapport à ces espèces, ce que le solfège était à la musique. Elle se présente comme l'un des nœuds d'un réseau de connaissances comprenant la physique, la biologie, la géologie, l'écologie, les mathématiques, la médecine, l'histoire, l'économie, les sciences philosophiques, morales, religieuses et sociales. C'est la seule discipline capable de créer ses propres objets dotés de propriétés spécifiques et de les étudier et de les caractériser ^[1].

L'outil informatique a été mis en œuvre dans le domaine chimique dans le but de modéliser les structures moléculaires. Depuis cette époque, l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs a permis à la modélisation moléculaire de s'appliquer à des structures de plus en plus complexes de manière de plus en plus rigoureuse et réaliste. Ainsi, petit à petit, la modélisation moléculaire est devenue une nouvelle technique de compréhension des phénomènes chimiques et un outil de travail à part entière dans le domaine de la chimie structurale.

Ainsi, si on s'intéresse aux structures et conformations moléculaires, l'emploi de cette méthode peut être la source d'une meilleure compréhension des géométries observées ou attendues ^[2]. La modélisation moléculaire d'une molécule implique généralement une présentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule, suivie de l'application d'une méthode théorique, comme la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire et la mécanique quantique ; on peut ainsi déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la conformation des atomes d'une molécule et d'évaluer ses propriétés physico-chimiques.

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique ou l'activité biologique ^[3]. L'ambition d'un chimiste théoricien est d'être capable de prédire, confirmer ou réinterpréter l'expérience à l'aide de la modélisation moléculaire. En effet, la persévérance des chercheurs, et surtout la puissance de leurs moyens informatiques jouent en faveur de la chimie théorique et son champ d'application ^[4-5-6]. Ces méthodes théoriques sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des molécules et des matériaux.

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à la préparation de matériaux hybrides organique-inorganique ^[7-8]. Après la découverte de différentes structures macromoléculaires, un intérêt immense ^[9-10-11] s'est, récemment, développé pour la synthèse d'une nouvelle famille de matériaux dits hybrides. Ces composés sont des systèmes à base de matrice organique et d'anion inorganique (minéral) ^[12-13]. Les matériaux obtenus sont multifonctionnels : ils possèdent à la fois les propriétés mécaniques ou électroniques de la matière minérale et celles des molécules organiques, des polymères et des molécules biologiques associés.

Les matériaux hybrides concilient les propriétés des solides minéraux (magnétisme, conductivité électrique, propriétés optiques, résistance chimique, résistance en température) à celles des polymères organiques (légèreté, souplesse, flexibilité mécanique, mise en forme de couches) et/ou la fonctionnalité biologique de l'ADN, des protéines et autres biomolécules.

INTRODUCTION GENERALE

En outre, ces composés assurent des liaisons chimiques entre des entités minérale et organique et sont utilisés dans les biotechnologies, la médecine (diagnostic et thérapie), les revêtements (peintures) et les applications électrochimiques (affichage électro chrome et batteries).

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

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.

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).

Les matériaux hybrides de la classe I, objet de notre étude, sont basés sur des molécules que l'on rencontre souvent dans les mécanismes de la chimie de la vie. Elles sont utilisées dans un large domaine d'applications. Elles jouent aussi un rôle important dans le métabolisme cellulaire ^[14] et interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains comportements des macromolécules biologiques in vivo. Les interactions types liaisons hydrogène fortes observées dans ces macromolécules biologiques sont de même nature que celles formées entre les molécules actives et leurs sites de fixation dans l'organisme ; elles sont aussi identiques aux interactions qui régissent les réactions entre les acides aminés et les phosphates et sont à la base d'une multitude de mécanismes réactionnels faisant participer l'ADN, l'ARN, l'ATP et l'ADP ^[15-16]. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie », tout comme l'eau est la « molécule de la vie ». Cette idée est à l'origine de nombreuses recherches sur la synthèse et l'étude des propriétés de composés hybrides nouveaux riches en liaison hydrogène.

L'objectif de cette thèse repose sur la synthèse d'un nouveau composé hybride, la détermination de sa structure cristalline, enrichie par une étude théorique (optimisation moléculaires, étude vibrationnelle etc,...), permettant ainsi la compréhension de la relation entre la structure électronique et les propriétés du matériau étudié.

Dans le cadre de notre étude, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux matériaux hybrides de classe I riches en liaisons hydrogène, constitués d'anion minérale (hypophosphite) et d'acide aminé (acide anthranilique « l'acide 2-Carboxyaniline ») comme matrice organique ; en outre, nous effectuerons une comparaison de notre composé avec d'autre espèces hybrides existants dans la littérature.

Notre travail a pour objectif la préparation et la caractérisation d'un nouveau composé et de vérifier son originalité par des études structurales par diffraction RX et par les méthodes de la chimie théorique. Le choix des acides minéraux, par exemple l'acide hypophosphoreux (phosphinique) a été établi sur le fait que les acides forts laissent prévoir la libération de protons et par conséquent impliquent une protonation de la base organique sur le site susceptible d'acceptation. Une série des travaux à base d'acide anthranilique et des différents acides minéraux (phosphinique, phosphorique, phosphoreux) est effectuée. Dans

INTRODUCTION GENERALE

cette thèse, des calculs de chimie théorique quantique ont été utilisés pour l'étude des propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques du composé 2-carboxyanilinium hypophosphite.

Ce manuscrit est structuré en deux parties principales : une partie théorique rassemblant quelques concepts nécessaires à l'étude de la structure cristalline et une partie expérimentale présentant et commentant les divers résultats obtenus pour notre composé hybride original.

La première partie est présentée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une mise au point sur la liaison hydrogène. Nous aborderons une généralité sur quelques méthodes de caractérisation et de réactivité pour ce type de liaison.
- Dans un deuxième chapitre, nous présentons les types des composés hybrides riches en liaison hydrogènes, en mettant en évidence leur intérêt.
- Le troisième chapitre repose sur les spectroscopies IR et RAMAN, dans lequel on développera leurs différents aspects.
- Dans un quatrième chapitre, un aperçu général sur les différentes méthodes de calculs quantiques.

La deuxième partie est structurée en cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente la synthèse, l'étude structurale par analyse RX et les différentes liaisons hydrogène de notre composé : 2-Carboxyanilinium hypophosphite $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2O_2P^-$.
- Le deuxième chapitre repose sur une analyse complète et détaillée de la Surface de Hirshfeld.
- Une étude comparative de composés hybrides à base d'acide anthranilique via l'analyse de la surface de Hirshfeld est proposée et commentée dans le troisième chapitre.
- Les différents modes de vibrations en spectroscopies IR et RAMAN sont détaillés dans le chapitre quatre ; une comparaison entre les fréquences calculées et expérimentales y sera effectuée.
- Enfin, le chapitre cinq propose une analyse de population effectuée au niveau DFT, dans lequel sont présentés essentiellement les charges atomiques de Mulliken, le moment dipolaire moléculaire, les O.M frontières et des données thermodynamiques.

Nous concluons évidemment par une synthèse de nos résultats et par la présentation des diverses perspectives liées à notre modeste travail.

INTRODUCTION GENERALE

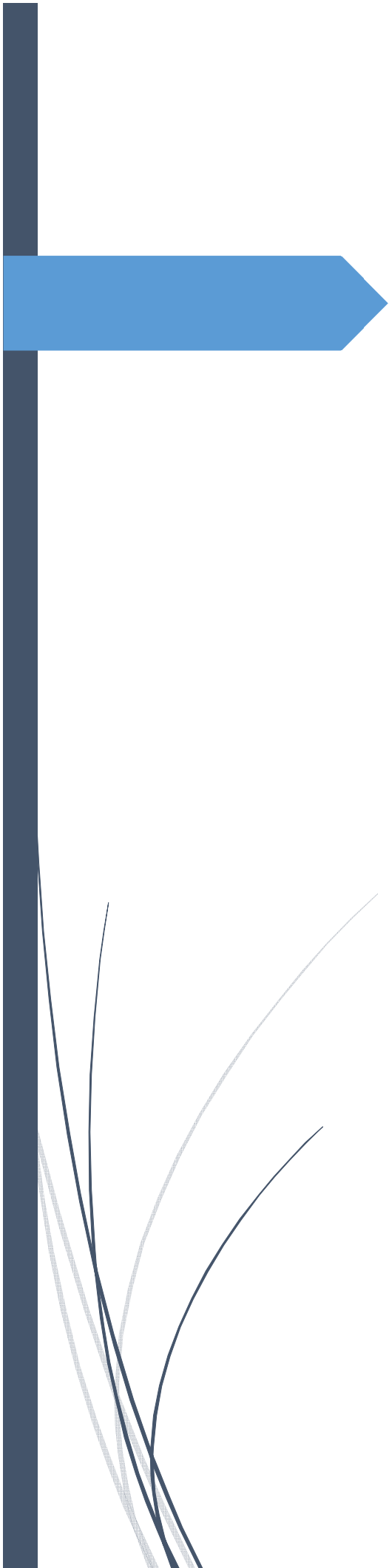
Références

- [1] Guenifa. F, Synthèse, caractérisation par diffraction des rayons x et liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides à base de perchlorate, Mémoire de magister, Constantine. Université deMentouri. 2008.
- [2] A. Albright; K. Burdett.H. Whangbo, Orbital interactions in chemistry, John Wiley & Sons, 2013.
- [3] H. Chermette, Spectra 2000. 22 -15.1993.
- [4] J. Smith; M. Karplus, Journal of the American Chemical Society. 114 -801.1992
- [5] T. Takigawa; T. Ashida; Y. Sasada; M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39. 2369. 1966
- [6] H. Buyukuslu; M. Akdogan; G. Yildirim; C. Parlak, SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.75, 1362, 2010.
- [7] Sanchez, C. &Ribot; F. New J. Chem. 18, 1007-1047, 1994.
- [8] Wen, J and Wilkes, G. L.Chem. Mater, 8, 1667-168, 1996.
- [9] R. K. O. Siegel, E. Freisinger, S. Metzger, B. Lippert. J. Am. Chem. Soc.120, 12000-12007, 1998.
- [10] C. R. Mayer, P. Herson, R. Thouvenot. Inorg. Chem. 38, 4159-4163, 1999.
- [11] A. Mazeaud, Y. Dromzee, R. Thouvenot. Inorg. Chem. 39, 6152-6158, 2000.
- [12] Sanchez, C. &Ribot, F. New J. Chem. 18, 1007-1047, 1994.
- [13] Hagrman, J. P., Hagrman, D. &Zubieta, J. Angew. Chem. Int. Ed. 38, 2638–2684, 1999.
- [14] Jeffrey, G. A. &Saenger, W. Berlin: Springer Verlag. pp. 245-250, 1991.
- [15] Kotsyubynskyy, D., Molchanov, S. &Gryff-Keller. Polish J. Chem. 78, 239-248, 2004.
- [16] Cooperman, B. S. & Chiu, N. Y. Biochemistry.12, 1676-1682, 1973.



PARTIE A

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*



Chapitre I : Généralité sur la liaison Hydrogène

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

Chapitre I : Généralités sur la liaison Hydrogène

I- Préambule

L'objectif de ce chapitre est de dresser l'état des lieux relatif à la liaison H qui intervient dans le cadre de ce manuscrit, en explicitant les termes techniques associés. Nous commencerons par une présentation succincte ayant trait à la nature de cette liaison ainsi qu'à ses propriétés. Nous nous intéresserons ensuite aux faits expérimentaux ayant mis la liaison hydrogène en évidence. Enfin, nous étudierons les résultats de spectroscopie la concernant, afin de les relier aux résultats que nous rencontrerons lors de nos études.

II- La notion de liaison Hydrogène

La liaison H est une des interactions intermoléculaires les plus étudiées à ce jour^{a, b}. Elle a été découverte il y a plusieurs années et le terme qui la désigne a été inventé à l'origine pour décrire la structure interne de l'eau. Cette interaction a depuis fait l'objet de nombreuses publications et d'ouvrages [1-2]. Signalons qu'elle joue un rôle capital dans les phénomènes de reconnaissance moléculaire dans les systèmes biologiques (structure en double hélice de l'ADN, structure secondaire et tertiaire des protéines, ...); la liaison H est de plus en plus utilisée par les chimistes pour induire et contrôler la formation d'assemblages moléculaires[3-4].

Donner une définition à la liaison-H est toujours sujet à débat [5-6-7], même s'il faut reconnaître que les définitions modernes sont généralement très proches de celles proposées par Pauling en 1963[8].

Selon la définition livrée par Steiner dans un article de revue qu'il a consacré à la liaison H [9], une interaction de type D-H...A peut être appelée liaison Hydrogène si la distance H...A est inférieure à la somme des rayons de van der Waals de ces deux atomes (Steiner parle de "liaison locale") et si le motif D-H se comporte comme un donneur de proton envers A. Cette interaction est essentiellement de nature électrostatique et de type dipôle-dipôle. Elle implique trois centres : un atome électronégatif D, l'atome donneur de liaison- H, un atome d'hydrogène H lié de manière covalente à cet atome (le motif D-H est parfois décrit comme le fragment donneur), et un atome A électronégatif qui joue le rôle d'accepteur. D est en général un atome d'oxygène, d'azote, un halogène, un atome de soufre ou de phosphore. Des atomes de carbone riches en électrons comme des motifs C_{sp}-H ou C_{sp2}-H peuvent aussi remplir la fonction de

^a Selon G. R. Desiraju, un article en relation avec la liaison-H est ajouté à la base de données SciFinder toutes les heures.

^b Les dernières recommandations en date de l'IUPAC (2011) concernant la définition de la liaison-H sont données dans la référence [5].

fragment donneur. Dans certains cas, le motif $C_{sp^3}-H$ de fragments méthyles ou éthyles peut aussi être impliqué dans des liaisons-H [10].

L'atome accepteur A est en général un site riche en densité électronique, comme des atomes portant des doublets électroniques non -liant : oxygène, azote, halogène, soufre, phosphore... Des liaisons H faibles peuvent aussi s'établir avec le nuage électronique de systèmes variés [11,3].

Généralement, on définit la liaison hydrogène (Figure 1) par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D-H.
- L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

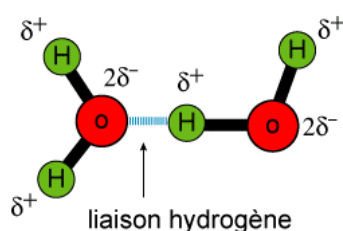


Figure 1. Liaison Hydrogène dans l'eau.

Un seul et même fragment donneur peut parfois être impliqué dans la formation de liaisons H mettant en jeu plusieurs accepteurs. Alors que la liaison-H que l'on peut considérer comme simple présente 3 centres (D, H et A), certaines liaisons pourront impliquer 4 ou même 5 centres selon les cas (on parlera alors de liaison H "bifurquée" et "trifurquée", respectivement (figure 2)

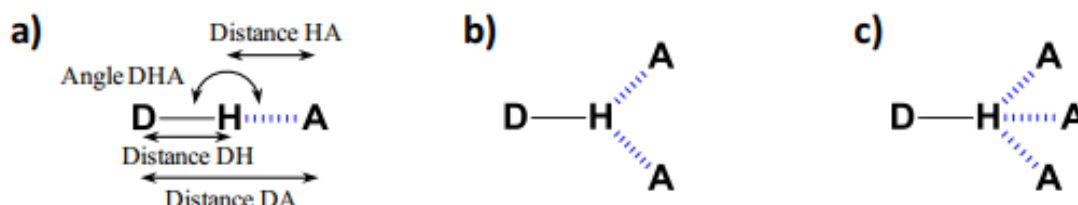


Figure 2. Différents types de liaisons-H. a) Liaison-H à 3 centres (simple) ; b) Liaison -H à 4 centres ("bifurquée") et c) Liaison-H à 5 centres ("trifurquée") [4-9].

Notons que les liaisons Hydrogène à quatre centres (four-center hydrogen bonds), dans lesquelles il y'a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structures cristallines (1%). Elles sont présentes quand tous les angles D-H...A sont supérieurs à 100° , fournissant une interaction H...A plus longue que celle observée dans les liaisons Hydrogène à trois centres (comme le cas que nous trouverons dans la suite de ce manuscrit).

III- Graphes du modèle de la liaison Hydrogène

Pour bien comprendre et décrire l'agencement des différentes entités dans une structure cristalline via les liaisons hydrogène, Kuleshova et Zorkii en 1980^[12] et M. C. Etter en 1990^[13] ont proposé une méthode d'établissement de graphe des liaisons hydrogène. Cette méthode a été bien décrite et développée par Etter et ses collaborateurs en 1990^[14] et Bernstein et ses collaborateurs en 1995^[15]. Elle devient une partie du langage de la chimie structurale, de la même manière que la notation des mécanismes réactionnels (SN2, E1 *etc.*) qui fait partie du langage de la chimie organique.

IV- Description d'un réseau de liaisons Hydrogène dans une structure cristalline

La description des structures à base de liaisons hydrogène nécessite la détermination de leur géométrie, l'identification et la compréhension de leurs enchaînements dans le réseau.

Le besoin d'une manière systématique de comprendre la nature des interactions assurant la cohésion des molécules organiques et de décrire l'enchaînement des liaisons hydrogène ont mené Etter en 1990 à proposer une méthode d'établissement d'un graphe de liaison hydrogène^[16]. Cette méthode a été développée et bien décrite par Etter, MacDonald et Bernstein^[17], puis par Etter en 1991^[18], Bernstein en 1991^[19] et Bernstein et ces collaborateurs en 1995^[20], suite à l'étude de nombreuses structures.

Cette méthode a permis l'identification de l'enchaînement des différents types des liaisons Hydrogène, qui nécessite en premier lieu la compréhension de la coopération de ces liaisons dans une structure cristalline (connectivité) et ce, afin de réduire les complications souvent observées avec les structures cristallines complexes. Des notations spécifiques sont proposées par Bernstein et Etter pour identifier les différents types de liaisons hydrogène dans un cristal. Celles-ci peuvent apparaître sous forme de chaînes finie ou infinie, de cycles ou d'interaction intramoléculaire. Le principe proposé pour définir un modèle de liaison hydrogène consiste à utiliser des chiffres et des lettres (tableau 1).

Tableau 1. Glossaire de termes [21,22].

Degré (n)	Nombre de liaisons hydrogène indépendantes
G	Le graphe des liaisons hydrogènes, peut être désigné par (C = chaîne), (R = cycle), (D = chaîne finie) ou (S = liaison intramoléculaire).
G ^a _d (n)	d = nombre de donneurs, a = nombre d'accepteurs. n = nombre d'atomes participants dans la liaison hydrogène (appelé degré par Etter), mis entre parenthèses,
Motif	Réseau de la liaison hydrogène ou un seul type est présent.
N1[a]	Graphe unitaire, [a] : liste de motifs ou un seul type de liaisons est présent.
N1[a,b]	Graphe binaire, [a,b]: liste de motifs ou deux types de liaisons sont présents.
Graphe de base	Met en jeu le plus petit degré dans un même type de liaison.
Graphe complexe	Met en jeu le plus grand degré dans un même type de liaison.

Pour chaque liaison Hydrogène deux directions peuvent être suivies :

- Du donneur à l'accepteur (D→A) cette orientation est représentée par : \vec{a} (Pour la liaison Hydrogène notée a).
- De l'accepteur au donneur (A→D) cette orientation est représentée par : \overleftarrow{a}
- La combinaison de ces symboles (R, C, D et S) et les deux orientations possibles (\vec{a} ou \overleftarrow{a}) forme le graphe qualitatif des liaisons hydrogène noté G (\vec{a}) ou bien G (\overleftarrow{a}).

Nous citons ci-dessous un exemple d'illustration (Figure 3) :

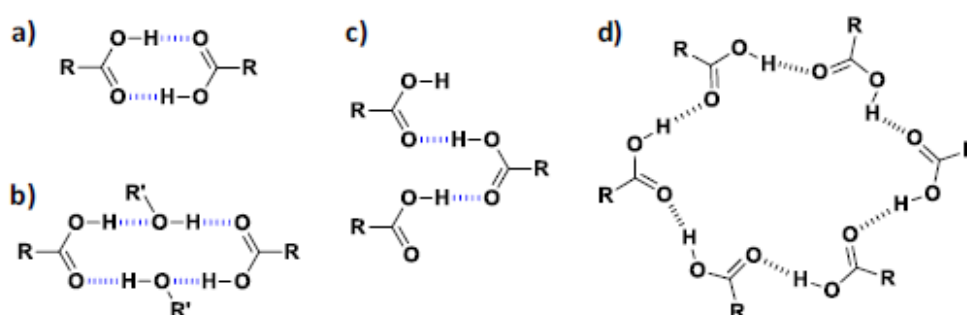


Figure 3. Quelques motifs de reconnaissance rencontrés dans le cas des fonctions acide carboxyliques Motifs $R_2^2(8)$ (a), $R_4^4(12)$ (b), C(4) (c) et $R_6^6(24)$ (d) [23].

V- Force des différents types de liaison H

La force de la liaison H est étroitement liée à la nature de D et de A (présence éventuelle d'une charge, électronégativité) et à leur environnement (encombrement stérique à proximité du

donneur et/ou de l'accepteur, environnement chimique,...). Globalement, elle varie entre 1 et 60 kJ·mol⁻¹ pour des associations entre fragments neutres, et elle peut atteindre des valeurs parfois supérieures à celles rencontrées pour certaines liaisons covalentes quand des fragments chargés sont associés les uns aux autres. A titre d'exemple, la liaison H dans le motif [F H...F] présente une énergie de 160 kJ·mol⁻¹. Plusieurs classements ont été proposés pour essayer de rendre compte de ces différences d'énergie ; selon les auteurs ou les articles, les terminologies "très fortes", "fortes" et "faibles" ou "fortes", "modérées" et "faibles" seront employées pour désigner des interactions sensiblement identiques : c'est la classification proposée par Jeffrey.

Dans ce classement, les liaisons H fortes correspondent aux interactions ayant des énergies de liaison supérieures à 60 kJ mol⁻¹, des distance A...D entre 2,2 et 2,5 Å et des angles D-H...A qui varient entre 170° et 180°. Elles sont souvent assistées par une/des charge(s) isotropique(s) (d'où l'utilisation de la terminologie "liaison H assistée par la charge", – CAHB, pour *Charge-Assisted H-Bond* en anglais – ou de la terminologie "liaison-H ionique"). Les plus fortes de ces liaisons possèdent un caractère covalent marqué qui se traduit par des distances entre D, H et A, très courtes. Les liaisons-H modérées présentent des énergies de liaison entre 15 et 60 kJ mol⁻¹. Leurs distances D...A varient entre 2,5 et 3 Å et des angles D-H...A entre 130° et 180° sont observés. Les liaisons -H faibles possèdent des énergies de liaison inférieures à 15 kJ·mol⁻¹ ; des distances A...D entre 3 et 4,5 Å et des angles D-H...A entre 90° et 180° sont décrits pour ces liaisons (voir tableau 2).

Tableau 2. Classement des liaisons-H en proposé par Jeffrey [1-2].

Type de liaison-H	Forte	Modérée	Fiable
Type d'interaction	Covalente	électrostatique	électrostatique/ dispersive
Distance A...H (Å)	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	>2,2
Distance D...H (Å)	2,2 - 2,5	1,5 - 3,2	>3,2
Rapport entre les longueurs D-H et H...A	D-H ≈ H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
Angle DHA (°)	170 - 180	>130	>90
Energie de liaison (KJ.mol-1)	>60	15 - 60	<15
Directionnalité	forte	modérée	faible
Exemple typiques [4]	[F...H...F] ⁻ [RCOO...H...OOCR] ⁻ [≡N...H...N≡] ⁺	-O-H...O = (ou N≡) -O-H...O = (ou N≡) -O-H...O-H...	C-H...O –ou N C/O/N-H...Halogène C/O/N-H... π

L'utilisation d'interactions comme les liaisons H peut permettre la formation d'assemblages moléculaires cristallins. La faiblesse relative des interactions s'établissant au moment de la formation de l'architecture moléculaire et le caractère réversible de ces interactions permettent la correction d'éventuels défauts structuraux pouvant intervenir lors de l'auto - assemblage.

En outre, le caractère directionnel et régiospécifique de ce mode d'interaction peut autoriser, dans certains cas la prédiction des associations moléculaires formées. [c_23].

La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif (Tableau 3) ; ainsi les liaisons de type O-H...A seront, par exemple plus intenses que les liaisons de type N-H...A. En l'absence de contrainte stérique, la liaison hydrogène est linéaire ; des écarts angulaires sont néanmoins tolérés mais ils réduisent son intensité [24].

Tableau 3. Classification des liaisons Hydrogènes faibles basée sur la force des donneurs et accepteurs.

Catégorie	Exemples
1. Donneur Faible – accepteur fort	C-H...O/N, C-H...Cl- Mo-H...O=C, Ir-H...Cl-Ir
2. Donneur fort – accepteur faible	O-H...Se, N-H...Co Cl-H...C=C, O-H...C-C
3. donneur faible – accepteur fort	C=C-H... π , C-H...M S-H... π , C-H...F-C
4. Autres variétés	N-H...H-B

Les liaisons hydrogène sont présentes dans de nombreux édifices macromoléculaires dont elles assurent la stabilité. Elles interviennent, par exemple, lors du processus de repliement des protéines et sont, avec les forces hydrophobes, les principales forces responsables de la stabilité des protéines globulaires [25].

VI- Mise en évidence de l'existence de la liaison hydrogène

Nous présentons ici quelques phénomènes physiques qui ont amené les scientifiques à s'interroger sur l'existence d'une liaison chimique particulière, mettant en jeu l'hydrogène et quelques atomes fortement électronégatifs. Ces phénomènes incriminés sont la variation anormale des constantes physiques, la formation d'édifices particuliers et certaines anomalies spectrales.

VI.1- Formation d'édifices particuliers

Les méthodes de diffraction des rayons X et des neutrons ont permis de prouver, par mesures d'angles et de longueurs de liaisons l'existence d'assemblages moléculaires comme ceux provenant de la dimérisation des acides carboxyliques (liaison intermoléculaire), ou du phénomène de chélation pour certains dérivés du phénol (liaison intramoléculaire).

^c Dans leurs articles, Steiner et Desiraju ont pour habitude d'écrire que pour des liaisons -H, "des géométries de liaisons linéaires ou proche de la linéarité sont favorisées par rapport aux géométries coudées". En outre, de nombreuses études statistiques ont été menées à partir des données fournies par la CSD (*Cambridge Structural Data base*) afin d'établir les caractéristiques géométriques associées à de nombreux coup les D/A. Par exemple dans le cas de liaisons- H de type O H...O, les facteurs géométriques suivant ont été mis en évidence $d_{DA} < 3,3$; $1,5 < d_{HA} < 2,4$ et $150^\circ < (DHA) < 180^\circ$.

L'étude de la structure de l'eau à l'état solide a mis en évidence que l'oxygène d'une molécule était au centre d'un tétraèdre régulier de quatre autres oxygènes (Figure 4), et d'un tétraèdre irrégulier de quatre hydrogènes. Cet édifice a trouvé une explication grâce à la liaison hydrogène entre molécules d'eau, en attribuant à l'oxygène deux liaisons Hydrogène intermoléculaires en plus de deux liaisons covalentes.

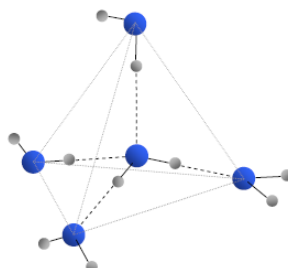


Figure 4. Coordination tétraédrique de l'eau solide par des liaisons Hydrogène [26_27].

VI.2- méthodes spectroscopiques

La liaison Hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H, entraînant une diminution de quelques centaines de cm^{-1} le nombre d'onde de la vibration d'étirement, ainsi qu'une augmentation importante de l'intensité. Par exemple, lors de la formation d'une liaison hydrogène avec le proton de la fonction alcool, il y'a affaiblissement de la liaison O-H et par conséquent une diminution du nombre d'onde en spectroscopie infrarouge, qui dans le cas d'une fonction alcool non associée par liaison hydrogène par H est de 3600 cm^{-1} , et qui en fonction du degré d'association, peut atteindre 3300 cm^{-1} . La liaison hydrogène influence également le spectre Raman par un glissement des fréquences de vibration intramoléculaire et l'apparition de bandes d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires.

VI.3- Interaction dipôle-dipôle

La liaison Hydrogène est modélisée par une interaction de type dipôle –dipôle, comme c'est le cas pour les liaisons de Van der Waals. L'atome donneur X (N, O ou F) fortement électronégatif et la tendance qu'a l'hydrogène de se polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur. Le noyau d'hydrogène et l'atome X forment alors un moment dipolaire fort. L'atome accepteur Y porteur d'un doublet non liant (polarisation très forte), est polarisé par le champ créé par le dipôle précédent.

L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome Y pourra s'approcher de X-H ; ceci est facilité par la petite taille de H et par une dimension modeste de X et de Y (2ieme ligne du tableau périodique des éléments). L'hydrogène reste donc lié de façon covalente à l'atome électronégatif d'origine, et sa distance à l'autre atome est réellement supérieure [28].

VI.4- Energie de la liaison

L'énergie de liaison compte quatre contributions attractives et une contribution répulsive. La contribution attractive majoritaire (pour au moins 2/3 de l'énergie de liaison) est électrostatique et correspond à l'interaction coulombienne entraînant les dipôles de molécules voisines à s'aligner selon le principe d'énergie minimale. Les autres sont dues à la polarisation d'une molécule sous l'influence du champ créée par sa voisine, au transfert de charge due à la délocalisation intermoléculaire des électrons, et à la corrélation de phase entre les déplacements instantanés des électrons qui stabilise la liaison. La contribution répulsive est une conséquence du principe d'exclusion.

L'énergie d'une liaison Hydrogène est de quelques dizaines de kilojoules par mole, alors qu'une liaison de Van der Waals a une énergie entre 1 et 4 kJ/mol et de plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène est d'environ 22,5 kJ/mol pour un dimère d'eau ; elle est de l'ordre de celles mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (300 K), ce qui explique son rôle essentiel dans les processus biologiques dont la réactivité est souvent conditionné par l'évolution dynamique du réseau de liaisons Hydrogène [29].

VII- Propriétés de la liaison Hydrogène

VII.1- Contraction de la distance entre les atomes donneur et accepteur

La distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur est bien plus petite que pour une liaison de Van der Waals, les molécules se rapprochant beaucoup plus que ne le permet la somme des rayons de Van der Waals. La distance entre X et Y, est alors approximativement égale à la somme des rayons de Van der Waals des atomes X et Y. La distance H...O est par exemple d'environ 1,9 Å dans le complexe >N-H...O=C<, alors que la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de 2,6 Å. La liaison covalente H-O est par contre d'environ 1,0 Å. Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons Hydrogène sont comprises entre 2,8 et 3,1 Å (Tableau 4).

Tableau 4. Fréquentes longueurs de liaisons Hydrogène dans les molécules biologiques [30].

	Distance X...Y (Å)	
-O-H...O<	2,8 ± 0,1	Liaison H dans l'eau
-O-H...O=C<	2,8 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H...O<	2,9 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H...O=C<	2,9 ± 0,1	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques
>N-H...N=	3,1 ± 0,2	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.

VII.2- Directivité de la liaison

L'angle de liaison est proche de 180° . Le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur. Cette directionnalité est une conséquence des 2 contributions attractives majeures que sont la contribution électrostatique et le transfert de charge, toutes deux hautement directionnelles. Elle est d'une très grande importance dans l'architecture moléculaire de la glace ou de l'eau à courte distance, ou encore dans l'organisation des structures biologiques régulières telles que les protéines (comme celle d'hélice) ou l'ADN.

VII.3- Processus coopératif

La formation d'une liaison Hydrogène entre deux molécules augmente la polarité de chacune d'elles. Cela a pour effet d'accroître la propriété d'autres atomes de la molécule, non encore engagés dans une liaison hydrogène, à être donneur ou accepteur de proton, et à favoriser ainsi la formation d'une deuxième liaison, et ainsi de suite.

VIII- Spectroscopies de la liaison hydrogène

VIII.1- Spectroscopie IR

La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H due au transfert de charge, entraînant un affaiblissement et un déplacement vers les basses fréquences de la vibration. Nous allons présenter quelques résultats obtenus lors d'études de la liaison O-H...O, et dont les résultats sont qualitativement similaires à ceux d'un système X-H...Y. La figure 5 présente le déplacement de la fréquence de vibration de la liaison O-H (OH) en fonction de la distance O...O [31].

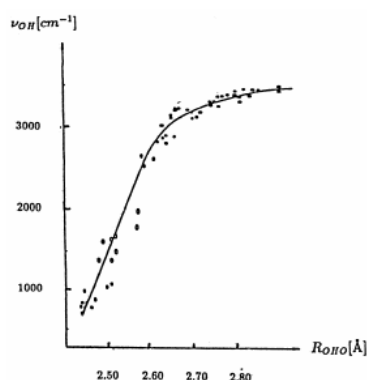


Figure 5. Résultats expérimentaux reliant la fréquence de vibration de la liaison O-H [32]

Ce glissement est accompagné d'une variation du profil de la bande spectroscopique ainsi que de son intensité. Nous avons résumé dans le tableau 5 les différentes catégories

d'associations avec leurs distances O...O, leurs énergies de liaison, ainsi que leurs positions et profils de bandes.

Quand la liaison OH est impliquée dans une liaison Hydrogène, la courbe d'énergie potentielle devient plus large et un second minimum apparaît (Figure 6). Les spectres larges sont caractéristiques de la présence des liaisons Hydrogène ; celles-ci influencent donc la bande.

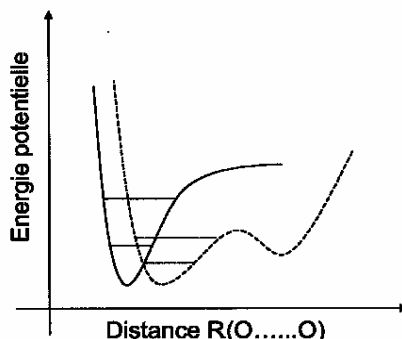


Figure 6. Energie potentielle pour une liaison libre OH (trait plein) et pour une liaison OH liée (trait pointillé) [33,34]

Des calculs ab-initio et des simulations de dynamique moléculaire, généralement complémentaires permettent d'obtenir des informations sur les fréquences et les modes de vibration correspondants [35].

Dans une étude théorique, Rundle et Parasol [34] relient la fréquence de vibration du mode d'étirement de la molécule d'eau à la distance entre les deux oxygènes de la liaison O-H...O. En 1974, Novak déduit de données expérimentales la correspondance entre ces deux quantités et obtient une relation entre la fréquence de A-H et la distance R (A...B) [36]. Cette relation permet d'attribuer à chaque fréquence de vibration une longueur de liaison moyenne. Plus la liaison est grande, c'est-à-dire quand deux molécules sont éloignées, plus la fréquence de vibration OH est importante. Cependant, cette relation a été établie dans les solides, et il ne paraît pas approprié de l'utiliser dans le cas de la phase liquide.

VIII.2- Spectroscopie Raman

La liaison Hydrogène est caractérisée en diffusion Raman par un glissement des fréquences de vibrations intramoléculaires et l'apparition de bandes d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires (Tableau 5). L'intensité de ces dernières reflète le nombre des proches molécules voisines dont les oscillations de liaison se couplent et se mettent en phase. Dans l'exemple de l'eau liquide, les spectres de diffusion Raman font apparaître une bande d'absorption d'intensité croissante lorsque la température est abaissée, due au couplage et à la mise en phase des oscillateurs intermoléculaires constitués par les liaisons O-H...O.

L'intensité de la résonance ainsi produite est très sensible au nombre d'oscillateurs couplés, donc à l'ordonnement local qui reflète l'abondance et le regroupement des molécules. Les expériences de spectroscopie Raman permettent ainsi de suivre le renforcement de l'effet de résonance en fonction de l'abaissement de la température jusque dans le domaine de surfusion où le caractère collectif s'affirme de plus en plus.

Tableau 5. Caractéristique des différentes catégories de liaison Hydrogène [29].

Intensité de la liaison	Distance O...O (Å)	Energie de la liaison H (kcal/mol)	Position et profil de la bande spectroscopique de la liaison O-H ν_{OH} (cm ⁻¹)	Profil de la courbe d'énergie potentiel en fonction de la longueur de la liaison OH.
Molécules libres	∞			
Faible	2.9 - 2.8	5 - 6		
Moyenne à forte	2.8 - 2.6	6 - 9		
Forte (asymétrique)	2.6 - 2.5	9 - 15		
forte (quasi symétrique)	2.5 - 2.47	15 - 20		
Très forte (symétrique)	2.45			

3000 2000 1000

IX- Les méthodes théoriques

Les méthodes les plus approximatives de mécanique quantique sont connues comme semi-empiriques car elles simplifient les calculs en faisant usage d'un certain nombre de paramètres empiriques, telles que l'énergie d'ionisation d'un atome donné, parfois dérivés de l'expérience, mais aussi évalués afin que les résultats définitifs reproduisent plus étroitement certaines quantités expérimentales. Largement utilisées pour étudier les liaisons hydrogène dans les années 1960 et 1970 [37], les méthodes semi-empiriques sont rarement appliquées de nos jours.

Des méthodes dites ab-initio, n'employant pas de paramètres ajustables ont remplacé les procédures semi-empiriques et elles sont beaucoup plus exigeants en termes de ressources informatiques ; cependant, la modernisation de ces dernières a fait de telles approches plus accessibles et même routinières, du moins pour les systèmes de taille modérée. Le niveau de fiabilité de ces méthodes peut être systématiquement amélioré par étapes par l'élargissement de l'ensemble de base, couplé à l'application de traitements plus complets de la corrélation électronique. En effet, certains calculs plus précis des systèmes de liaison d'hydrogène à ce jour ont été réalisés de cette manière [38].

Le plus récent ajout à cet arsenal de méthodes théoriques est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui est généralement beaucoup moins grand en temps de calculs que les méthodes ab-initio, et peut donc être appliquée à des systèmes de grande taille [39]. Ces méthodes sont similaires à certains égards à des approches ab-initio, avec la distinction majeure que la DFT considère toutes les orbitales moléculaires en une seule fois, par la densité totale d'électrons, ce qui conduit à leur plus grande efficacité.

Ils ont été appliquée à des liaisons hydrogène [40_41], au début des années 1990. Leurs principales lacunes se situent d'abord dans leur incapacité à comprendre les forces de dispersion d'une manière systématique ; néanmoins, il y a des efforts [42_43] en cours pour corriger ce problème, en particulier depuis, la dispersion peut être l'un des contributeurs majeur à la liaison hydrogène. Aussi d'une certaine préoccupation c'est la multiplication des nombreuses variantes de DFT.

Des calculs quantiques permettent de déterminer la structure la plus stable d'un complexe donné qui permet de fournir des données structurales, mais également une description plus complète de la surface d'énergie potentielle. Ils sont également capables de prévoir les spectres de vibration et de fournir des images claires des mouvements atomiques qui accompagnent chaque mode normal. Ces analyses sont généralement effectuées au niveau harmonique, qui peut être en contradiction avec les données expérimentales, en particulier pour les interactions faibles liaisons hydrogène qui contiennent typiquement d'importantes contributions anharmoniques. Les déplacements chimiques RMN sont également facilement calculés [44], de même que les constantes de couplage [45].

X- Conclusion

Les forces non covalentes jouent un rôle important dans les réactions chimiques, la reconnaissance moléculaire et dans de nombreux processus biochimiques et chimiques. Alors que des liaisons covalentes fortes lient les atomes entre eux dans une molécule, les non covalents et faibles interactions déterminent la forme et la conformation de la molécule [46].

Par conséquent, la liaison hydrogène constitue un aspect très important pour la chimie supramoléculaire. Par exemple, le rôle de la liaison hydrogène déterminant la conservation des motifs des molécules dans des cristaux nécessite la reconnaissance et la compréhension des systèmes coopératifs de la liaison hydrogène. Comme avec les molécules, toute description de la structure supramoléculaire nécessite la connaissance de la connectivité et la géométrie. Pour Jeffrey la connectivité est le motif de liaison hydrogène [1_47].

La liaison hydrogène d'hélice et les structures des protéines proposées par Pauling, Corey et Branson et la liaison hydrogène paires-bases dans la structure de l'ADN par Watson et Crick sont des preuves de l'importance de la liaison hydrogène dans la structure et la fonction biologiques des macromolécules [48]. Jeffrey explique que des liaisons hydrogène fortes sont rares dans les structures biologiques, car elles sont trop rigides et pas faciles à casser [49].

Références

- [1] G. A. Jeffrey, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [2] G. Gilli, P. Gilli, Oxford Scholarship, 2009.
- [3] G. R. Desiraju, T. Steiner, OUP: Oxford, 108 - 113, 1999.
- [4] J. F. Stoddart, L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, The Royal Society of Chemistry, 2000.
- [5] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 83,1619-1636, 2011.
- [6] G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, 11,896-898, 2011.
- [7] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 52-59, 2011.
- [8] L. Pauling, 3 ed., Cornell University Press, Ithaca, 1963.
- [9] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 48-76, 2002.
- [10] A. Allerhand, P. Von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1715-1723, 1963.
- [11] M. Nishio, *J. Mol. Struct.*, 1018, 2-7, 2012.
- [12] L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii. *Acta Cryst. B36*, 2113-2115,1980.
- [13] M. C. Etter. *Acc. Chem.Res.* 95, 4601-4610, 1990.
- [14] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein. *Acta Cryst. B46*, 256-262,1990.
- [15] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. Chang. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*34, 1555-1573, 1995.
- [16] Etter,M.C, *Accts. Chem. Res*23: 120-26, 1990.
- [17] Etter M. C, MacDonald J. C, and Bernstein, J. *Acta Cryst. B46*, 256-262, 1990.
- [18] Etter,M.C, *J.Phys.Chem.*95: 4610-10,1991.
- [19] Bernstein, J. *.Acta Cryst B74*: 1004-10, 1991.
- [20] Bernstein,J., R.,E. Davis, L.Shimoni, and N-L.Chang, *Angew Chem Ind. Ed. Engl.* 34: 1555-73,1995.
- [21] Bernstein J.,Davis, R.E.Shimoni L,and. Chang, N.L.*Chem.Int.Ed.Engl.*,34,1555-1573,1995.
- [22] Bousseboua, R, Influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène dans de nouveaux composés hybrides. Thèse de Magistère .Université de Constantine, 2010.
- [23] Mouchaham.G, Architectures Supramoléculaires à Structures ouvertes Fondées sur la liaison Hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [24] Desiraju, G. R. & Steiner, T, Oxford University Press. 2-3; p. 24, 1999.
- [25] Myers, J. K. & Pace, C. N, *Biophys. J.* 71, 2033- 2039,1996.
- [26] Mc Quarrie, Rock, *Chimie générale*, De Boeck Université, troisième édition, 1992.
- [27] *Chimie*, P.Grécias, J.P.Migeon, Tec&Doc, quatrième édition, 2001.
- [28] A.D.Buckingham, D.Had i Ed., 1-12, 1997.
- [29] A.Gerschel, *Liaisons intermoléculaires*, InterEditions/CNRS Editions, 1995.
- [30] C.K.Mathews, K.E.Van Holde, K.G.Ahern, Hardcover, *Biochemistry*, Troisième edition 2001.
- [31] Cavillon.F, Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, 2004.
- [32] S.Bratos, H.Ratajczak and P.Viot, *Hydrogen-bonded liquids*, J.C.Dore and J.Teixeira Ed, 221-233, 1991.
- [33] U. Liddel and O. R. Wulf. *JACS*, 55, 3547, 1933.

- [34] R. E. Rundle and M. Parasol, *J Chem phys*, 20, 1487-88, 1952.
- [35] J. –J. Max and C. Chapados, *J Chem Phys*, 116(11), 4626-4642, 2002.
- [36] A. Novak, *Structure Bonding*, 18, 177, 1974.
- [37] S. Scheiner, *Theor. Chim. Acta*, 57, 71, 1980.
- [38] T. P. Tauer, M. E. Derrick, and C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A*, 109, 191, 2005.
- [39] Y. Zhao, and D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, 41, 157, 2008.
- [40] Y. Zhao, O. Tishchenko, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, 109, 19046, 2005.
- [41] L. Rao, H. Ke, G. Fu, X. Xu, and Y. Yan, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 86, 2009.
- [42] J. Antony, and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5287, 2006.
- [43] P. Jurecka, J. Cerny, P. Hobze, and D. R. Salahub, *J. Comput. Chem.*, 28, 555, 2007.
- [44] K. Wolinski, J. F. Hilton, and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8251, 1990.
- [45] J. E. D. Bene, S. A. Perera, R. J. Bartlett, M. Yañez, O. Mó, J. Elguero, J. and I. Alkorta, *J. Phys. Chem. A*, 107, 107, 2003.
- [46] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *CH/p Interaction: Evidence, Nature, and Consequences*, 1998.
- [47] T. W. Panunto, Z. Urbanczyk-Lipkowska, R. Johnson, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 7786, 1987.
- [48] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 864-871, 1964.
- [49] S. Belhouchat, *Etude théorique structurale des conformères du 3,3'-dichloro-4,4'-diphényle dihydrazone éthyle pyruvate*, Mémoire de Magister, Université de Batna, 2015.



Chapitre II : Les Composés Hybrides

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

Chapitre II : Les composés Hybrides

I- Définition

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux ^[1].

II- Classement des composés hybrides

Le classement des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et l'importance ou la force de l'interaction entre les phases organique (O) et inorganique (I) du matériau. Les classes principales sont au nombre de deux et regroupées dans le (Tableau 1).

La structure de la classe **I** qui résulte essentiellement d'interactions faibles et de type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une des deux phases dans l'autre.

Dans la classe **II**, les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe, soit d'une greffe et d'une incorporation d'une phase dans l'autre.

Tableau 1. Les classes des composés hybrides ^[2-3].

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	- Faibles : interactions électrostatiques	- Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	- Fortes : liaisons covalentes - Fortes et faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électrostatiques	- Greffée : O-I - Greffée et Incorporée : I et/ou O dans O-I

Indépendamment de la méthode mise en œuvre, la classe I correspond à un système hybride où le composant organique est piégé dans un réseau inorganique. Seules des liaisons hydrogène, de Van der Waals ou encore ioniques apportent la cohésion de la structure entière.

Les composés hybrides "organique-inorganique" de classe I font l'objet d'un intérêt croissant et de nombreuses études en regard d'un nombre très grand d'applications (Soghomonian et al, 1995 ; Mayer et al, 1999), en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique et certaines propriétés d'un polymère (ou d'une molécule organique). L'un des plus anciens hybrides conçus par l'homme (vers 800 ap. JC), est le pigment «Bleu Maya», présent sur de nombreuses fresques et objets décorés de MésoAmérique. La molécule organique d'indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) se trouve incorporée dans une matrice argileuse (palygorskite $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$), permettant ainsi d'associer couleur de l'un et caractéristiques minérales de l'autre (résistance chimique, stabilités thermique et mécanique, orientation et mise en ordre)^[4].

Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste. Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio inorganiques.

Les applications de ces matériaux couvrent des champs très variés telles que les propriétés électriques ^[5-6] magnétiques ^[7-8], optiques (optique non linéaire)^[9-10] électroluminescence^[11], ionique^[12-13] l'opto-électronique^[14], les systèmes catalytiques^[15] et le domaine médical ou pharmaceutique^[16]. Les composés hybrides à base d'acide anthranilique comme matrice organique ont fait l'objet de plusieurs publications ces dernières années et montrent leur importance dans plusieurs domaines.

III- La molécule 2-aminibezoïque (acide anthranilique)

L'acide anthranilique (Figure 1) est aromatique qui se produit physiologiquement comme métabolite du tryptophane d'acide aminé. Il est employé commercialement comme intermédiaire dans la synthèse de colorants ^[17].

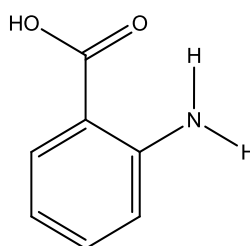


Figure 1. L'acide anthranilique

Son ester méthylique est largement utilisé en parfumerie. L'anthranylate de méthyle (Figure 2) possède une odeur de fleur d'oranger ; il est utilisé dans la composition d'arômes de jus de raisin et d'agrumes. Ce composé est préparé par estérification de l'acide anthranilique par le méthanol [18].

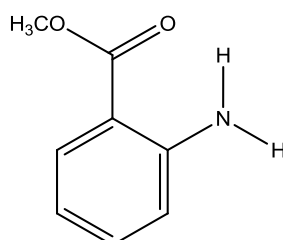
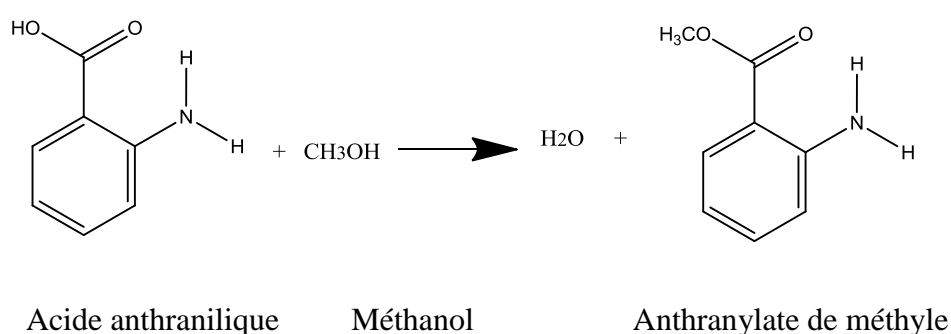


Figure 2. L'anthranylate de méthyle.



L'acide anthranilique est un acide qui entre dans la famille des anti-inflammatoires, les dérivés de l'acide anthranilique sont des anti-inflammatoires non stéroïdiens répartis en plusieurs familles chimiques :

- Les AINS (anti-inflammatoires non stéroïdiens) fénamates, dérivés de l'acide anthranilique, avec l'acide niflumique.
- Les dérivés pyrazolés, avec la phénylbutazone.

IV- Etude par diffraction des rayons X des structures cristallines des Composés hybrides à base d'acide anthranilique

Dans ce manuscrit nous nous sommes intéressés à une famille de complexes semi organiques à base d'acide anthranilique « 2-aminobenzoïque ». Une recherche bibliographique sur les structures cristallines des composés hybrides à base de cette acide a mis en évidence l'existence de plusieurs composés. Une série de sels de 2-carboxyanilinium a été synthétisée par action de solutions diluées de différents acides minéraux type phosphate [19], phosphite [20-21], arsénique [22], sulfate [23-24], nitrate [25], perchlorate [26], chlorure [27], bromide [28] et organiques et analysée par radiocristallographie.

Tableau 2. Données structurales antérieures publiées pour les sels de 2-Carboxyanilinium monoprotonés

Structure	Groupe d'espace et Paramètres de maille.	Liaison Hydrogène			Réf
		Nbr et Type de contact	Angle en (°)	Distance d (D...A) en (Å)	
2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate $C_7 H_8 N O_2^+, H_2PO_4^-$	P -1 Système Triclinique a= 4.8541(8), b= 9.9845(9) c =10.4849(2) $\alpha=108.383(5)$, $\beta= 97.816(8)$ $\gamma = 96.071(6)$	(3LH) O—H...O (3LH) N—H...O (2LH) C—H...O	[167 - 173] [159 - 174] [100 - 135]	d (O...O) = [2.564 – 2.794] d (N... O) = [2.852 – 2.888] d(C... O) = [2.759 – 3.999]	[19]
2-Carboxyanilinium dihydrogen phosphite $C_7 H_8 N O_2^+, H_2PO_3^-$	P -1 Système Triclinique a = 4.8757(6) b=9.4597(6) c= 10.0801(5) $\alpha=78.929(3)$, $\beta =76.058(4)$ $\gamma= 86.814(2)$	(2LH) O—H...O (3LH) N—H...O (1LH) C—H...O	[167 - 178] [169 - 173] [132]	d (O...O) = [2.6059 – 2.6085] d (N... O) = [2.8589 – 2.9160] d(C... O) = [3.2542]	[20]
2-Aminoanilinium phosphite $C_6 H_9 N_2^+, H_2PO_3^-$	P 2₁/c Système Monoclinique $\alpha = 11.212(8)$ b= 5.992 (5) c =13.204(14) $\alpha =90$, $\beta =110.16 (3)$ $\gamma= 90$	(1LH) O—H...O (5LH) N—H...O	[168] [155 - 172]	d (O...O) = [2.719] d (N... O) = [2.690 – 3.061]	[21]
2-Carboxyanilinium dihydrogenmonoarsenate $C_7 H_8 N O_2^+, H_2AsO_4^-$	P 2₁/c Système Monoclinique a= 9.867(2) b= 10.827(3) c =9.305(2) $\alpha =90$, $\beta =100.19(5)$ $\gamma= 90$	(3LH) O—H...O (3LH) N—H...O	[160 - 174] [162 - 172]	d (O...O) = [2.552 – 2.633] d (N... O) = [2.834 – 2.932]	[22]
bis(2-Carboxyanilinium) sulfate monohydrate $2(C_7 H_8 N O_2^+), SO_4^{2-}, H_2 O$	P 2₁/c Système Monoclinique a =11.0632(5) b= 15.8711(9) c= 9.9597(4) $\alpha = 90$, $\beta = 97.559(3)$ $\gamma= 90$	(5LH) O—H...O (10LH) N—H...O	[129 - 171] [129- 173]	d(O...O) = [2.577 – 3.231] d (N... O) = [2.687 – 3.348]	[23]

2-carboxyanilinium nitrate $C_7 H_8 N O_2^+, NO_3^-$	P 2₁/n Système Monoclinique a = 12.2368(7) b = 5.0082(3) c = 14.8395(9) $\alpha = 90, \beta = 108.270(1)$ $\gamma = 90$	(1LH) O—H...O (7LH) N—H...O (2LH) C—H...O	[170] [117- 173] [143 – 163]	d(O...O) = [2.667] d(N... O) = [2.678 – 3.443] d(C... O) = [3.237 – 3.378]	[25]
2-carboxy-4-methylanilinium perchlorate. $C_8 H_{10} N O_2^+, ClO_4^-$	P 2₁/a Système Monoclinique a = 7.3914(2) b = 11.6712(10) c = 12.5913(9) $\alpha = 90, \beta = 91.455(4) \gamma = 90$	(4LH) N—H...O	[137- 159]	d(N... O) = [2.983 – 3.236]	[26]
2-Carboxyanilinium chloride monohydrate $C_7 H_8 N O_2^+, Cl^-, H_2 O$	C 2/c Système Monoclinique a = 23.094(4) b = 4.7833(8) c = 16.381(3) $\alpha = 90, \beta = 91.605(9) \gamma = 90$	(3LH) O—H...O (3LH) N—H...O	[159- 171] [142.1– 167.5]	d(O...O) = [2.539 – 3.1452] d(N... O) = [2.6820 – 3.1464]	[27]
2-Carboxyanilinium bromide monohydrate $C_7 H_8 N O_2^+, Br^-, H_2 O$	C 2/c Système Monoclinique a = 23.515(2) b = 4.8923(4) c = 16.5222(12) $\alpha = 90, \beta = 91.569(5) \gamma = 90$	(1LH) O—H...O (1LH)Ow—H...O (1LH)Ow—H...Br (3LH) N—H...O	[171] [157] [159] [140 – 171]	d(O...O) = [2.545] d(Ow... O) = [2.793] d(Ow... Br) = [3.277] d(N... O) = [2.676 – 3.299]	[28]

L'étude par diffraction des rayons X des composés hybrides a montré que la protonation s'effectue toujours sur l'azote N parce qu'il constitue le seul site idéal sur le cation 2-carboxyanilinium. Les groupements $-NH_3$ et $-COOH$ du cation sont engagés dans des liaisons hydrogène de type $N-H\dots O$ et $O-H\dots O$ entre les cations et avec les différents anions ($H_2PO_4^-$, $H_2PO_3^-$, $H_2AsO_4^-$, NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- ,). Les contacts intermoléculaires varient entre (2.5785 et 2.8451) Å et (2.7829 et 3.1148) Å et des valeurs d'angles varient entre (159.87° et 173°) et (144.44° et 170.44°) respectivement. On observe aussi des liaisons de type $C-H\dots O$, leurs distance variant entre (3.0834 et 3.8895) Å et les angles entre (125° et 149°). Les données des contacts intermoléculaires sont rassemblées dans le tableau 2.

D'après les valeurs des distances et des angles des liaisons hydrogènes, on remarque que les contacts $C-H\dots O$ sont les plus longue >3.2 , indiquant ainsi qu'elles sont de type faible. Par contre, les liaisons $N-H\dots O$ et $O-H\dots O$ sont de type modéré puisque leurs angles $>130^\circ$ et leurs distances comprises dans l'intervalle [1.5 et 3.2] Å. Cette variation est due à la différence de l'électronégativité des donneurs et accepteurs constituant la liaison hydrogène ; tous ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par Jeffrey [29,30].

Après une recherche bibliographique effectuée sur la *Cambridge Structural Data Base (CSD)* et concernant la famille des complexes à base d'antranilique, nous avons répertorié **15** composés hybrides (Tableau 2) parmi **107** composés. L'étude des composés à base de l'antranilique a montré que la plupart d'eux cristallisent dans le système monoclinique avec **60** groupes d'espaces ; parmi ces composés, **31** structures cristallines appartiennent au groupe d'espace centrosymétriques **P 2₁/c**, suivies par le système triclinique avec **38** groupes **P-1**. Les sept composés qui cristallisent dans le système orthorhombique sont centrosymétriques et on trouve une seule structure cubique **Ia-3**.

La répartition des systèmes cristallins des composés à base d'antranilique « 2-aminobenzoïque » est schématisé par la figure 3.

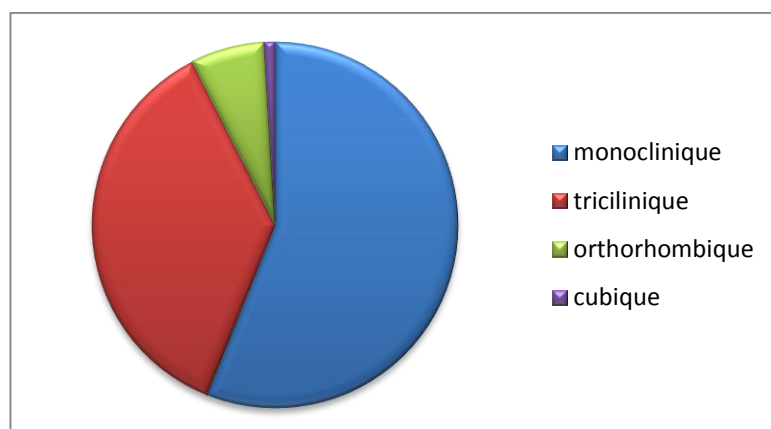


Figure 3. La répartition des systèmes cristallins des composés à base d'antranilique « 2-aminobenzoïque »

V- Les composés hybrides à base de phosphite et phosphate

Les composés hybrides à base de phosphite ou phosphate 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) [31], stabilisation de polymères, et optique non linéaire (ONL). En outre, ces systèmes constituent des unités élémentaires des molécules biologiques [32].

Les premiers travaux sur les composés hybrides à base de phosphate et de phosphite datent des années 80 et depuis, ils ont été orientés vers la conception et la caractérisation de ces systèmes. On peut à ce propos citer les travaux de M. T. Averbuch-Pouchot et al [33_34], J. Baran et al [35_36], J.A. Paixão et al [37_38] ou encore W.T.A. Harrison et al [39_40].

VI- Les différents arrangements des composés hybrides

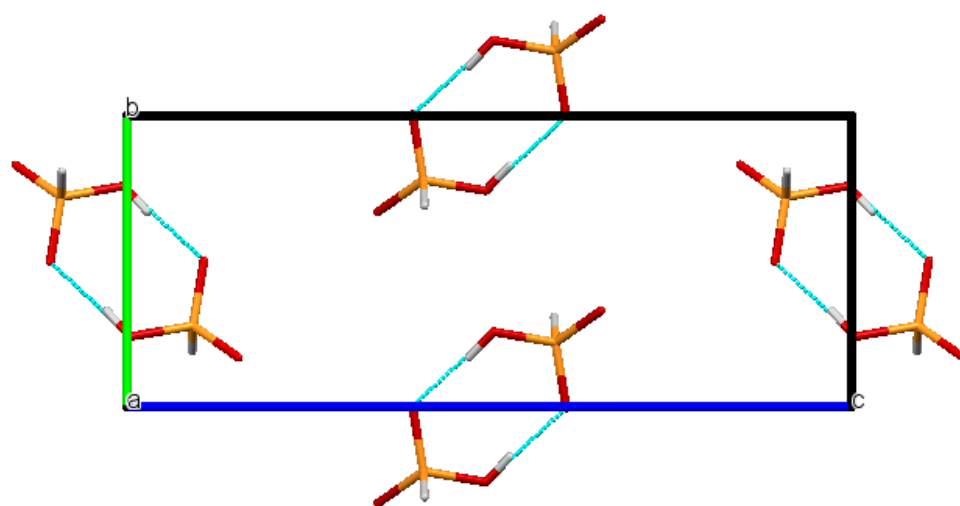
Si on classe ces matériaux hybrides selon les interactions existantes entre les groupements phosphites ou phosphates et leurs modes d'arrangements, on peut distinguer trois familles :

- 1- Arrangement en dimères.
- 2- Arrangements sous forme de clusters
- 3- Arrangement en chaînes.
- 4- Anions libres ou non liés.

VI.1- Arrangement en dimères

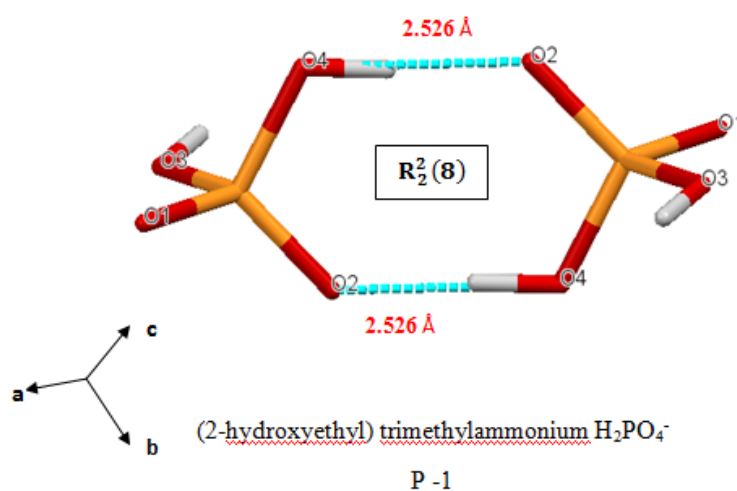
Dans la famille des dimères, les groupements phosphites H_2PO_3^- sont connectés entre eux en paires par des liaisons hydrogène centrosymétriques fortes pour former des dimères de formule $[(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)]^{2-}$ (Figure 4).

Cet arrangement est observé dans des composés centrosymétriques : 2-amino-5-nitropyridinium hydrogène phosphite [41] anilinium hydrogène phosphite [42], 3-ammonium propanoic acid hydrogène phosphite [43] et le diphenylguanidium hydrogène phosphite phosphorous-acid water [44].

tert-Butylammonium phosphite^[45](P 2₁/c)**Figure 4.** Les dimères $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$

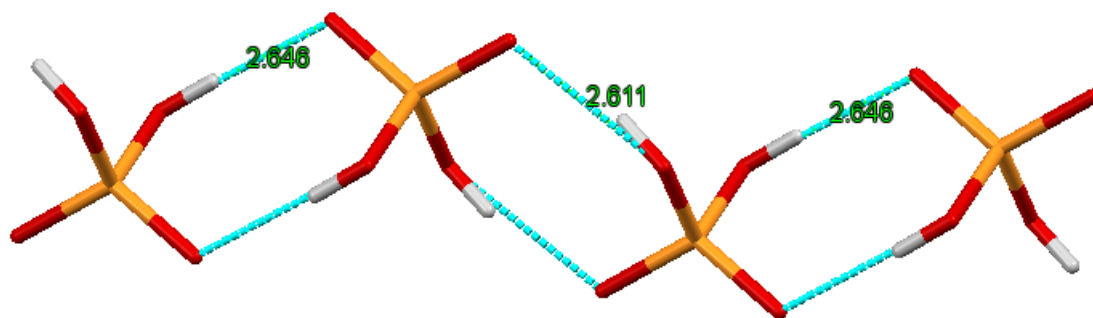
Il est important de souligner que les distances inter anions O—O dans les dimères sont de même grandeur que les distances O—O intra anions. Les distances P—P sont les plus courtes par rapport aux autres arrangements et elles varient entre 4,095 et 4,203 Å^[46].

Dans les composés (2-hydroxyethyl)triméthylammonium dihydrogenphosphate^[47] (Figure 5), 2-Cyanoanilinium dihydrogen phosphate^[48] qui contiennent les groupements phosphates $H_2PO_4^-$ forment des dimères de formules $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$ centrosymétriques puisqu'ils sont formés par deux groupements similaires.

**Figure 5.** Les dimères $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$

Les groupements forment aussi des dimères de formules $[(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8)]^{2-}$ non centrosymétriques puisqu'ils sont formés par deux groupements différents dans la structure L-Alanine dihydrogèmonophosphate^[49] et L-B-méthyle alaninium dihydrogèmonophosphate^[50]

Les groupements H_2PO_4^- forment aussi des enchainements par des cycles de formules $\mathbf{R}_2^2(8)$ dans les composés 3-Amino-2-chloropyridinium dihydrogenphosphate^[51] (Figure 6), Benzamidinium dihydrogenphosphate^[52]



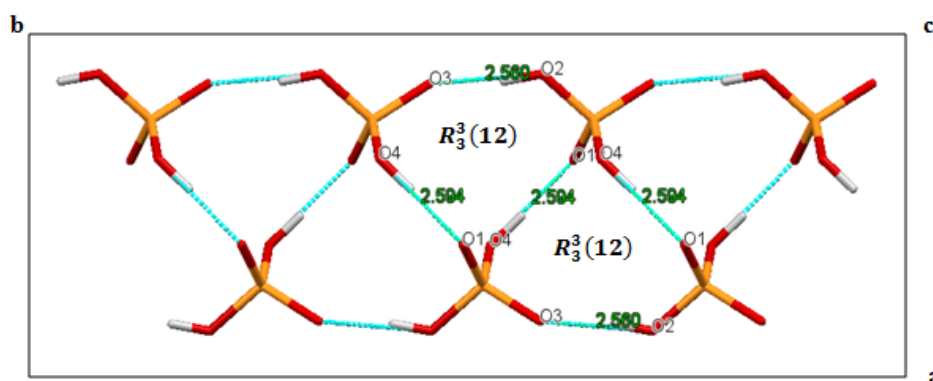
Benzamidinium dihydrogenphosphate

P 2₁/c

Figure 6. L'enchainement des dimères $[(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8)]^{2-}$

VI.2- Arrangement sous forme des clusters

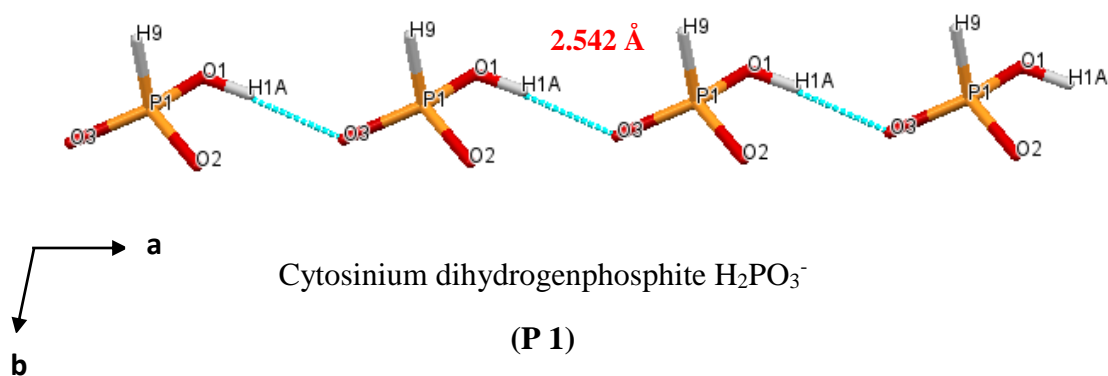
Les groupements H_2PO_4^- , forment des clusters à partir des interactions $\mathbf{R}_4^4(16)$ dans les structures cristallines des composés 4-carbamoylpyridinium dihydrogenphosphate^[53] Tris(méthylammonium) hydrogenphosphate dihydrogenphosphate^[54]. Dans les structures du 2-Amino-3-carboxypyridinium dihydrogenphosphate^[55] 2-Amino-4,6-diméthylpyrimidinium dihydrogenphosphate^[56] 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 $[(\text{H}_8\text{P}_4\text{O}_{16})]^{4-}$. Sur la figure 7, nous observons que ces deux composés à base de pyridine les clusters sont formés à partir des interactions $\mathbf{R}_3^3(12)$ avec le même arrangement des groupements H_2PO_4^- et qui cristallise dans le même groupe d'espaces P2₁/n.

2-Amino-4,6-diméthylpyrimidinium H_2PO_4^- (P 2₁/n)**Figure 7.** Les clusters $[(\text{H}_8\text{P}_4\text{O}_{16})]^{4-}$

VI.3- Arrangement en chaînes

Les groupements H_2PO_4^- , forment des chaînes de formule $[(\text{H}_2\text{PO}_4)_n]^{n-}$ dans les structures cristallines des composés Bis L-Serine dihydrogèmonophosphate^[57], DL-Threoninium dihydrogèmonophosphate^[58], DL-Valinium dihydrogèmonophosphate^[59], Glycylglycinium monohydrate dihydrogèmonophosphate^[60], L-Histidinium dihydrogèmonophosphate monohydrate^[61-62], Sarcosine dihydrogèmonophosphate^[63] et DL-phenylalaninium dihydrogèmonophosphate^[64]. Cet arrangement est observé aussi dans la structure du composé L-Argininium dihydrogèmonophosphate monohydrate^[65-66-67], 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphate^[19].

Les groupements H_2PO_3^- forment aussi des chaînes de formule $[(\text{H}_2\text{PO}_3)_n]^{n-}$ dans la structure cristalline du composé Cytosinium dihydrogenphosphite^[68] (Figure 8) et 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphite^[20].

Cytosinium dihydrogenphosphite H_2PO_3^-

(P 1)

Figure 8. Les chaînes $[(\text{H}_2\text{PO}_3)]_n^{n-}$ dans la structure Cytosinium dihydrogenphosphite.

VI.4- Arrangement sous forme d'anions libres

Dans les composés L- Histidinium phosphite [69], 2-Aminoanilinium Phosphite [70], Valinium hydrogènephosphite [71] et Bis (melaminium) hydrogènephosphite tétrahydrate [72], les anions H_2PO_3^- se trouvent sous forme d'anions libres (Figure 9) et aucune interaction n'est observée entre eux.

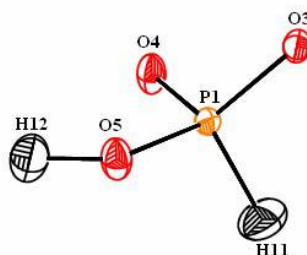


Figure 9. L'anion libre H_2PO_3^- [46]

On observe aussi les anions H_2PO_4^- se trouvent sous forme d'anions libres dans le composé 2-Aminoanilinium phosphite [21].

VII- Analyse de l'arrangement des composés 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate et 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphite

Parmi tous les sels présentés à base de phosphite et phosphate, nous nous sommes particulièrement intéressées à l'attaque de l'acide anthranilique par la solution diluée d'une série d'oxoacide du phosphore $\text{H}_x\text{P}_y\text{O}_z$ (milieu dans lequel nous avons travaillé dans ce manuscrit mais dans une solution d'acide hypophosphoreux) dans le but de faire une comparaison et comprendre l'agencement de chaque composé.

Pour ce faire, nous avons opté pour deux nouveaux composés : Le 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate (2-CADP) (**composé I**) [19] noté $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+$, H_2PO_4^- et le 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphite (2-CADPx) (**composé II**) [20] noté $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+$, H_2PO_3^- .

L'étude structurale par diffraction des rayons X par Benali et al [19-20] a montré que ces composés cristallisent dans le système triclinique avec le même groupe d'espace P-1 (Figure 10).

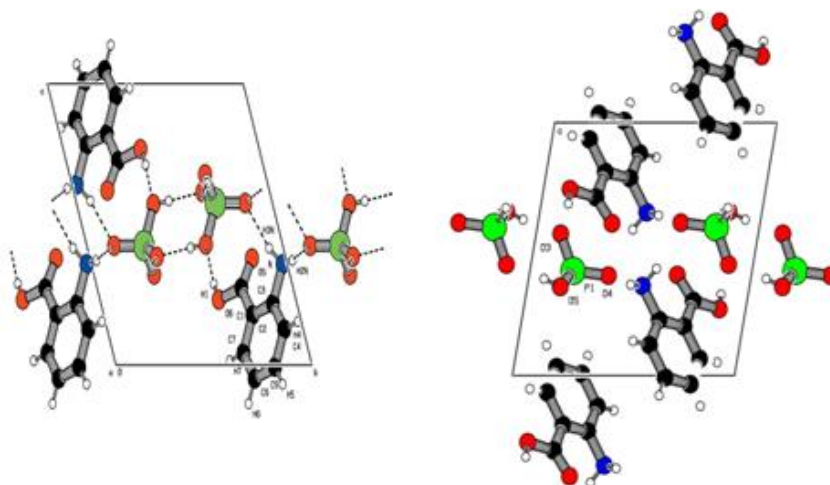


Figure 10. Vue de la structure du (a) (composé I) et (b) (composé II) suivant la direction [100].

Les cations organiques et les anions minéraux sont liés les uns aux autres par des interactions via des ponts hydrogène de type O-H...O et N-H...O, donnant naissance à un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. La force de la liaison hydrogène peut être interprétée selon des critères de la distance O...O ou N...O et aussi selon les angles O-H...O, N-H...O. Les hydrogènes N-H des groupements amine sont engagés dans de fortes liaisons hydrogène avec les anions dihydrogenphosphate (Figure 11) ou dihydrogenphosphate.

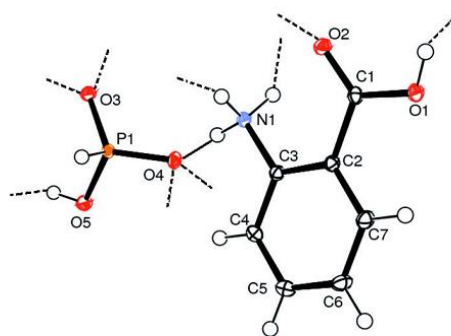


Figure 11. Liaisons hydrogène dans le composé (II)

Les interactions interanions de type P-O-H...O-P, observées entre les groupements dihydrogèmonophosphate dans le composé (2-CADP) forment d'une part des chaînes via l'interaction O2...O4 (2,564(2) Å) le long de l'axe **a** et d'autre part, des dimères de formule $[(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8)]^{2-}$ via des graphes $R_2^2(8)$, les valeurs de l'interaction O3...O2 étant de 2,584(10) Å (Figure 12).

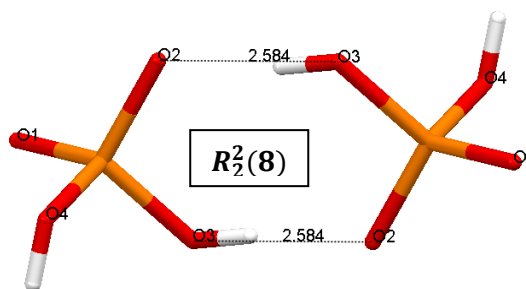


Figure 12. Les dimères $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$

Dans le composé (II) les groupements $H_2PO_3^-$ forment des dimères de formules $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$ par l'intermédiaire des interactions par pont hydrogène ($O5...O3 = 2,606(1)\text{\AA}$) et qui forment des graphes cycliques de type $R_2^2(8)$ (Figure 13). Il faut remarquer que dans ce cas, ces dimères sont centrosymétriques puisqu'ils sont formés par deux groupements $H_2PO_3^-$. À l'intérieur de ces dimères la distance P-P est estimée à $4,276\text{\AA}$.

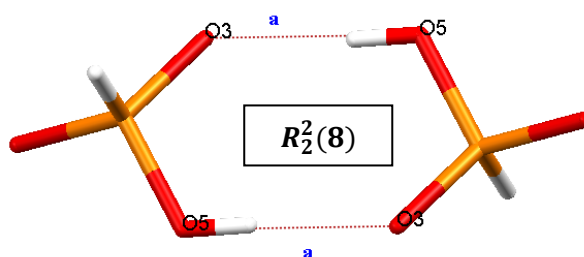


Figure 13. Les dimères $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$

VIII- Conclusion


D'après cette revue bibliographique, la plupart des études antérieures relatives au composé hybride à base d'acide anthranilique ont montré qu'il existe, dans tous les états physiques. A notre connaissance, aucune étude vibrationnelle approfondie n'a été publiée pour ce type de composé. Concernant le cation 2-carboxyanilinium, la protonation a permis d'aboutir pour tous les sels étudiés à la formation d'un cation protoné sur l'azote N. Aucun sel n'a été étudié de façon systématique et approfondie par la spectroscopie de vibration ou par les méthodes de calcul ab-initio ou DFT.

Références

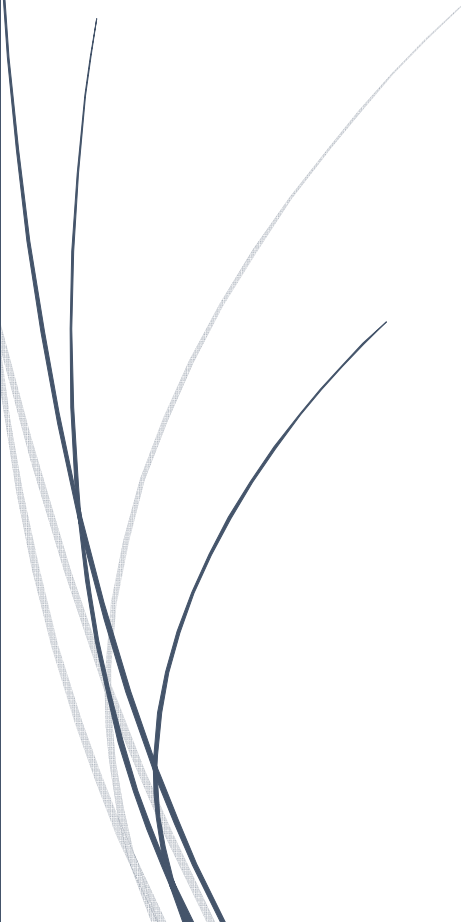

- [1] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* 18, 259, 1988.
- [2] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 73,1985.
- [3] Jérôme Porque, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1998.
- [4] Sanchez Del Rio M. et al. *Archaeometry*, 48, 115–130,2006.
- [5] Kagan C. R., Mitzi D. B. & Dimitrakopoulos C. D. *Science*, 286, 945-947.1999.
- [6] Knutson J. L., Martin J. D. & Mitzi D. B. *Inorg.Chem.*44, 4699-4705.2005.
- [7] Sekine Taketoshi, Okuno Tsunehisa & Awaga Kunio, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A* 279 65-72,1996.
- [8] Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F., Rastelli,F., Ferro, P. & Besagni,T. *Appl. Phys. A*, 81,963-968,2005.
- [9] Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar, L. L.*Chem. Mater.* 13,3728-3740. 2001.
- [10] Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mousdis, G. A. & Papavassiliou,G. C.. *Z.Naturforsch. Teil B*, 57,645-650. 2002.
- [11] Chondroudīs K. & Mitzi, D. B. *Chem. Mater.* 11,3028-3030,1999.
- [12] Tominaga Y., Ohno H., *Electrochimica Acta*, 45(19), 3081-3086, 2000.
- [13] Sawa Haruo & Shimada Yuka, *Electrochemistry (Tokyo, Japan)* 72(2), 111-116, 2004.
- [14] A. N. Shipway, E. Kats, I. Willner, *Chemphys. Chem.* 1, 18-52, 2000.
- [15] M. C. Daniel, D. Astrue. *Chem. Rev*, 104, 293-346, 2004.
- [16] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.*, 18, 35-1007, 1994.
- [17] Noller, C. R. *Chemistry of Organic Compounds*, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 599, 1965.
- [18] Nicolas, S. Diplôme Maîtrise de chimie, Industrie et Synthèse, Parfums et Arômes, Université de Littoral. Dunkerque, 1997-1998.
- [19] N.Benali-Cherif, F.Allouche, A.Direm, L.Boukli-H-Benmenni, K.Soudani, *Acta Cryst.,Sect. E:Struct.Rep.Online* , 63, o2643, 2007.
- [20] N.Benali-Cherif, F.Allouche, A.Direm, K.Soudani, *Acta Cryst.,Sect. E :Struct.Rep. Online*, 65, o664, 2009.
- [21] A.Khaoulana Idrissi, M. Saadi, M. Rafiq, E. M. Holt, *Acta Cryst. C*58, o604–o605, 2002.
- [22] I.Tordjman, R.Masse, J.C.Guitel, *Acta Crystallogr., Sect. C:Cryst.Struct.Commun.* 44, 2055, 1988.
- [23] M.Slouf, *Acta Crystallogr., Sect.C:Cryst. Struct.Commun* , 56, e353, 2000.
- [24] T.Akhtar, K.Masih, M.N.Tahir, M.I.Tariq, S.Iqbal, *Acta Cryst., Sect. E :Struct. Rep. Online*, 66, o819, 2010.
- [25] S.A.Bahadur, R.S.Kannan, B.Sridhar, *Acta Cryst.,Sect.E:Struct.Rep.Online*, 63, o2722, 2007.
- [26] A.Direm, A.Altomare, A.Moliterni, N.Benali-Cherif, *Acta Cryst., Sect.B :Struct.Sci., Cryst.Eng. and Mat*, 71, 427, 2015.
- [27] S. Zaidi, M.N.Tahir, J.Iqbal, M.A.Chaudhary, *Acta Cryst., Sect.E:Struct.Rep.Online*, 64, o1957, 2008.

- [28] V.Susindran, S.Athimoolam, S.A.Bahadur, B.Sridhar, Acta Cryst.,Sect.E:Struct.Rep.Online , 65, o3247, 2009.
- [29] G. A. Jeffrey, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [30] G. Gilli, P. Gilli, Oxford Scholarship, 2009.
- [31] Ravi, G., Anbukumar, S. & Ramasamy, P. Mater. Chem. Phys. 37, 180–183, 1994
- [32] Boutooba.Z, Synthèse et caractérisation de nouveaux composés hybrides, mémoire de magister, Université de khenchela, 2009.
- [33] Averbuch-Pouchot, M. T. Acta Cryst. C49, 815–818, 1993a.
- [34] Averbuch-Pouchot, M. T. Z. Kristallogr.208, 257–258, 1993b.
- [35] Baran, J. Bator, G. Jakubas, R. Sledz, M. J. Phys. Condens. Matter.8, 10647-10658, 1996.
- [36] Baran, J., Czapla, Z., Drozd, M. K., Ilcyszyn, M. M., Marchewka, M. & Ratajczak, H. J. Mol, Struct.403, 17–37, 1997.
- [37] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. Acta Cryst. C56, 1132–1135, 2000a.
- [38] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. Z. Kristallogr. NCS. 216, 416–418, 2001.
- [39] Harrison, W. T. A. Acta Cryst. E59, o1351–o1353, 2003a.
- [40] Harrison, W. T. A. Acta Cryst. E60, o1577–o1579, 2004.
- [41] Pecaut, J. & Bagieu-Beucher, M. Acta Cryst. C49, 834–837, 1993.
- [42] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. Acta Cryst. C56, 1132–1135, 2000a.
- [43] Averbuch-Pouchot, M. T. Z. Kristallogr. 208, 257–258, 1993b.
- [44] Paixao, J. A. Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Alte da Veiga, L. Z. Kristallog. NCS.215, 352–354, 2000b.
- [45] Fang-Fang Jian, Jun-Li Zhang, Acta Cryst, E, 65, o639, 2009.
- [46] Bendeif.E, Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux base azoté acides aminés : étude des interactions intermoléculaire, Thèse de doctorat, Université de Nancy-I, 2006.
- [47] Fujita, Kyoko, MacFarlane, Douglas R, Noguchi, Keiichi, Ohno, Hiroyuki, Acta Cryst, E, 65, o709, 2009.
- [48] Zhang, Li, Acta Cryst,E, 65, o2449,2009.
- [49] Smolin, Yu. I. Lapshin, A. E. Pankova, G. A. Kristallografiya (Russ)(Cryst.Rep.). 48, 318, 2003.
- [50] Masse, R. Durif, A. Z. Kristallogr. 190, 19, 1990.
- [51] Hamed, Khemiri, Samah, Akriche, Mohamed, Rzaigui, Acta Cryst,E , 63, o2896,2007.
- [52] T. Kolev, M. Spiteller, T. van Almsick, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, Acta Cryst,E, 63, o1016,2007.
- [53] Gholivand, Khodayar, Zare , Karim , Afshar, Farzaneh, Shariatinia, Zahra, Khavasi, Hamid Reza , Acta Cryst, E, 63, o4027,2007.
- [54] Fábry, Jan, Krupková, Radmila, Vaněk, Přemysl, Dušek, Michal, Acta Cryst, C, 62, o73,2006.
- [55] Samah Akriche, Mohamed Rzaigui, Acta Cryst, E, 63, o3460, 2007.
- [56] Cui-Hua Lin, Nai-Sheng Liu, Fang-Fang Jian, Acta Cryst, E, 65, o2639,2009.

- [57] Smolin, Yu. I. Lapshin, A. E. Pankova, G. A. Fiz.Tverd.Tela (Leningrad) (Russ). Solid State Phys. 45, 1803, 2003.
- [58] Ravikumar, B. Sridhar, B. Rajaram, R. K. Acta. Cryst. E58, o1185.2002.
- [59] Ravikumar, B. Sridhar, B. Rajaram, R. K. Acta. Cryst. E58, o879.2002.
- [60] Freeman, G. R. Hearn, R. A. Bugg, C. E. Acta. Cryst. B28, 2906.1972.
- [61] Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. Guitel, J. C. Acta. Cryst. C44, 196,1988.
- [62] Espinosa, E. Veintemillas, S. Miravittles, C. Molins, E. Z. Kristallogr., 210, 195, 1995.
- [63] Averbuch-Pouchot, M. T. Durif, A. Guitel, J. C. Acta. Cryst. C44, 1968.1988.
- [64] Ravikumar, B. Sridhar, B. Rajaram, R. K. Acta. Cryst. E57, o1078.2001.
- [65] Saenger, W. Wagner, K. G. Acta Cryst. B28, 2237, 1972.
- [66] Saenger, W. Wagner, K. G. Acta Cryst. B28, 2237.1972.
- [67] Espinosa, E., Lecomte, C., Molins, E., Veintemillas, S., Cousson, A. & Paulus, W. Acta Cryst. B52, 519–534.1996.
- [68] Messai, Amel, Benali-Cherif, Nourredine, Jeanneau, Erwann, Luneau, Dominique, Acta Cryst. E 65, o1147, 2009.
- [69] Averbuch-Pouchot, M. T. Z. Kristallogr. 207, 111–120. 1993f.
- [70] Idrissi, A. K., Saadi, M., Rafiq, M. & Holt, E. M. Acta Cryst. C58, o604–o605.2002.
- [71] Bendheif, L., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bouchouit, K. & Merazig, H. Acta Cryst. E59, o141–o142.2003.
- [72] Gordon, L. E. & Harrison, W. T. A. Acta Cryst. E59, o195–o197.2003.



Chapitre III : Les Méthodes d'Analyse



*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

Chapitre III: Les méthodes d'analyse

I- Introduction

Dans cette partie, il nous a semblé utile de présenter les différentes techniques d'analyses utilisées au cours de notre étude afin d'apporter une contribution à la compréhension des propriétés structurales et vibrationnelles moléculaires ; il est nécessaire de déterminer la conformation moléculaire la plus stable et également l'arrangement et l'environnement atomiques des molécules. Les principales méthodes qui permettent de déterminer la géométrie d'une molécule sont les méthodes de diffraction X et les méthodes spectroscopiques.

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires. Par ailleurs, les méthodes spectroscopiques utilisées dans cette étude sont la spectroscopie Infra Rouge (IR) et RAMAN. Le recours à ces méthodes d'analyses a permis de déterminer les fréquences de vibration, la configuration tridimensionnelle précise et l'environnement de la molécule étudiée.

II- Théorie de détermination de la structure par diffraction des rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découverts "Rayons X" avec le "X" comme l'inconnue en mathématiques. Le pouvoir des rayons X, qui a semblé merveilleux, dont la principale propriété est de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain a immédiatement donné un grand retentissement populaire à cette découverte scientifique. Les premières applications (Tableau 1) ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules.

Tableau 1. Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident électromagnétique ^[1].

Rayonnement incident			
Effet	Infrarouge	Lumière, UV	Rayons X
Absorption	FTIR	Spectrométrie d'absorption	Radiographie
Fluorescence			Spectrométrie de fluorescence X
Diffraction			Diffraction X
Effet photoélectrique			XPS, ESCA

Depuis, la diffraction cristalline de rayons X révolutionna les débuts de la physique du solide. D'énormes progrès ont été réalisés permettant ainsi d'étudier des matériaux à structures très complexes, non seulement dans des conditions de température et pression ambiantes, mais aussi jusqu'à des pressions de plusieurs millions d'atmosphères et à des températures variant de quelques kelvins jusqu'à plusieurs milliers de degrés. Les recherches dans ce domaine se sont accentuées, pendant les trois dernières décennies. Les déterminations structurales sur monocristaux, par l'étude tridimensionnelle du réseau réciproque, restent de meilleure qualité que celles qu'on peut déduire d'une accumulation monodimensionnelle d'observations, mais il n'est pas toujours possible d'obtenir des monocristaux et encore mieux des monocristaux de dimensions suffisantes pour des études radiocristallographiques. Aujourd'hui la diffraction des rayons X intervient dans des domaines scientifiques variés tels que les sciences des matériaux, la physique du solide, la chimie, la biochimie, la minéralogie, la géologie, la pharmacie, l'archéologie, etc...^[2]

III- Etude préliminaire par diffraction des RX sur Monocristal

III.1- Principe de diffraction

Etudier un composé, c'est avant tout définir ses propriétés physico-chimiques qui deviennent indirectement accessibles devant le grand pouvoir de pénétration des rayons X à travers la matière cristalline. Une telle étude fine à l'échelle atomique permet de faire une image plus

précise de la structure de la matière et sert comme base à plusieurs méthodes de détermination de structures moléculaires et nécessitent deux grandes étapes

- ✓ La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques.
- ✓ La deuxième est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.
- ✓ La chaîne de programmes «wingX»^[3], permet d'effectuer la résolution structurale.

L'étude préliminaire consiste à déterminer par diffraction des RX non seulement les paramètres de maille, le groupe de Laüe et le mode de réseau des cristaux étudiés, mais aussi leur qualité cristalline^[4].

III.2- Appareillage

L'analyse et l'enregistrement des cristaux ont été effectués sur le diffractomètre KAPPA CCD (Oxford Xcalibur Sapphire 2). C'est un appareil utilisé pour la détermination précise des paramètres de maille et l'analyse des composés monocristallins ; il est constitué d'un goniomètre KAPPA, d'une source classique de rayons X (utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et d'un détecteur **CCD** bidimensionnel. (Figure 1)



Figure 1. Diffractomètre à rayons X de géométrie Kappa CCD

Cet appareil est équipé d'un système à basse température^[5].

Il comporte quatre parties essentielles :

- 1-Une source de rayons X.
- 2-Un monochromateur à lame de graphite.
- 3-Un goniomètre permettant la rotation du cristal autour des trois axes et le positionnement des plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur).

4-Un détecteur bidimensionnel de type CCD, dont la grande sensibilité permet de mesurer la diffraction de cristaux de petite dimension ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$) ou possédant un faible pouvoir diffractant.

III. 3- Le Goniomètre

Le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation, φ , ω et κ . Ainsi, il est possible de lui donner n'importe quelle orientation, grâce à la combinaison des rotations autour de ces axes. Nous pouvons aussi faire intervenir le paramètre de translation Dx du détecteur et ce, pour améliorer la résolution structurale. La (Figure 2) suivante illustre les positions respectives de ces derniers :

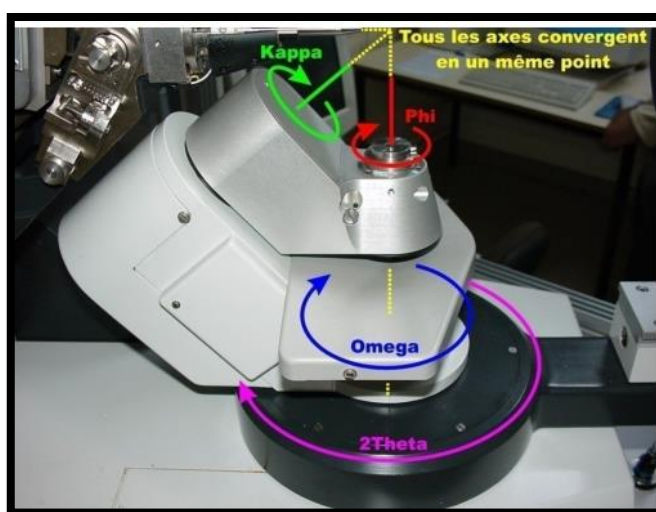


Figure 2. Le Goniomètre

Les principales caractéristiques du goniomètre sont reportées dans le tableau 2.

Tableau 2. Les caractéristiques du goniomètre

Angles	Balayage	Vitesse	Résolution
Phi	$\pm 180^\circ$	0.0012- 3000°/min	$\pm 0.0015^\circ$
Kappa	$\pm 175^\circ$	0.009- 2000°/min	$\pm 0.0010^\circ$
Oméga	$\pm 210^\circ$	0.009- 2000°/min	$\pm 0.0010^\circ$
Thêta	-10° à $+66^\circ$	0.009- 2000°/min	$\pm 0.0010^\circ$
DX	25 - 170 mm	2000 mm/min	$\pm 0.5\text{mm}$

IV- Enregistrement des données

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction consiste à sélectionner un bon cristal, i.e. de faible mosaïcité, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible.

L'enregistrement des données a été effectué en deux temps. Dans une première étape, une mesure rapide permet de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrements des données. Ensuite on lance les mesures. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD, et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images [6].

V- Résolution structurale

V-1. Détermination du groupe d'espace

Un point critique de la résolution structurale est la détermination du groupe d'espace. Elle se fait d'ailleurs parallèlement à celle du groupe ponctuel, pour les groupes de symétrie plus haute que la symétrie orthorhombique. Pour cela, on étudie les clichés de précession reconstitués et on détermine les conditions d'extinctions systématiques.

On peut aussi s'attacher à l'examen de la fonction de Patterson. En effet, les pics de Patterson se concentrent dans l'espace réciproque autour d'axes et de plans caractéristiques du groupe d'espace. Si plusieurs groupes sont encore possibles à l'issue de cet examen, il faut essayer de résoudre la structure dans les différents systèmes [7].

V.2- Réduction des données et correction d'absorption

L'acquisition des données est effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT [8]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes sont réalisées ensuite à l'aide des programmes SCALEPACK [9], tandis que le programme DENZO a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique [6].

V.3- Résolution structurale

La résolution d'une structure cristalline est le résultat d'approximations successives basées sur le fait que la réception du motif structural et l'image de diffraction sont liées l'une à l'autre par des sommations de Fourier. Une structure est supposée résolue lorsque la plupart des atomes ont été localisés dans la maille. La localisation de quelques atomes permettra un premier calcul des phases et l'accès à une carte de densité électronique plus précise, à partir de laquelle on pourra positionner d'autres atomes et donc calculer de meilleures phases et ainsi de suite.

Il faut donc pouvoir localiser quelques atomes pour commencer le processus. Les deux importantes méthodes de détermination structurale que sont la méthode de **Patterson** et les **méthodes directes**, diffèrent par le fait que la première va donner quelques informations sur les positions atomiques, alors que la seconde fournira des indications sur les phases et permettra de calculer une série de Fourier.

Les méthodes directes :

Les deux programmes utilisés sont : **SHELXS-86** et **Sir** qui existent sous différentes versions :

➤ Les programmes SHELX :

- 1- La plus ancienne version est **SHELX-86** permet d'obtenir la structure, soit par les **méthodes directes**, soit par la méthode de **Patterson**.
- 2- **SHELXS-97** est une version plus récente, qui fournit les mêmes informations que **SHELXS-86**, à savoir un jeu de pics qu'il faut interpréter en fonction de la nature chimique du composé.
- 3- Le dernier programme de George Sheldrick est **SHELXD** est plus orienté vers les grosses molécules et les petites protéines.

➤ Les programmes Sir :

Les deux versions pour les petites molécules sont **Sir92** et **Sir97**.

- 1- Les programmes **Sir92** et **Sir97** sont sensibles au contenu de la maille et peuvent ne pas trouver la structure, si le contenu est loin de la vérité (présence d'un atome lourd non prévu, solvant tels que CH_2Cl_2 , CHCl_3 , ...).
- 2- Le programme **Sir2004** est une version plus récente, orienté vers les grosses molécules et les petites protéines. La différence avec les programmes **SHELXS**, est qu'ils tentent une interprétation du motif et vont donc affecter des atomes aux pics. L'ensemble de

ces programmes, possède une sortie au **.res**, au format **SHELXL-97** qui peut être éditée et transformée en un fichier d'instruction **.ins**.

Les positions des atomes d'hydrogène sont déterminées par analyse des cartes Fourier différence et calculées géométriquement par l'intermédiaire des programmes **CALC-OH** [10] et **XHYDEX** [11]. Tous ces programmes sont utilisés par l'intermédiaire de l'interface **WinGX** (Figure3). Les représentations structurales sont réalisées à l'aide des programmes **Ortep3**, **Mercury**, **Diamond** et **Platon**.

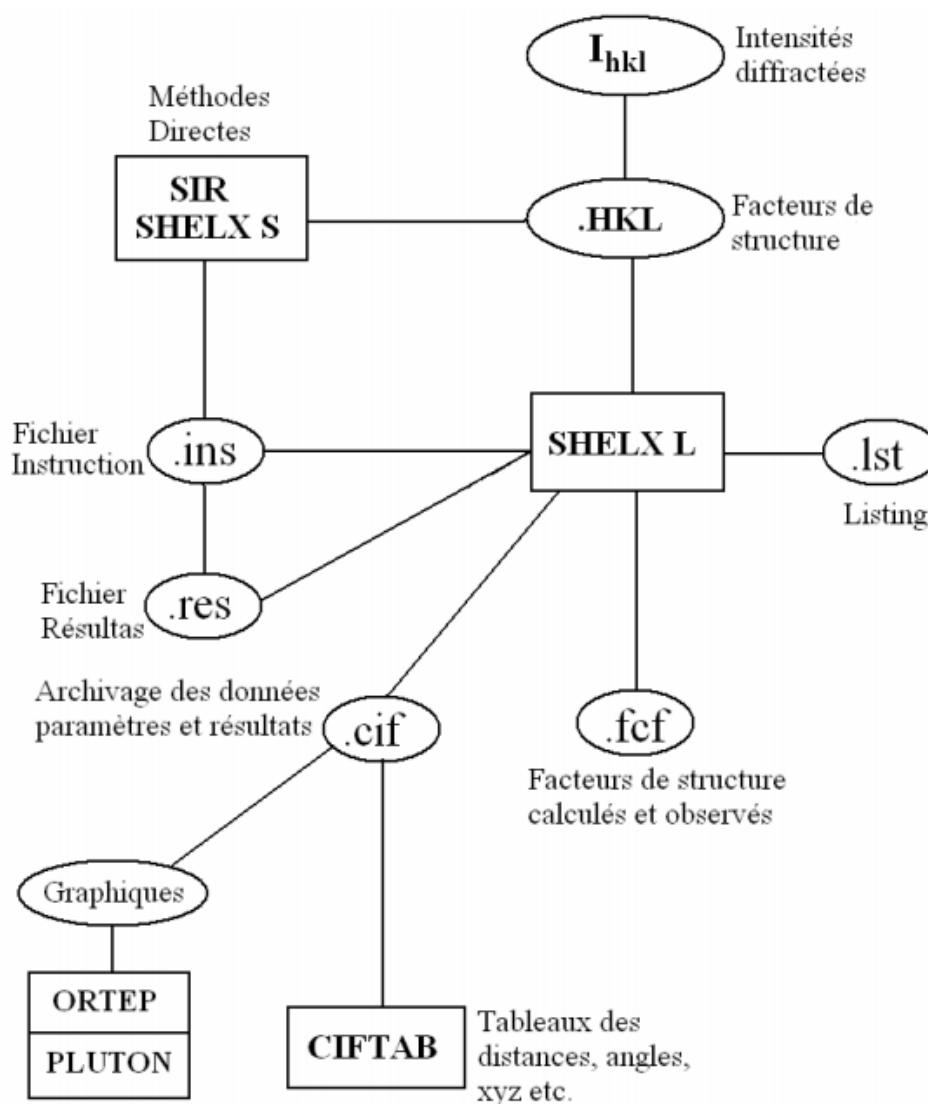


Figure 3. Organigramme général de détermination structurale par le programme WinGX^[6].

Seulement deux fichiers sont nécessaires : le fichier **.hkl** qui contient les réflexions sous la forme $h, k, l, I^2, (F^2)$ et le fichier **.ins** qui renferme à la fois les différentes instructions pour l'affinement et les coordonnées atomiques. Durant l'affinement, un résumé des opérations apparaît sur l'écran et une sortie plus complète est donnée dans le fichier **.lst**. Après plusieurs

cycles d'affinement, un fichier **.res** est généré. Les fichiers **.cif** et **.fcf** sont utilisés à la fin de l'affinement, lorsque la structure est totalement résolue.

V.4- Analyse des résultats

À la fin de l'affinement réussi d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la molécule, La validité du modèle est estimée à l'aide de différents facteurs d'accord. Ceux-ci doivent converger vers un minimum. Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

- **Le facteur pondéré** basé sur les F^2 : **wR** (ou **wR2** dans SHELXL), qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 .

- Le deuxième **facteur non pondéré** est basé sur les $F : R$ (ou **RI** dans SHELXL).

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{obs} - |F_{hkl}|_{cal} \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}|_{obs}}, \quad R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \left((F_{hkl}^2)_{obs} - (F_{hkl}^2)_{cal} \right)^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_{hkl}^2)_{obs}} \right]^{1/2}$$

(F_{hkl}) et $(F_{hkl})_{cal}$ désignent les facteurs de structure observés et calculés, le facteur de pondération W_{hkl} étant défini par : $w_{hkl} = \sigma^2(F_{hkl}^2)_{obs} + (aP_{hkl})^2 + bP_{hkl}$

Où σ est l'écart type et $P_{hkl} = \frac{1}{3} [Max((F_{hkl}^2)_{obs}, 0) + 2(F_{hkl}^2)_{cal}]$, a et b étant des paramètres ajustables. Néanmoins, il ne faut pas nécessairement se focaliser sur la valeur la plus faible qui peut être "artificielle".

- Le dernier facteur est connu sous le nom de « **goodness of fit** » : **Goof**, ou simplement **S**. Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de S doit être voisine de un.

Une structure correctement affinée se traduit par :

1. une certaine homogénéité des paramètres de déplacements thermiques.
2. l'absence de message du type "non-positive définit" lors de l'affinement des paramètres de déplacements thermiques anisotropes.
3. l'absence de résidus de densité électronique significatifs dans la synthèse de Fourier-différence finale.
4. l'absence de réflexions de forte intensité dans la liste des intensités les plus mal calculées.

5. un facteur S ou G.O.F (good of Fitness of fit) voisin de l'unité, lié à un choix correct du schéma de pondération [12].
6. La structure doit être chimiquement correcte.

Notons, que toutes ces étapes et ces programmes nous ont aidés considérablement à la compréhension et à la description des structures moléculaires et cristallines. L'accès à la dernière étape sera souscrit ; elle consiste à tabuler les différentes paramètres de la structure, à savoir :

- ✓ Les tables des Fobs – Fcal.
- ✓ Les tables des coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes.
- ✓ Les tables des principales distances et angles intra et inter moléculaires
- ✓ La table du Fourier finale.

VI- Aspects théoriques de la spectroscopie des vibrations dans l'IR

Les rayonnements infrarouges ont été découverts par William Herschel en 1800. Un siècle plus tard, grâce à l'Américain Coblentz, la chimie les utilise et publie un atlas de spectres IR. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1930 que l'intérêt de cette technique d'analyse a connu son véritable essor dans la chimie organique. La structure de la pénicilline, premier antibiotique, a été ainsi déterminée en 1929 [2].

VI.1- Spectroscopie IR

L'infrarouge analytique met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 1 et 50 μm pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (Figure 4). Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}).

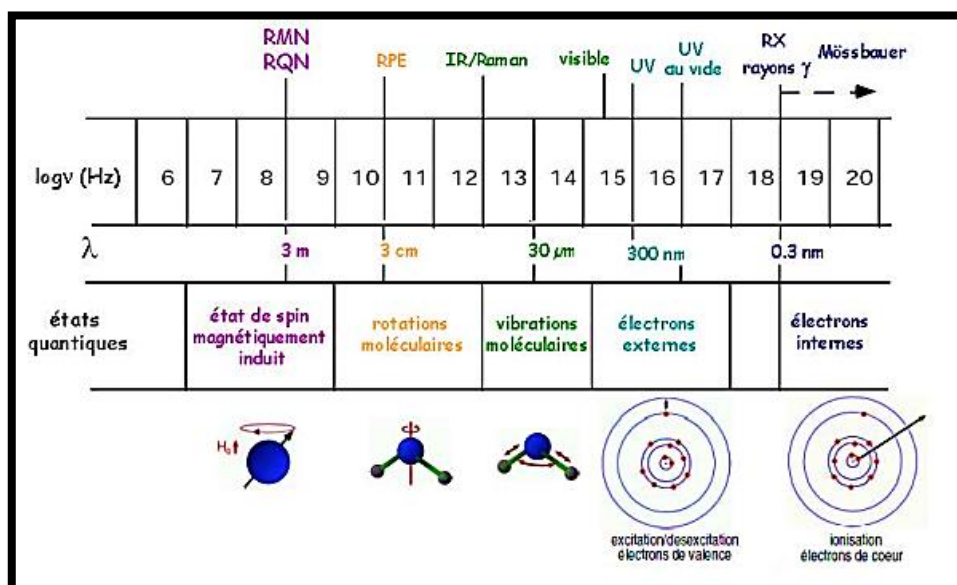


Figure 4. Le spectre électromagnétique

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [13]. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels carbonyle (Figure 5) présentes dans une molécule. Cependant, dans la plupart des cas on travaille dans la région «infrarouge moyen» c'est-à-dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . De plus, son utilisation est simple.

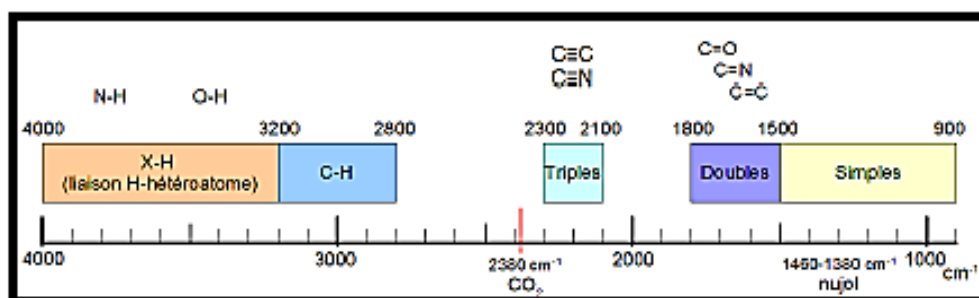


Figure 5. Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques (Présence d'un groupe carbonyle)

Si on trace un graphe représentant l'intensité du rayonnement transmis en fonction de la fréquence, on verra apparaître des bandes d'absorption aux différentes fréquences ν_{vib} . On obtient alors un spectre infrarouge dont l'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter à la structure des molécules. C'est pourquoi la spectroscopie IR est qualifiée de spectroscopie d'absorption.

Les bandes seront analysées selon leurs :

- Position (cm^{-1})
- Intensité (faible, moyenne, forte)
- Forme (large ou étroite).

Ainsi, l'utilisation de la spectroscopie IR permet dans une étape préliminaire la détermination des bandes caractéristiques du composé synthétisé.

VI.1.1- Appareillage

Dans notre cas, les mesures sont réalisées sur un monocristal à la température ambiante. Elles sont faites à l'aide d'un spectromètre JASCO (FT/IR-3600) de type Bruker Senterra en utilisant le KBr avec une source de lumière laser (HeNe) de longueur d'onde 514 nm, la résolution étant de 2.5 cm^{-1} au niveau du Laboratoire de Cristallographie du Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine (Figure 6).

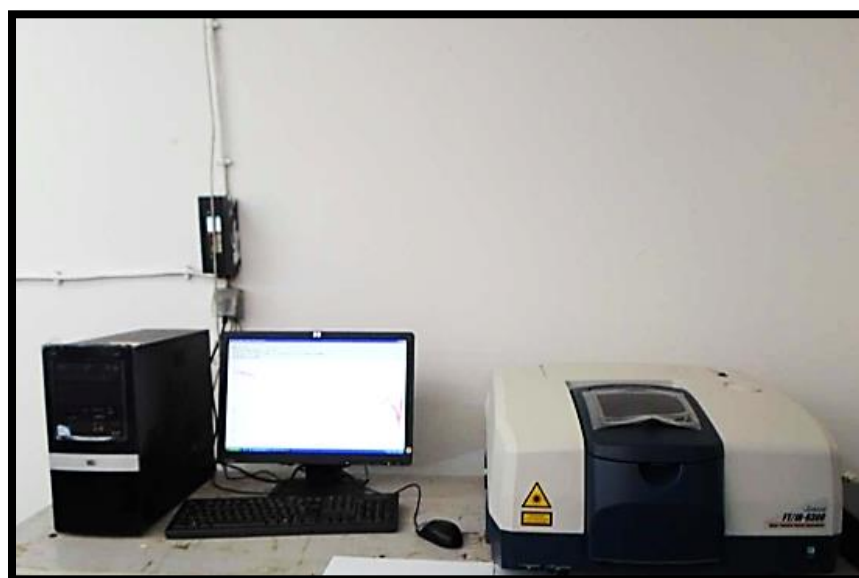


Figure 6. Spectromètre infrarouge de l'université de Constantine I.

VI.1.2- Principe

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement, dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle ($E_{\text{vib}} = (v+1/2) h\nu$). La molécule

absorbe une quantité d'énergie égale à $\Delta E = h\nu$ (h représente la constante de Planck) de la source infrarouge pour chaque transition vibrationnelle, on utilise généralement le nombre d'onde ; $\Delta E = hc/\lambda = hc\nu$. Ce phénomène peut être décrit par une interaction de la composante électrique E des radiations électromagnétiques et les dipôles électriques des liaisons non symétriques. En effet, un mouvement de vibration des noyaux de la molécule peut donner lieu à une absorption si ce mouvement modifie le moment dipolaire P de la molécule ; cela signifie qu'une vibration de coordonnée normale Q_i pourra absorber un rayonnement infrarouge si la dérivée est $(\frac{dp}{dQ_i})_0$ est non nulle.

Avec

$$P = P_0 + \sum_i^{3N-6} (\frac{dp}{dQ_i})_0 Q_i$$

Où P_0 représente le moment lorsque tous les noyaux sont dans leur position d'équilibre. Cette description simplifiée explique qu'en l'absence de dipôle permanent, il n'y a pas couplage avec l'onde électromagnétique et qu'ainsi, aucune absorption d'énergie ne peut se produire ; en d'autres termes, les liaisons non polaires sont «transparentes» dans l'infrarouge.

VI.1.3- Techniques expérimentales

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouges. La première et la plus ancienne est dite à onde continue (Continuous Wave ou CW) et est relativement simple à mettre en œuvre et à comprendre ; la seconde est dite à transformée de Fourier (Fourier's Transform ou FT). L'avantage de cette technique est que l'ensemble des longueurs d'onde est étudié simultanément, ce qui conduit à un gain de temps important et permet l'acquisition de plusieurs spectres augmentant le rapport signal/bruit.

VI.1.4- Présentation de l'échantillon

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Dans notre cas, le composé se présente sous forme solide. Ainsi, pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillon du composé est placée dans un appareil muni d'une source de radiations infrarouges. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données, donnant lieu au tracé d'un graphe du pourcentage de radiation transmise, en fonction des nombres d'onde des radiations absorbées

par les molécules : on obtient alors le spectre sous la forme de bandes (courbes orientées vers le bas).

Les pastilles sont généralement faites d'un mélange de l'échantillon (de 0,1 à 1%) sous forme de poudre mélangée à du Bromure de Potassium (KBr), lequel est transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} et le tout finement broyé et mélangé dans un mortier de manière homogène.

VI.1.5- Aspects théoriques

Les études par spectroscopie vibrationnelle sont de plus en plus complétées par des calculs de chimie quantique. Cette dernière montre que certaines transitions sont possibles et d'autres non. En réalité, les sauts énergétiques ne sont pas aléatoires et sont régis par des règles dites «les règles de sélections». Les règles de sélections indiquent que dans le cas de l'*oscillateur harmonique*, seules sont possibles les transitions pour les quelles $\Delta v = \pm 1$ (Figure 7) et l'équation de Schrödinger selon la direction x (oscillateur linéaire) est donnée par :

$$\frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dx^2} \Psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \Psi(x) = E\Psi(x)$$

Dans ce cas, l'apport de la modélisation moléculaire est très important pour comprendre des mécanismes réactionnels ou avoir accès à des propriétés chimiques. En effet, les méthodes de la chimie quantique permettent de modéliser un très grand nombre de grandeurs caractéristiques des systèmes atomiques ou moléculaires ou de simuler une grande variété de processus réactionnels. Aussi, la combinaison de ces deux techniques se révèle très puissante pour expliquer à l'échelle moléculaire des détails mécanistiques [14].

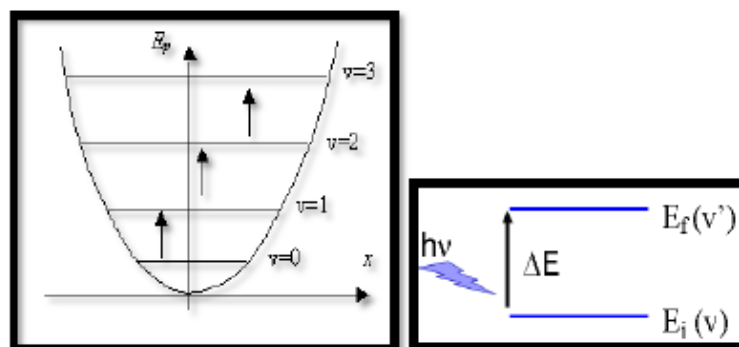


Figure 7. Transitions permises selon les Règles de sélections entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques v : $\Delta v = \pm 1$; + : absorption ; - : émission.

Le but principal de la spectroscopie vibrationnelle est la détermination des fréquences de vibration d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que de la force des liaisons interatomiques. En conséquence, des informations précises sur la structure d'une molécule peuvent être déduites à partir d'un spectre vibrationnel.

VI.1.6- Modèle simplifié des interactions vibrationnelles

Pour modéliser les vibrations des liaisons, on se réfère à l'oscillateur harmonique qui est un ensemble formé par deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan et réunies par un ressort.

L'excitation vibrationnelle peut être envisagée simplement en considérant deux atomes A et B unis par une liaison comme étant deux masses reliées par un ressort (Figure 8) qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν .

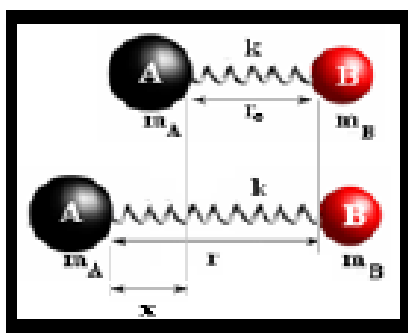


Figure 8. Mouvement des atomes lors du phénomène de vibration.

Dans cette représentation, la fréquence des vibrations entre les deux atomes dépend à la fois de la force de liaison entre eux et de leurs masses atomiques. On peut démontrer qu'elle est régie par la loi de Hooke suivante qui décrit les mouvements d'un ressort.

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

μ représente la masse réduite du système.

k : la constante de raideur du ressort ou la force de liaison interatomique.

m_A et m_B = valeurs des masses attachées au ressort (masses des atomes uni).

VI.1.7- Bandes caractéristiques des composés organiques

Dans une molécule polyatomique comportant N atomes, les atomes peuvent exécuter des mouvements d'oscillation autour de leur position d'équilibre. Les oscillations assez faibles de la molécule provoquent des petits déplacements des atomes constitutifs. Dans ce cas, le modèle d'oscillation harmonique est adapté pour décrire les mouvements des atomes de la molécule. Dans une molécule composée de N atomes, à chaque atome il est attribué trois coordonnées pour définir sa position. Ainsi, un atome possède trois degrés de liberté de mouvement indépendants dans les trois directions de l'espace. Il en résulte 3N degrés de liberté pour décrire le mouvement d'une molécule entière. Parmi ces 3N degrés de liberté, trois sont les coordonnées qui définissent la position du centre de masse de la molécule (degrés de liberté de translation), et trois autres coordonnées nécessaires pour spécifier l'orientation moléculaire autour du centre de gravité. Ces derniers représentent les degrés de liberté de rotation. A noter qu'une molécule linéaire n'en possède que deux degrés, vu que la rotation autour de l'axe moléculaire ne produit pas de déplacements des noyaux. En conclusion, une molécule à N atomes possède 3N-6 (3N-5 pour une molécule linéaire) degrés de liberté responsables de tous les changements de la forme de la molécule, ceci sans affecter le centre de gravité de la molécule [15-16].

De plus, on observe souvent des interactions entre les modes d'une liaison particulière et ceux d'autres liaisons. Ces interactions se traduisent par l'apparition de bandes combinaison. De telles bandes apparaissent à des fréquences qui sont elles-mêmes des combinaisons linéaires des fréquences des bandes fondamentales. Par exemple, si les fréquences de deux modes représentées par ν_1 et ν_2 peuvent former une combinaison linéaire, alors la fréquence de la bande de combinaison ν_{comb} est donnée par (principe de superposition) :

$$\nu_{\text{comb}} = \alpha\nu_1 + \beta\nu_2$$

Où α et β sont des nombres entiers (généralement 1, 2 ou 3).

VI.1.8- Modes de vibrations moléculaires

a-Vibrations d'allongement (stretching) ou vibrations de valence notée ν

Une vibration de valence (d'allongement ou d'élongation) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique.

Ces vibrations de valence ν_s et ν_{as} sont observées dans le domaine des grandes énergies (pour les plus grandes valeurs de ν).

Avec :

- ✓ (ν_s) : vibration symétrique avec conservation de la symétrie moléculaire.
- ✓ (ν_{as}) : vibration asymétrique avec perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule qui exige plus d'énergie.

b-Vibrations de déformation (bending) notée δ

Les vibrations de déformations ont des intensités plus faibles que celle des vibrations de valence. Ces vibrations correspondent à une modification des angles des liaisons et constituent la région du spectre dite «empreinte digitale» (1000 à 600 cm^{-1}). Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement, car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Elles sont souvent difficiles à attribuer.

c- Classification des modes de vibrations

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : dans le plan et hors du plan^[17-18].

- ✓ **Dans le plan** : on distingue les déformations angulaires symétriques et antisymétriques correspondent à des mouvements de cisaillement (scissoring) ou de rotation (rocking) de trois atomes formant l'angle θ (figure 9).
- ✓ **Hors du plan** : il s'agit des déformations angulaires hors d'un plan moléculaire qui peuvent induire un mouvement collectif de la molécule correspondant à des mouvements de torsion (twisting) (τ) ou de balancement (wagging) (γ).

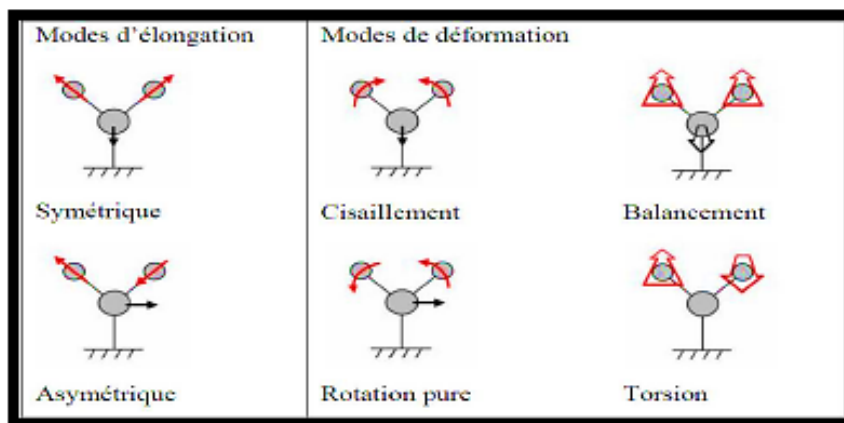


Figure 9. Mouvements associés aux modes normaux de vibration d'une molécule contenant 3 atomes

Dans le cas des composés organiques usuels comportant un très grand nombre d'atomes, l'interprétation complète est très délicate en raison de sa complexité. On remarque cependant que certains groupes d'atomes donnent des absorptions dont la fréquence varie peu en fonction du reste de la nature de la molécule. On les appelle bandes caractéristiques du groupe. C'est assez compréhensible si on considère la relation donnant la fréquence [19-20].

VI.1.9- Interprétation des spectres IR

Il est impératif de savoir sur quoi se concentrer lorsqu'on doit faire l'analyse d'un spectre IR. En règle générale, on divise le spectre en deux sections (Figure 10) :

- La section de droite ($< 1500\text{cm}^{-1}$) appelée « **empreinte digitale** » parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées. Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres infrarouges, aux mêmes positions et intensités relatives, nous pouvons conclure avec confiance qu'il s'agit du spectre du même composé.
- La section de gauche ($> 1500\text{cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de **groupes fonctionnels** [21]

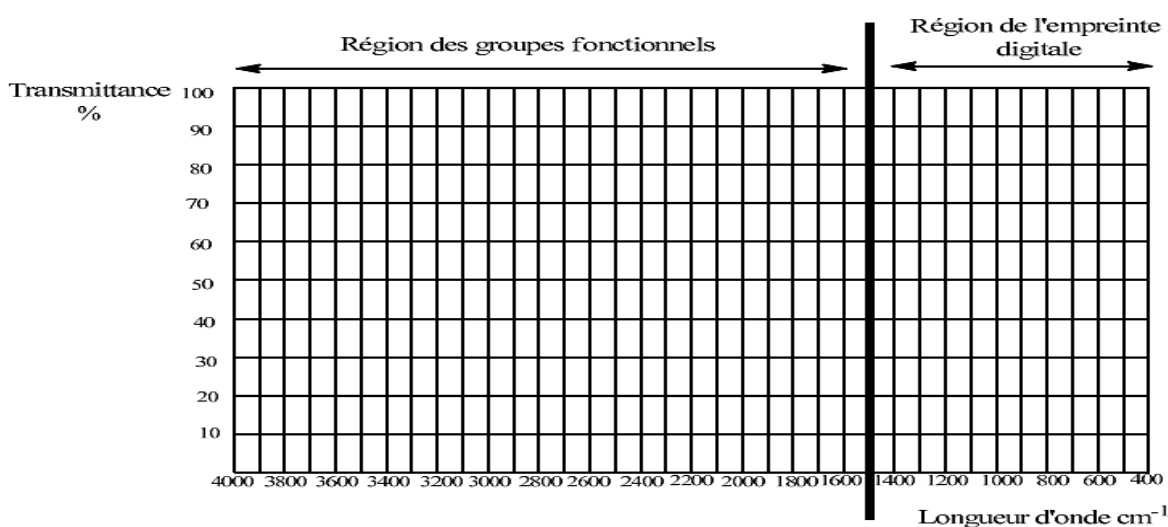


Figure 10. Les Régions dans un spectre IR

*Les bandes d'absorption caractéristiques sont données sur le Tableau 3

Tableau 3. Fréquences de vibration de quelques fonctions rencontrées dans les composés organiques [2-5]

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane saturé	CH _x stretching CH x déformation	2950-2850 1500-1400
Alcane insaturé	CH _x stretching C=C stretching Aromatique substitué (CH) Aromatique bending	3050-3000 1600-1500 1900-1700 800-750
Alcool	OH stretching C-O stretching OH déformation	3400 (large) 1050-1250 1aire <2aire <3aire <Phénol
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O C=O stretching	2800-2650 1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène) C=O stretching C-O OH déformation	3200-2500 (large) 1725-1700 1440-1395, 1320-1210 950-900
Sel de l'acide	COO- stretching antisymétrique COO- stretching symétrique	1615-1650 1400-1300
Ester	C=O Aromatique	1775-1720 1250-1100
Amine	NH stretching NH déformation C-N stretching	3400-3300 (1aire>2aire) 1650- 1550(1aire>2aire>Arom) 1350- 1250(1aire>2aire>Arom)
Amide	NH stretching C=O NH déformation C-N stretching	3350-3070 (1aire>2aire) 1680-1630 1650-1515 (1aire>2aire) 1180-1040 (1aire<2aire)
Nitrile	C=N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275

VII- Spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir Chandrashekhara Venkata Râman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Il remarqua que le rayonnement émis par des molécules irradiées par un faisceau lumineux contient, en plus des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, d'autres de fréquences différentes mais d'intensité faible (environ 1 photon sur 1 million (0.0001%)).

Ce changement de fréquence est actuellement connu sous le nom de l'effet Raman, selon le nom de celui qui l'a découvert. Vu de très près pendant les deux années qui suivent, vers la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue une méthode non-destructive d'analyse chimique. Nécessitant des opérateurs très qualifiés et des chambres noirs pour obtenir des spectres faciles à interpréter, la spectroscopie Raman resta largement confinée dans les

laboratoires, malgré le développement des lasers dans les années 60. Pendant cette période la spectroscopie infrarouge est devenue la méthode la plus répandue, ses applications devinrent une pure routine, principalement à cause du fait qu'elle est beaucoup plus facile à utiliser surtout suite au développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique. D'autre part, la spectroscopie Raman souffrait fortement de la présence du phénomène de fluorescence venant de l'échantillon qui interfère avec l'effet Raman, le couvre complètement et le rend invisible, et surtout lorsqu'on apprend que, d'après des recherches assez récentes, 40% des échantillons naturels souffre de fluorescence.

Du fait que l'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition ; ainsi en 1986, un interféromètre commercial infrarouge et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman et le résultat était spectaculaire. Ainsi, l'analyse rapide d'une large gamme d'échantillons et la capacité de réaliser un grand nombre de spectres avec une haute résolution en une seule mesure sont rendues possibles et par conséquent la technique Raman est devenue accessible et très convoitée par grand nombre de scientifiques [2].

En spectrométrie Raman (Figure 11), l'analyse se fait par excitation du matériau par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. On suppose habituellement dans les lois de l'absorption que la lumière non transmise doit être absorbée. En réalité, il y a toujours diffusion, mais l'effet reste très faible s'il n'intervient qu'au niveau de la molécule. Cette diffusion moléculaire, ou diffusion Rayleigh, se produit sans variation de longueur d'onde. La diffusion peut aussi se produire avec une variation de longueur d'onde, on l'appelle alors diffusion Raman.

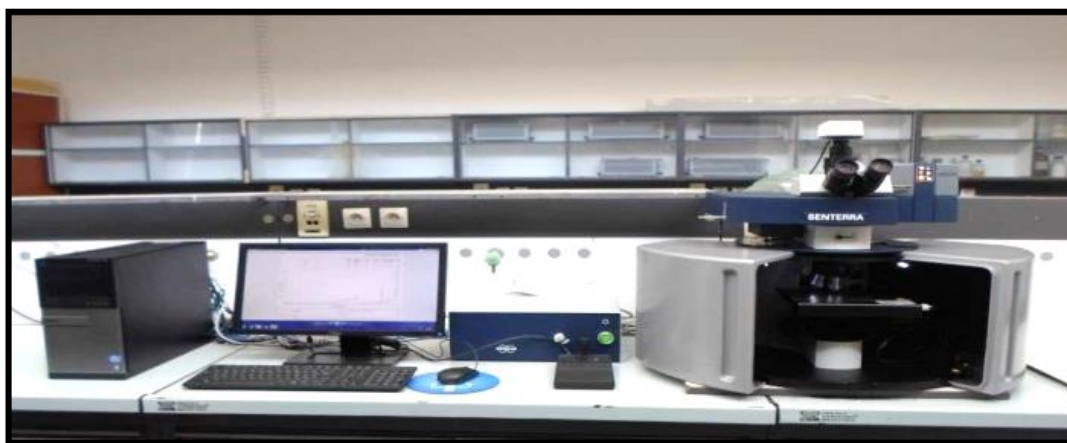


Figure 11. Spectromètre Raman de l'université de Constantine I.

Ces diffusions résultent d'interactions entre le rayonnement et la matière avec formation au niveau de la molécule, d'un moment dipolaire proportionnel au champ électrique inducteur E [22-23-24].

En diffusion Rayleigh, l'énergie de la molécule reste constante et il n'y a pas de différence de longueur d'onde entre les radiations excitatrices et diffusées. Pour l'effet Raman, au contraire, la molécule ne revient pas à son état énergétique initial et cette variation d'énergie se traduit par l'émission d'une radiation de longueur d'onde différente et caractéristique. La figure 12 met en évidence les transitions énergétiques mise en jeu au cours de ces différents phénomènes

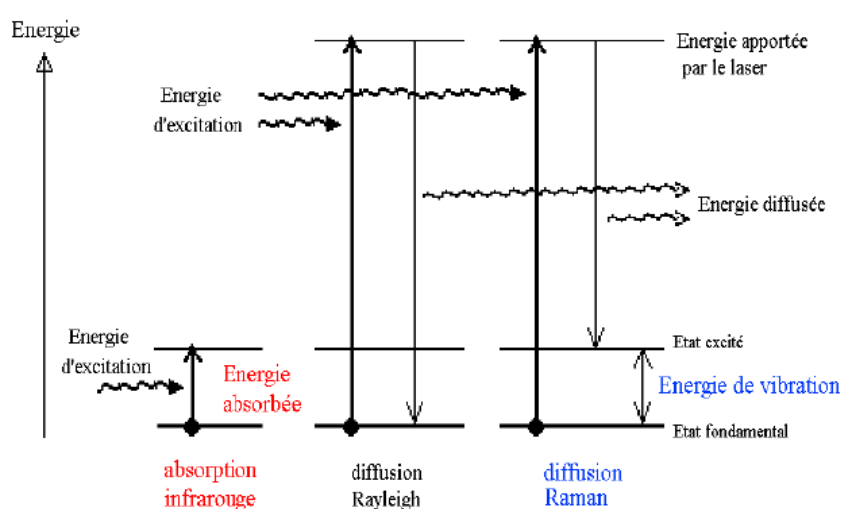


Figure 12. Processus d'interaction entre rayonnement électromagnétique et molécules

Les fréquences de transitions Raman correspondent aux mêmes vibrations moléculaires que celles des bandes d'absorption infrarouge. On peut alors s'attendre à une très grande similitude des spectres infrarouges et Raman. Les deux processus ont toutefois des règles de sélection et des rapports d'intensités différentes, de sorte que chacun d'eux possède des raies spécifiques et un certain nombre de raies communes. La règle de sélection d'une transition Raman est que pour être active, elle doit s'accompagner d'une variation induite du moment dipolaire. L'intensité est proportionnelle au carré de la variation de la polarisabilité (laquelle n'est pas un scalaire, mais un tenseur) [25].

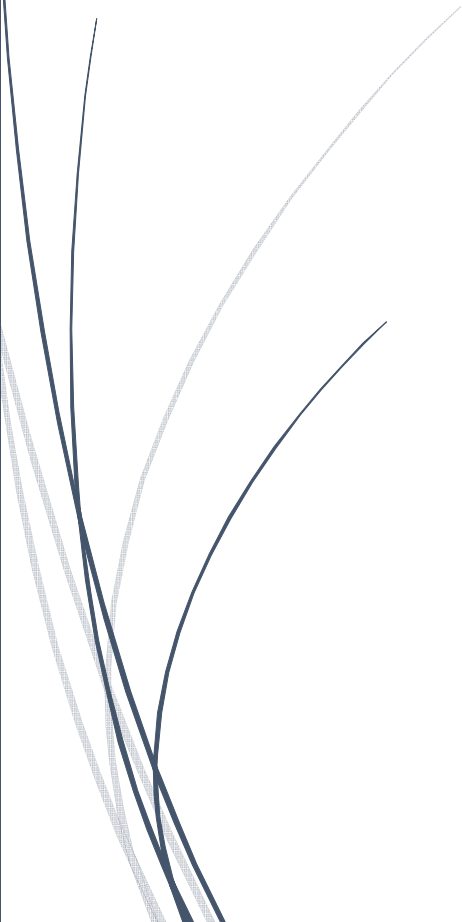


Le spectre du rayonnement diffusé est constitué par un ensemble de raies. Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde (cm^{-1}), sont comparées à la raie incidente prise comme référence. Ces valeurs sont liées aux énergies de vibration dans la molécule et dépendent des atomes mis en jeu. Le spectre Raman nous informe sur les

niveaux d'énergie vibrationnels du composé qui permettent son identification au niveau moléculaire et parfois cristallin. Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont l'identification de phases ou de composés chimiques ; elles aident à la caractérisation des matériaux, la détermination de la structure moléculaire, l'étude des systèmes amorphes et cristallins. Le spectre Raman d'un composé indique aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline. Les performances de la spectroscopie Raman sont particulièrement remarquables. Cette méthode spectroscopique est d'une très grande résolution pour l'identification et la caractérisation de composés ^[2].

Références

- [1] Djouama.M. Etude des diagrammes de diffraction des rayons x des composés ioniques de type NaCl. Mémoire de Master. Université de Biskra.2013.
- [2] Ettorche.M, Etude des propriétés structurales de matériaux semi-conducteurs finement cristallisés incorporés dans des matrices hôtes, Thèse de doctorat, Université de Constantine I, 2014.
- [3] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.*32, 837–838, 1999.
- [4] Ghallab. R, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux ligands ferrocéniques et leur complexation avec le palladium, Thèse de magister, Université de Constantine I, 2014.
- [5] Zerguini.A, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons x de nouveaux complexes et polymères de coordination, Thèse de magister, Université de Constantine.2011.
- [6] Bouacida.S, Synthèse, caractérisation Structurale, stabilité thermique et Propriétés physiques des composés Hybrides à base d'étain et d'amines, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [7] Boudraa.I, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V, Thèse de magister, Université de Constantine, 2010.
- [8] Nonius. KappaCCD Server Software. Nonius BV, Delft, The Netherlands; 1998.
- [9] Otwinowski, Z. & Minor, W. *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography, Part A*, edited by C. W. Carter Jr & R. M.Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press, 1997.
- [10] Nardelli, M. (1999). *J.Appl.Cryst.*, 32, 563-571,1999.
- [11] Orpen, A. G. (1980) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2509,1980.
- [12] Allouche.F, Composés hybrides : les liaisons d'hydrogènes dans les dérivés de l'acide anthranilique, Thèse de magister, Université de Khenchela. 2008.
- [13] Wolf, S. P. Dean, R. T. *J. Biochem.* 234, 399, 1986.
- [14] Floch, P. Introduction à la chimie moléculaire par la théorie des orbitales frontières, École polytechnique, 2005.
- [15] Shaw, S.Pierre, C. *Journal of sound and vibration.* 169, 319, 1994.
- [16] Eicher, T. Hauptmann, S. Speicher, A. *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications 3rd*, John Wiley & Sons, 2013.
- [17] Morino, Y. Kuchitsu, K. *The Journal of Chemical Physics.* 20, 1809,1952.
- [18] Konkoli, Z. Cremer, D. *International journal of quantum chemistry.* 67, 1, 1998.
- [19] Chhiba, M. le champ de forces SPASIBA de phospholipides : sa paramétrisation et son application à des simulations de dynamique moléculaire d'un modèle de biomembrane, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, France, 1995.
- [20] Bahoussi, R.I, Etude structurale, vibrationnelle et thermique d'un nouveau composé organique, le C₁₈H₂₀O₃N₄S, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, Algeria, 2017.
- [21] Zerguini .A. Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux complexes et polymères de coordination, Mémoire de magister. Université de Constantine.2011.

-
- [22] J. Meinnel, W. Hausler, M. Mani, M. Tazi, M. Nusimovici, M. Sanquer, B. Wyncke, A. Heidemann, C.J. Carlile, J. Tomkinson, B. Heinnion, *Physica B* 180, 181, 1992.
- [23] J. Meinnel, B. Hennion, M. Mani, B. Wyncke, C.J. Carlile, *Physica B* 213, 649 1995.
- [24] J. Meinnel, C.J. Carlile, K.S. Knight, J. Godard, *Physica B* 226, 238, 1996.
- [25] Ghanemi.S, Influence de la symétrie dans les molécules aromatiques sur la conformation des groupes méthyles et leurs propriétés spectroscopiques, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2009.



Chapitre IV : Les Méthodes de Calculs Quantiques

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

Chapitre IV : Les méthodes de calculs quantiques

I- Introduction

Les méthodes de la chimie quantiques constituent de nos jours des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. Ces méthodes basées sur les principes de la mécanique quantique, visent à déterminer la fonction d'onde d'un système poly électronique (atomes ou molécules), par la résolution de l'équation de Schrödinger ^[1] stationnaire suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où : H, Ψ et E sont l'opérateur hamiltonien associé les différents type d'énergie du système, la fonction d'onde et E l'énergie de l'état stationnaire respectivement. Rappelons que cette équation ne peut être résolue exactement que dans le cas des systèmes très simples et ce, à cause de la présence du terme de répulsions électroniques figurant dans l'hamiltonien.

La résolution de cette équation permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

Citation de Schrödinger: "if we can solve this equation we know everything about the system"

Dans le cas général, on doit donc se contenter de solutions approchées, lesquelles doivent cependant être suffisamment précises pour être utilisables et permettre l'interprétation des phénomènes étudiés.

Signalons que les calculs quantiques permettent de déterminer plusieurs propriétés moléculaires, à savoir :

- ✓ L'énergie totale d'un système moléculaire, son énergie d'ionisation et son affinité électronique.
- ✓ Les longueurs et angles de liaison, ainsi que les conformations.
- ✓ les spectres UV-visible, IR et micro-onde.
- ✓ Les moments dipolaires, multipolaires, les polarisabilités et hyperpolarisabilités.
- ✓ les déplacements chimiques et constants de couplage de RMN
- ✓ La réactivité chimique.

Dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock (HF), la résolution de l'équation de Schrödinger est assujettie à un modèle à particules indépendantes ^[2], soit de manière plus précise ne tenant pas compte de la corrélation instantanée existant entre les mouvements des électrons.

Les théoriciens préfèrent alors se tourner vers des méthodes qui tiennent compte de cette corrélation, d'où l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La prise en compte de la corrélation électronique nécessite la mise en œuvre de calculs post-HF élaborés. Lorsque les systèmes étudiés sont de très grande taille, ceci devient quasiment impossible. Une alternative à toutes ces méthodes est la théorie de la fonctionnelle de la densité. En plus la précision des résultats obtenus ainsi que les performances calculatoires de la méthode DFT en font actuellement un outil incontournable pour le calcul des propriétés moléculaires. Elle est basée sur deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn (1964)^[3].

- ✚ Le premier s'énonce comme suit : Pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Ce théorème indique donc que toute observable moléculaire découle de la connaissance de la densité électronique car elle détermine l'hamiltonien du système.
- ✚ Le deuxième théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exacte du système. Le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à $\rho(\vec{r})$ tout comme il l'est pour la fonction d'onde Ψ dans le cadre des méthodes de type ab initio, semi-empiriques ou empiriques.

II.1- Les équations de Kohn-Sham (KS)

En 1964, **Hohenberg** et **Kohn** ^[4] considèrent un système fictif d'électrons non interagissant dont la densité électronique est égale à celle exacte du système réel. La fonction d'onde exacte d'un tel système fictif est un produit antisymétrisé (déterminant de Slater) de spinorbitales. Par hypothèse, les fonctions d'espace étant notées ϕ_k , on a :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

Dans ces conditions, Kohn et Sham ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel prend la forme suivante :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_k \int \phi_k(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_i \int \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (3)$$

Dans cette expression, le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée $T_s[\rho]$, le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux, $V_{en}[\rho]$, le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne inter électronique classique $J[\rho]$, et le dernier terme E_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4)$$

Les énergies d'échange E_x et de corrélation E_c ont déjà été définies précédemment :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (5)$$

L'énergie du système étant donnée par l'expression (6), l'application du principe variationnel par rapport aux fonctions ϕ_k conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] \right) \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad (6)$$

$$\text{Soit:} \quad H_{KS}(\vec{r}) \cdot \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad (7)$$

On notera que les équations KS ne diffèrent des équations HF (8-9) que par le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} qui remplace le potentiel d'échange $-\sum_l K_l$.

$$F_l(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (8)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donnée par

$$F_l = h(1) + \sum_j [2J_j - K_j(1)] \quad (9)$$

Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}[\rho]$, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$, est exact, la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte et donc l'énergie exacte du système. Cette résolution s'effectue de manière itérative selon un processus self consistant (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie de HF. En général, les fonctions mono électroniques (OM ϕ_k de KS) sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'énergie du système poly électronique (3-4) est la somme de plusieurs termes s'exprimant eux aussi comme des fonctionnelles de la densité ρ . Les expressions analytiques de plusieurs de ces termes en fonction de ρ , et notamment E_{xc} , sont malheureusement inconnues et sans doute inaccessibles. Dans la théorie de KS, $E_{xc}[\rho]$ est donc définie de la façon suivante :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (10)$$

$T[\rho]$ étant respectivement l'énergie cinétique du système réel et $V_{ee}[\rho]$ l'énergie de répulsion inter électronique totale. On constate que $E_{xc}[\rho]$ contient une contribution cinétique et ne peut

donc être comparée directement à la somme des énergies d'échange et de corrélation des théories de HF et post-HF.

II.2- Générations des fonctionnelles

II.2.1- L'approximation de densité locale (LDA et LSD)

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation des LDA (*local Density Approximation*) [5], la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange -corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (11)$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de nom de LSD en anglais (*local spin density*). La fonctionnelle d'échange -corrélation distingue les densités α et β sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad (12)$$

Les mots – clés correspondant dans gaussien est SVWN (échange, Slater, corrélation, Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5, ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que énergies de la liaison etc.

II.2.2- L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides

Pour pallier des défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dv \quad (13)$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de **Becke** (B), la partie de corrélation celle de **Lee, Yong et Parr** (LYP) ou celle de **Perdew- Wang** (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91.

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie avec GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trios paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP [6,7] utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont

été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

III- Les bases de fonctions atomiques utilisées

Il existe deux types de fonctions de bases qui sont d'un usage commun.

III.1- Les fonctions de Slater [8]

L'expression générale d'une fonction de Slater [9] est donnée par la relation suivante :

$$\chi_{n,l,m}^s(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (14)$$

Dans laquelle ζ est l'exposant de Slater ; c est un nombre positif qui dépend du numéro atomique et qui peut être déterminé à l'aide des règles empiriques de Slater ou par optimisation. n, l, m sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique. r_A, θ_A, φ_A sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron par rapport au centre A portant la STO et $Y_l^m(\theta_A, \varphi_A)$ représente une harmonique sphérique. En coordonnées cartésiennes.

III.2- Les fonctions gaussiennes

L'utilisation des fonctions gaussiennes dans les calculs quantiques ont été proposées pour la première fois par Boys [10]. Leur forme générale normalisée est la suivante :

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (15)$$

Les bases gaussiennes, par contre ont une représentation des orbitales atomiques assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases.

Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF les plus communément utilisées sont celles développées par *Pople* et *al.*

- ✚ La base plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.
- ✚ Le niveau suivant développé par *Pople* comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valence sont représentées par

deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s. Trois gaussiennes pour une fonction représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation.

La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G* ; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G (d). La base 6-31 G* ou 6-31G (d) signifie qu'un jeu de fonction d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G (p, d) signifie qu'un jeu de fonctions P a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

- ✚ Pour des multiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la doubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période, deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2P. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « CC-PVTZ », quadruple zêta « CC-PVQZ »^[11].

Les fonctions de polarisation :

Elles correspondent à des orbitales inoccupées dans l'atome à l'état fondamental. Elles seront donc de type p, d pour l'atome d'hydrogène, et de type d, f et g pour les atomes de la seconde période. Elles doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et prendre en compte les déformations des orbitales atomiques de valence lors de la formation de la molécule. Leur rôle dans la base est déterminant.

Ainsi, l'introduction de F.P dans la base est nécessaire pour la détermination de la géométrie de molécules particulières, comme par exemple la structure non plane^[11] de H₃O⁺ ou des structures contenant des atomes hypervalents tels que, par exemple, des phosphates. De même, de nombreuses propriétés ne sauraient être décrites correctement sans la présence de F.P dans la base : grandeurs énergétiques telles que les barrières d'inversion, les barrières de rotation, les grandeurs électriques, les grandeurs spectroscopiques. Il existe dans la littérature^[12] de nombreuses propositions pour les valeurs des exposants de ces F.P. La présence de ce type de fonctions dans une base est généralement signalée par la lettre «P» hormis dans la nomenclature de Pople où les F.P sont représentées par un astérisque (*) si, seule la base des atomes autres que l'hydrogène comporte des F.P ou de deux astérisques (**) si l'ensemble des atomes est concerné par cette extension de la base.

Par exemple, utiliser une base 6-31G** pour un calcul moléculaire signifie que les électrons de cœur des atomes sont décrits à l'aide d'une fonction combinaison linéaire de six gaussiennes, les électrons de valence par deux fonctions, l'une combinaison linéaire de trois gaussiennes et l'autre constituée d'une gaussienne, et que, de plus, il y a un jeu de fonctions de polarisation sur tous les atomes de la molécule (fonctions de type p sur l'hydrogène et fonctions de type d, ou f ou g sur les autres atomes selon leur nature).

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base atomique utilisée chaque fois que le phénomène physique correspondant à la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence : ce sont les *fonctions diffuses*.

III.3- Les fonctions diffuses

Ces fonctions sont généralement non contractées et dotées d'un faible exposant qui leur permet de recouvrir l'espace diffus situé à grande distance du noyau. Elles possèdent le même nombre quantique l que les orbitales de valence des atomes considérés. Leur rôle est déterminant dans l'étude des propriétés d'espèces anioniques ou de tout phénomène impliquant ces dernières, comme la détermination de l'affinité électronique, par exemple. Elles sont également nécessaires pour le traitement de molécules comportant des liaisons fortement ioniques, pour la détermination de grandeurs spectroscopiques, pour l'étude d'états de valence excités, d'états Rydberg atomiques ou moléculaires et aussi pour l'étude d'interactions moléculaires.

Plusieurs méthodes de détermination des exposants des fonctions diffuses ont été proposées, notamment la minimisation de l'énergie des anions, ou par extrapolation en utilisant la propriété des exposants des fonctions d'une symétrie donnée, lesquels constituent une progression géométrique ^[13]. Il est communément admis que l'exposant d'une diffuse est généralement quatre fois plus petit que le plus petit exposant d'une fonction de valence.

Dans la nomenclature de Pople, une fonction diffuse est représentée par le signe + alors que dans les bases de Dunning, elles sont indiquées par le préfixe «aug».

Ainsi, utiliser une base 6-31+G** signifie que les électrons de cœur sont décrits à l'aide d'une combinaison linéaire de 6 gaussiennes, les électrons de valence l'aide de deux fonctions, l'une combinaison linéaire de 3 gaussiennes et l'autre constituée d'une seule gaussienne ; de plus, chaque atome porte une fonction de polarisation, les atomes lourds portant également une fonction diffuse.

IV- Succès et limites de la DFT

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT et en donnant de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de plusieurs défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires ^[14].

V-Logiciels utilisés

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique. Pour le travail présenté dans ce manuscrit, nous avons essentiellement utilisé deux programmes : le programme gaussian 09 et son interface graphique GaussView et le programme VEDA 4.

V.1-Logiciel Gaussian

V.1.1- Définition

Tout calcul de structure électronique vise avant tout la détermination des orbitales moléculaires, de leur énergie et de leur schéma d'occupation dans l'état fondamental. Des propriétés moléculaires découlant de cette structure orbitalaire peuvent ensuite être calculées. Tous les calculs d'optimisation réalisés ont été exécutés sur un PC utilisant *GUAUSSIAN 09* ^[15] qui est un programme de chimie computationnelle publié en 1970 par John Pople et son groupe de recherche à l'Université Carnegie-Mellon. Son nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie quantique. Ce programme fait partie d'une série de programmes gaussian de la compagnie Gaussian, Inc. qui a été installée dans les années 80 pour distribuer le programme.

C'est un logiciel utilisé par des chimistes, des ingénieurs chimistes, des biochimistes, des physiciens et des autres, permettant de faire des calculs de modélisation moléculaire basés sur les principes de la chimie quantique. C'est un volume de programmes de calculs d'orbitales moléculaires. Ces calculs utilisent une vaste gamme de méthodes, allant des méthodes s'approchant d'une résolution numérique exacte de l'équation de Schrödinger, aux méthodes semi-empiriques, dans lesquelles certaines intégrales sont remplacées par des valeurs empiriques ajustées pour reproduire certaines observations expérimentales. Gaussian 09 est la dernière version de la série. Il fournit des capacités de pointe pour la modélisation de structure électronique.

Ce programme peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, comme Hartree-Fock, les méthodes post-Hartree-Fock (Møller-Plesset, coupled-clusters...), ou les fonctionnelles de la DFT (les fonctionnelles d'échange comme PBE, celles de corrélation comme LYP ou les fonctionnelles hybrides comme B3LYP). Gaussian est devenu rapidement un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

V.1.2- Méthodes de calculs accessibles sur Gaussian

A partir de la base des lois de la mécanique quantique, Gaussian 09 peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés d'atomes et de molécules et aussi des réactions chimiques en phase gazeuse et en solution à l'état solide:

- ✓ Energies en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant Hartree-Fock, Théorie Fonctionnelle de la Densité.

- ✓ Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes redondantes pour la vitesse).
- ✓ Spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman non résonnantes et prérésonance, couplage de vibration-rotation.
- ✓ Propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constantes de couplage RMN.
- ✓ Les affinités d'électrons et les potentiels d'ionisation.
- ✓ Les polarisabilités et les hyperpolarisations.
- ✓ Les potentiels électrostatiques moléculaires et les densités électroniques ^[16].

Les calculs théoriques (quantiques et non quantiques) permettent d'effectuer des recherches conformationnelles ^[17] pour détecter les conformères les plus stables. Cette étape est suivie par l'optimisation des minimums absolus afin d'obtenir les structures géométriques les plus stables qui peuvent être comparées et confrontées aux données cristallographiques (structures RX) et par conséquent valider le niveau de calcul utilisé.

V.2- GaussView

Pour rendre l'utilisation de Gaussian 09 plus intuitive et visualiser les divers résultats une interface graphique complète a été utilisée : *Gauss View* 5.0.8 ^[18] ^[15]. Avec *Gauss View*, nous pouvons construire les systèmes moléculaires rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules et lancer nos calculs sur *Gaussian 09*.

Cette interface comprend un excellent constructeur de molécules, permettant :

- Une construction rapide, même pour des grosses molécules.
- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé
- Une importation de molécules d'autres sources en les ouvrant tout simplement..
- Également d'ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- Une rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules.

Pour la visualisation des résultats des calculs d'optimisation effectués, l'introduction des coordonnées internes ou des coordonnées cartésiennes a été nécessaire.

V.5.3- Logiciel VEDA 4 : *Vibrational Energy Distribution Analysis*

V.5.3.1- Définition

Le programme informatique VEDA est un programme conçu par Jamróz MH à la fin des années 90 pour optimiser l'ensemble des coordonnées internes pour l'élucidation de spectres expérimentaux / théoriques IR et Raman.

Les modes normaux théoriques sont représentés par des coordonnées internes donnant aux utilisateurs une vision plus intuitive des mouvements moléculaires. Chacune des coordonnées internes est exprimée par une superposition de plusieurs modes locaux de deux, trois ou quatre

atomes reliés par des liaisons d'élongation, de déformation ou de torsion et les modes locaux hors du plan, respectivement.

V.3.2- Applications du logiciel

Ce logiciel génère automatiquement l'ensemble des coordonnées locales. Il a été cité pour la première fois après son application dans l'analyse d'une molécule 9-atomes [19]. Trois ans plus tard, il a été utilisé pour des systèmes plus compliqués [20]. Depuis lors, le logiciel a été développé et appliqué à plusieurs reprises, l'avantage de la comparaison efficace des spectres théoriques et expérimentaux a été prouvé par nous, lorsque nous avons analysé de nombreux conformères du composé hybride 2-carboxyanilinium hypophosphite (2-CAHP) [21]. La possibilité d'une optimisation automatique des contributions PED est une caractéristique unique du programme VEDA absente dans tout autre programme effectuant une analyse PED. De cette façon, le spectre théorique devient compréhensible dans la catégorie des éléments de la structure chimique: squelette et groupes fonctionnels. Le but final de la bonne représentation des spectres vibratoires théoriques est toujours de permettre une interprétation plus précise des spectres expérimentaux, ce qui donne au chimiste la connaissance souhaitée. Comme le programme VEDA peut gérer avec plus de 200 atomes

- il peut être utile pour l'élucidation des spectres de peptides / protéines.

Dans l'édition de base actuelle du logiciel, il est possible d'analyser le système 120-atomes, et dans les versions étendues, même celles de 480 atomes (VEDA4). Le logiciel est accessible via Internet: <http://www.smmg.pl> [22]. De nos jours, l'analyse des PED est un outil indispensable pour une analyse sérieuse des spectres vibratoires. Le programme VEDA écrit par l'auteur, lit les données d'entrée automatiquement à partir des fichiers de sortie du programme Gaussian (out put file), ensuite, il propose automatiquement un ensemble introductif de coordonnées de mode local. Pour effectuer l'analyse PED, il est nécessaire de définir les coordonnées locales 3N- 6 mode linéairement indépendantes. Déjà pour des molécules de 20 atomes est une tâche difficile. Ensuite, les coordonnées plus adéquates sont proposées par le programme et optimisées pour obtenir des éléments maximaux de chaque coordonnée interne de la matrice PED. En 1970, un logiciel pour l'analyse PED a été écrit par Balga, puis modifié par Lapinski [23]. Cependant, le logiciel exige que l'utilisateur définisse un ensemble de coordination manuellement. Pendant ce temps, même pour la molécule à 16 atomes, la tâche est difficile car elle implique l'introduction de 42 coordonnées indépendantes. Pour les molécules à 50 atomes, c'est presque impossible. L'introduction de la génération automatique du set de coordination SBT (Stretching, Bending, Torsion) a été l'une des innovations essentielles dans le logiciel [24-21]. VEDA utilise des atomes liés à des liens afin de créer les coordonnées SBT. C'est pourquoi la matrice de connectivité est générée au préalable (fichier .mpo).

VI-Conclusion

Les calculs conformationnels sur une molécule permettent la détermination de la structure la plus prépondérante grâce à l'introduction d'un ensemble de bases prolongées des fonctions de polarisation sur les méthodes théoriques utilisées. Il en est de même pour la méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT/ B3LYP) qui prend compte de

l'énergie de corrélation a aussi donné de meilleurs résultats par rapport aux autres méthodes qui incluent le même effet ^[16]. Les méthodes de la chimie quantique, en particulier les méthodes DFT, sont capables aujourd'hui de prédire avec une grande précision les spectres moléculaires (IR, UV-Visible, RMN ¹³C, RMN ¹H) des composés organiques.


Références

- [1] Schrödinger, E., the non-relativistic equation of the de Broglie waves, *Ann. Physik.* 79, 361, 1926.
- [2] Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* 23, 69, 1951.
- [3] Hohenberg, P.; Kohn W. *Phys. Rev.* 136, B864, 1964.
- [4] Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* 1965, 140, 1133, 1965.
- [5] Steven. Bachrach, *Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics*, 171-227, 1994.
- [6] A. D. Becke, *Phys. Rev.* 1988, A38, 3098; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 8554; (c) H. L. Schnider, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1998, 108 9624, 1998.
- [7] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* B37, 785, 1988.
- [8] Slater. J. C. *Phys. Rev.* 36, 57; (b) *Ibid*, 1930, 42, 33, 1930.
- [9] Slater, J. C., Atomic shielding constants, *Physical Review*, 1930, 36, 57, *Analytic Atomic Wave Functions*, *Phys. Rev.* 42, 33, 1932.
- [10] Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc. London*, 200, 542, 1950.
- [11] Lischka, H.; Dyzymons, V. *Chem. Phys. Letters*. 1973, 23, 167, Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Mol. Phys.* 27, 209, 1974.
- [12] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *Chem. Phys.* 77, 3654. 1982.
- [13] Raffanetti, R. *C.J. Chem. Phys.* 58, 4452, 1973.
- [14] D. A. Vito, *Thèse de Doctorat de L'université de Genève*, 2003.
- [15] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [16] A. Lazerg, *Calculs théoriques de quelques acides aminés et étude de l'interaction entre un cation et ces biomolécules*, *Thèse de Doctorat*, Université DE Sidi Bel-Abbes, 2018.
- [17] A. T. E. Ardjani & S. M. Mekelleche, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 14(7):1550052, 2015.
- [18] GaussView, Gaussian, Inc. (Carnegie Office Parck-Building 6 Pittsburgh PA 151064.
- [19] J.C. Dobrowolski, et al., *J Mol Struct*, 482-483: pp.183-187, 1999.
- [20] M.H. Jamróz, et al., *J Mol Struct (Theochem)* 618: 101-108.
- [21] F. Allouche et al. / *Journal of Molecular Structure* 1179 -756e763, 2019.
- [22] M.H. Jamróz, *Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4*, program, Warsaw, 2004.
- [23] L. Lapinski, et al., *PED-program.*, Warsaw, 1994.
- [24] M.H. Jamróz, et al., *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 114: 220-230, 2013

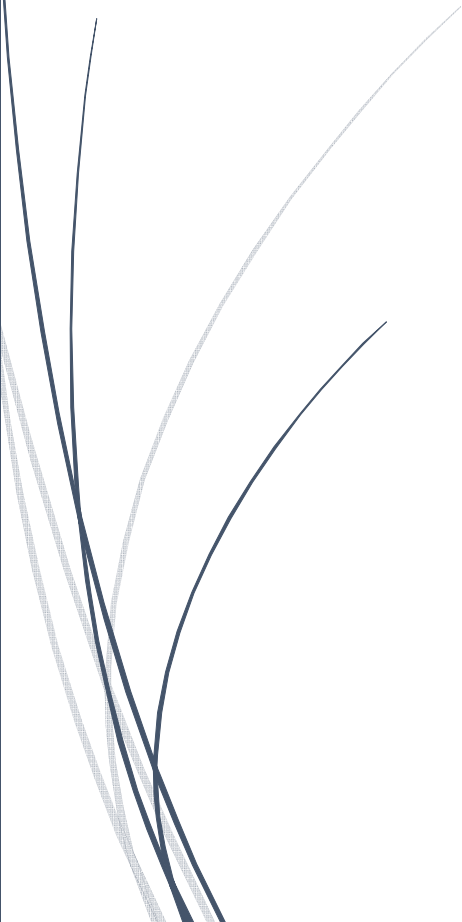



PARTIE B

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

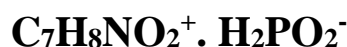


*Chapitre I :
Synthèse, étude
Structurale et
liaisons Hydrogene
du Composé 2-CAHP*



*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

Chapitre I : Synthèse, étude structurale et liaisons Hydrogène du composé 2-Carboxyanilinium Hypophosphite



I- Introduction

Ces dernières années les investigations sur les matériaux hybrides ont attiré l'attention des physico-chimistes, vu leur topologie structurale intéressante impliquant des applications potentielles dans le domaine des nouveaux matériaux [1-2], comme l'échange ionique, l'adsorption, l'identification moléculaire, la catalyse et le magnétisme [3-4].

Les recherches menées sur les composés hybrides, particulièrement via les liaisons hydrogène ont donné naissance à plusieurs composés. Citons à cet effet la série suivante : acide picrique acide anthranilique (1/2) [5] Bis (2-carboxyanilinum) monohydrate de sulfate [6], p-carboxyphenylammonium dihydrogenmonophosphate monohydrate [7], m-carboxyphenylammonium nitrate [8], m-carboxyphenylammonium bisulfate [9], m-carboxyphenylammonium perchlorate [10], L-Valiniumhydrogenphosphite [11], mcarboxyphenylammonium monohydrogenphosphite [12], Guaninium dihydrogenphosphite dihydrate [13] et 4-carboxyanilinum dihydrogenphosphite [14].

Le présent travail concerne l'étude cristallographique d'un nouveau composé hybride que nous avons pu synthétiser, à savoir 2-Carboxyanilinium hypophosphite de $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O}_2\text{P}^-$ «2-CAHP » riche en liaisons Hydrogène. Notons que nous avons utilisé l'acide anthranilique comme matrice organique.

II- Présentation du composé

II.1- Synthèse

Les monocristaux du composé 2-carboxyanilinium hypophosphite sont obtenus après quelques jours par évaporation lente à température ambiante d'une solution aqueuse contenant l'acide Anthranilique et l'acide hypophosphoreux avec une stoechiométrie 1:1 (Figure 1). La solution a été maintenue à 20°C sous agitation pendant quelques minutes.

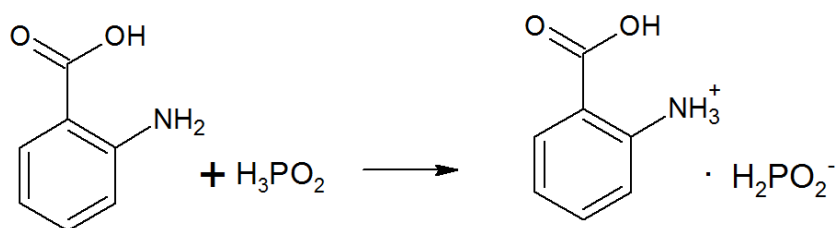


Figure 1. Le schéma réactionnel de notre synthèse

II.2- Détermination de la structure par diffraction X

II.2.1- Partie expérimentale

Le composé étudié 2-carboxyanilinium hypophosphite « 2- CAHP » est un cristal incolore (Figure 2), sa formule brute est $C_7 H_{10} N O_4 P$. Ce composé est un composé hybride et a été synthétisé au niveau du laboratoire de l'université de Khenchela. L'étude cristallographique effectuée sur monocristal a permis de déterminer la structure tridimensionnelle du composé « 2-CAHP » qui cristallise dans le groupe d'espace P-1.

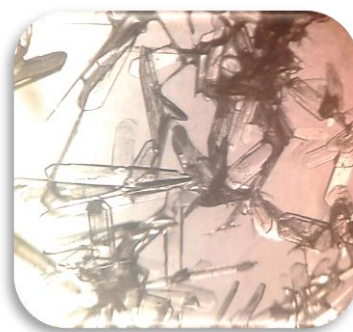


Figure 2 . Le cristal du 2-CAHP

II.2.2- Calcul du nombre de molécules par maille (Z)

Le nombre de molécules par maille ($Z = \text{masse de la maille} / \text{masse de la molécule}$), d'après son groupe d'espace P-1 est

$$Z = 2$$

Ce qui signifie qu'il existe deux molécules par maille.

✓ Les paramètres de maille moléculaire obtenus sont donnés ci-dessous :
 $a = 4.812(7) \text{ \AA}$, $b = 9.527(16) \text{ \AA}$, $c = 9.789(14) \text{ \AA}$.
 $\alpha = 106.21(13)$, $\beta = 102.11(12)$, $\gamma = 90.69(13)$.

Le volume de la maille Triclinique est donné par la formule (1) :

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma} \quad (1)$$

Le calcul fournit : $V = 420.143 \text{ \AA}^3$

La formule chimique de la molécule étudiée étant $C_7H_{10}NO_4P$, sa masse molaire correspond ainsi à 203.13 g/mol.

II.2.3- Détermination du groupe d'espace

L'examen systématique du fichier de données contenant les réflexions mesurées a révélé qu'il n'y a pas de condition de réflexions et permet de fournir :

Groupe d'espace : $P\bar{1}$

Système cristallin : Triclinique

Groupe ponctuel : $\bar{1}$

Les positions équivalentes qui correspondent à ce groupe d'espace sont :

1. x, y, z
2. -x, -y, -z

Les positions des centres des centres d'inversement sont présentés sur la figure 3.

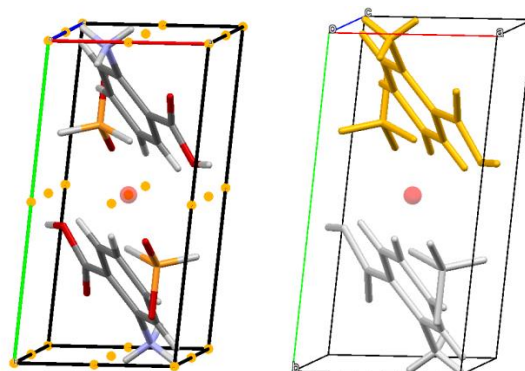


Figure 3. Position des centres d'inversement dans la maille. Position des centres d'inversement dans la maille

II.3- Protonation du cation organique

L'acide 2-aminobenzoïque présente un seul site susceptible de recevoir un proton, qui est le groupement amine $-NH_2$ (Figure 4).

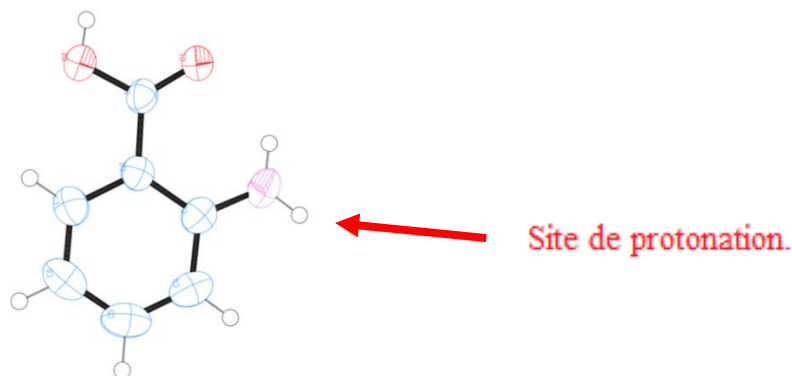


Figure 4. Site de protonation de l'acide anthranilique (2-aminobenzoïque)

III- Etude cristallographique

III.1- Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités a été fait, à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre XCalibur Sapphire 2, équipé d'un détecteur Kappa CCD sur un monocristal de

dimension 0.3 x 0.13 x 0.6 mm, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans le domaine angulaire en θ allant de 2.75 à 32.714 ° et avec un mode de balayage ω - ϕ scan. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont illustrées dans le tableau 1.

Tableau 1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule Chimique	$C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$
Masse molaire (g.mol⁻¹)	203.13
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a(Å)	4.812(7)
b(Å)	9.528(1)
c (Å)	9.789 (14)
α(°)	106.21(13)
β (°)	102.11(12)
γ(°)	90.69(13)
V(Å³)	420.43
Z	2
Dimension du cristal (mm)	0.3 × 0.13 × 0.6
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	XCaliburSaphire 2 KAPPA CCD
Réflexions mesurées	4546
Réflexions indépendantes	2999
Réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	1907
Rint	0.0295
θ_{\min} (°), θ_{\max} (°)	2.75, 32.714

III.2- Résolution et affinement de la structure

L'affinement de la structure permet d'améliorer les positions des atomes de la molécule obtenue lors de la résolution de structure. Il est effectué à l'aide de la méthode des moindres carrés qui permet de minimiser la quantité donnée par l'équation (2) en faisant varier les paramètres structuraux.

$$\sum w \left| |F_{o_i}| - |F_{c_i}| \right|^2 \quad (2)$$

Dans cette équation, F_o est le facteur de structure observé, F_c le facteur de structure calculé et w la pondération ; ce dernier paramètre permet de mettre en évidence les réflexions les plus importantes. Le facteur de structure est donné par la formule générale suivante :

$$F_{\text{maille}}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{n_{at}} f_j(\vec{H}) e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j} \quad (3)$$

Cette formule se présente sous la forme d'une équation à 9N variables, chaque atome N possédant 9 paramètres ; la résolution de ce problème nécessite donc 9N équations. Les paramètres suivants doivent être affinés d'une manière successive et individuelle :

- Le facteur d'échelle
- Les positions atomiques
- Les paramètres d'agitation thermique

L'affinement de structure a été réalisé en utilisant les programmes **Sir92** [15] et **SHELXL-97** [16].

L'exécution de ce programme nécessite la préparation de deux fichiers, un fichier contenant les intensités des réflexions ainsi que leurs indices de Miller correspondants (nommé fichier.hkl) et un autre fichier qui contient les coordonnées des atomes obtenues lors de la résolution structurale et les instructions de l'affinement (nommé fichier.ins).

L'évolution de l'affinement a été suivie par le facteur de reliabilité (R) définie par l'équation (4).

$$R = \frac{\sum_{j=1}^N \omega_j |F_o|_j - k |F_c|_j}{\sum_{j=1}^N \omega_j |F_o|_j} \quad (4)$$

Une première étape de l'affinement consiste à ramener les facteurs d'échelle observés et calculés à la même échelle en fixant les positions atomiques. Une deuxième étape concerne l'affinement des positions atomiques x_j , y_j et z_j des atomes de la molécule. Par conséquent, le nombre de variable N_v devient alors $3N$, ce qui dans notre cas où $N = 23$ (7 carbones, 4 oxygènes, 1 azote et 1 phosphate, 10 hydrogène) fournit $N_v = 69$.

L'affinement des paramètres positionnels des différents atomes a ainsi permis de réduire la valeur de R à 12,28 % ; à cette étape, une nette amélioration des positions atomiques a été remarquée. Par la suite, les positions des atomes obtenues seront fixées pour permettre l'affinement des autres paramètres.

L'étape suivante consiste à effectuer un affinement de structure en considérant une agitation thermique isotrope pour tous les atomes, dans laquelle nous introduisons un facteur de température propre à chaque type d'atome. A ce stade d'affinement, le nombre de paramètres à affiner s'élève à $N_v = 92$ (trois coordonnées x, y, z et la composante du facteur de température pour 4N atomes). A la fin de cette étape, la valeur de R diminue. En outre, une diminution de la valeur de R a été constatée lors de l'utilisation de l'isotropie et l'augmentation du nombre des variables affinables.

Ensuite, on procède à l'affinement anisotropique qui consiste à introduire six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes de la molécule étudiée ; ainsi, en plus des positions atomiques, le nombre de variables s'élève à 9N (trois coordonnées x, y, z et six paramètres d'agitation thermique).

Enfin pour clôturer cette procédure d'affinement de structure, nous avons positionné les atomes d'Hydrogènes dans leurs positions théoriques, en tenant compte de l'hybridation de

l'atome porteur de ces hydrogènes. En effet, comme nous l'avons précisé auparavant, il est difficile d'obtenir les positions des atomes d'hydrogène par diffraction des rayons X, puisque pauvres en électrons. Par conséquent, ces atomes ont été localisés sur une carte de Fourier différentielle puis placés en fixant les distances N-H et O-H à 0.89 Å et 0.82 Å respectivement, avec $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(N, O)$.

En ce qui concerne les Hydrogènes liés au cycle aromatique et au groupement amine, les distances C-H ont été fixées à 0.93 Å et 0.96 Å respectivement, avec comme paramètre d'agitation isotrope $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$.

L'examen du fichier de réflexions (hkl) a révélé l'existence de quelques mauvaises réflexions ; néanmoins, l'usage de l'instruction OMIT a permis leurs éliminations, réduisant ainsi la valeur de R à **6.40%**.

La structure obtenue a fait l'objet d'une déposition légale au *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) sous le code CCDC 1852747.

III.3- Programmes appliqués pour la Résolution et l'Affinement

La résolution de la structure a été effectuée en utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinGX [17]. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir92 [18] et SHELXL97 [19]. Le programme SIR92 permet la résolution de la structure par les méthodes directes ; il propose une interprétation du motif en affectant les atomes aux pics et permet de récupérer les résultats au format SHELX (.ins).

La structure définitive obtenue après l'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes (exceptés les H) a conduit aux facteurs de fiabilité suivants : $R = 6.40\%$ et $wR = 16.66\%$ avec une variance S estimée à 1.051. Une synthèse de Fourier différence finale de l'affinement ne montre pas de pics résiduels significatifs ($\Delta\rho_{max} = 0.5333 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, $\Delta\rho_{min} = 0.522 \text{ e } \text{Å}^{-3}$). Les facteurs de diffusion introduits dans le programme sont ceux donnés dans les Tables Internationales de Cristallographie. Toutes les données cristallographiques et conditions d'enregistrement sont mentionnées dans le tableau 2. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont consignés respectivement dans les tableaux B.2 et B.3 de l'Annexe B.

Tableau 2. Paramètres et résultats de l'affinement de la structure (2-CAHP)

Affinement en F^2	
$R [F2 > 2\sigma(F2)]$	0.064
$wR(F2)$	0.1666
S	1.051
Nombre de réflexions	2999
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} (\text{e } \text{Å}^{-3})$	0.5333, - 0.522

III.4- Programmes de visualisation de la structure

Les programmes *Ortep-3*^[20], *Mercury 3.3.1* ^[21], *Platon* ^[22] et *Diamond 4.0 Beta 1* ^[23] ont permis la représentation moléculaire et cristalline du composé, ainsi que l'analyse des différentes interactions.

IV- Description de la structure

La structure 2-carboxyanilinium hypophosphite obtenue par diffraction des rayons X montre qu'un transfert de proton s'est produit, elle est formée d'un cation organique monoprotoné: 2-carboxyanilinium $C_7H_8NO_2^+$, et d'un anion minéral qui est le hypophosphite $H_2PO_2^-$. La jonction entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par des liaisons hydrogène. La figure 5 montre la structure du composé **2-CAHP** avec les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

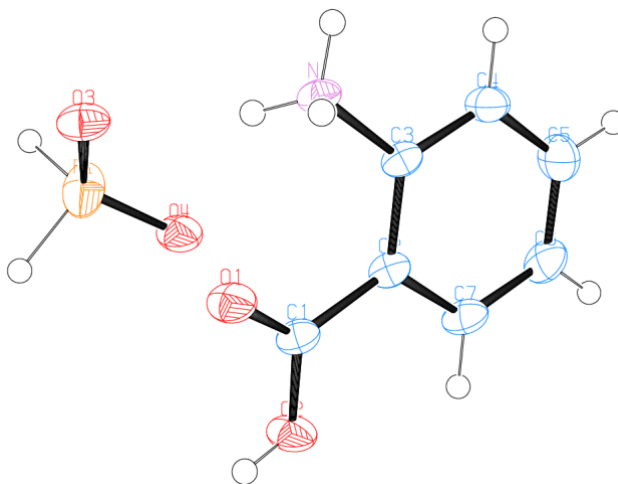


Figure 5. L'unité asymétrique du composé 2-carboxyanilinium hypophosphite

L'étude par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la structure prédite par la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman.

La structure cristalline de (2-CAHP) est constituée d'une alternance de couches anioniques formées par les groupements $H_2PO_2^-$ et des cations organiques $COOH-C_6H_4-NH_3^+$ (Figure 6). Les anions et les cations sont liés avec des liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O. Le réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène assure la cohésion de la structure ionique.

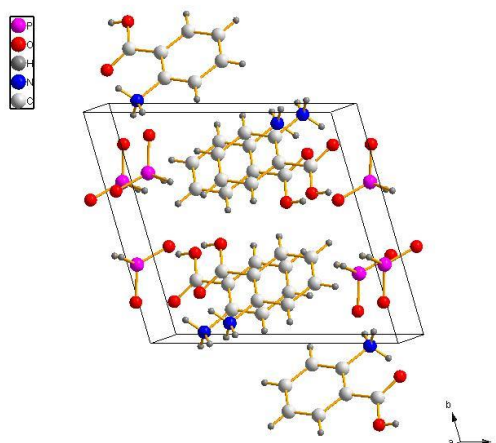


Figure 6. La maille cristalline 2-carboxyanilinium hypophosphite

IV.1- Empilement de la structure

L'empilement cristallin est formé par une succession de doubles couches anioniques et de doubles couches cationiques qui s'alternent le long de l'axe **a** et sont parallèles au plan (100) (Figure 7).

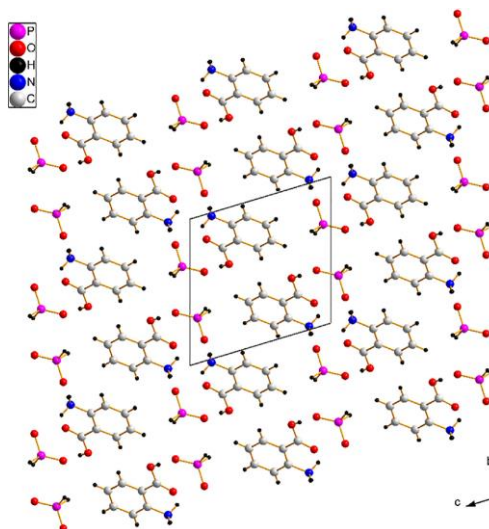


Figure 7. Empilement de la structure parallèlement au plan (100)

IV.2- Entités cationiques

IV.2.1- Longueurs des liaisons

IV.2.1.1- Liaison C-C

Les longueurs de liaison Carbone-Carbone du cycle aromatique varient entre 1,372(3) Å et 1,393(3) Å avec une valeur moyenne $\langle \text{C-C} \rangle$ de 1,382(3) Å et elles sont en bon accord avec la littérature (Car-Car = 1,39 Å) [24-25].

La valeur de la liaison C2-C3 étant égale à 1.392(3) Å, est similaire aux valeurs des liaisons dans les composés hybrides caractéristiques d'une protonation et elle diffère des valeurs des composés non-protonés à base de l'acide 2-carboxyanilinium correspondant à une valeur de 1.423(3) Å, ce qui donne une différence de 0.031 Å.

IV.2.1.2- Liaison C-N

Dans la molécule 2-CAHP, il existe un seul type de liaison C-N simple. La distance entre le carbone et l'azote C3-N est de l'ordre de 1,484(3) Å, ce qui confirme le caractère simple de cette liaison avec une légère sur-estimation par rapport à la valeur standard (C-N : 1,47 Å) [26]. L'environnement de l'atome d'azote est constitué par un tétraèdre régulier. La protonation de l'acide aminé au niveau du site N est justifiée par les valeurs des angles de liaisons N-C3-C2 et N-C3-C4 qui varient entre 117.91(2) et 121.17(2)°. Ces valeurs ont été également observées dans des composés à transfert de protons contenant le cation 2-carboxyanilinium. L'atome d'azote N est dans le même plan que le cycle aromatique.

IV.2.1.3- Liaison C-O

Dans la molécule étudiée, il y a deux types de liaison C-O : une simple et une double. La distance entre le carbone et l'oxygène du groupement carboxyle C1-O1 est égale à 1,218(3) Å. Cette liaison a un caractère double C=O et sa valeur est en bon accord avec celles des composés similaires [25-26]. D'autre part, la longueur de la liaison C1-O2 égale à 1,303(3) Å est remarquablement inférieure à celle de la liaison simple C-O qui est égalé à 1.454(3) Å entre les atomes de carbone et d'oxygène du groupement carboxyle qui relie les mêmes atomes dans les composés formés de 2-carboxyanilinium ou 2-Aminobenzoic acide «non protonés» [27-28-29]. Les angles autour de C1 montrent une hybridation sp².

La fonction carboxyle se trouve légèrement hors du plan du cycle benzénique avec un angle de torsion O1-C1-O2-H2 de -7.42°. Ceci est dû à des liaisons hydrogène. Nous remarquons que les deux groupements exocycliques sont situés dans le même plan que le cycle benzénique avec une simple déviation du groupe carboxylique (Figure.8).

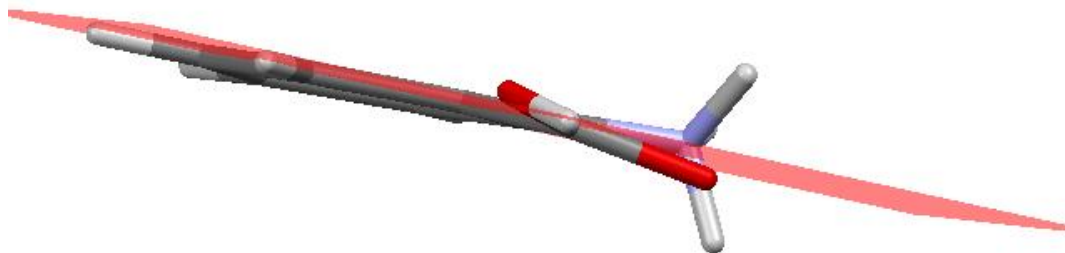


Figure 8. Planéité de l'entité cationique

Les tableaux.3 et 4 résument les principales distances interatomiques et les angles des liaisons pour le cation $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$.

Tableau 3. Les distances (Å°) dans le cation $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$

	Distances (Å°)
<i>C2 — C3</i>	1.393(3)
<i>C3 — C4</i>	1.374(3)
<i>C4 — C5</i>	1.386(3)
<i>C5 — C6</i>	1.375(4)
<i>C6 — C7</i>	1.372 (3)
<i>C7 — C2</i>	1.393 (3)
<C-C>Ar	1.382 (3)

Tableau 4. Les angles de liaisons ($^\circ$) dans le cation $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$

	Angles ($^\circ$)
<i>C2 — C3 — C4</i>	120.89(2)
<i>C3 — C4 — C5</i>	120.2(2)
<i>C4 — C5 — C6</i>	119.8 (2)
<i>C5 — C6 — C7</i>	119.9(2)
<i>C6 — C7 — C2</i>	121.5 (2)
<i>C7 — C2 — C3</i>	117.7(2)
<C-C-C>Ar	120 (2)

Les résultats des longueurs de liaison et angles obtenus pour la molécule étudiée sont en excellent accord avec la littérature et ils montrent qu'il y a un transfert de protons au sein de la molécule.

IV.2.2- Angles dièdres

A partir des résultats des angles dièdres reportés dans le tableau 5, il est important de remarquer que le cycle est plan avec des angles dièdres *C3-C2-C7-C6* de $0.0(3)^\circ$ et *C3-C4-C5-C6* de $1.5(4)^\circ$. En effet, la déviation entre le cycle et le groupement amine avec (C1-C2-C3-N) est de $5.3(3)^\circ$. En revanche, les atomes d'oxygènes du groupement carboxylique sort légèrement hors du cycle avec (C3-C2-C1-O1) et (C7-C2-C1-O2) de l'ordre de $-8.9(3)^\circ$ et $-10.6(3)^\circ$, respectivement.

Tableau 5. Angles dièdres de la molécule 2-CAHP obtenus par rayons X

Angles dièdres (°)	
$C3 - C2 - C1 - O1$	-8.9(3)
$C7 - C2 - C1 - O1$	167.9(2)
$C3 - C2 - C1 - O2$	172.61(19)
$C7 - C2 - C1 - O2$	-10.6(3)
$C5 - C4 - C3 - C2$	-0.3 (3)
$C5 - C4 - C3 - N$	-178.65(19)
$C7 - C2 - C3 - C4$	-0.5(3)
$C1 - C2 - C3 - C4$	176.41(19)
$C7 - C2 - C3 - N$	177.85(17)
$C1 - C2 - C3 - N$	-5.3(3)
$C3 - C4 - C5 - C6$	1.5(4)
$C3 - C2 - C7 - C6$	0.0(3)
$C1 - C2 - C7 - C6$	-176.9(2)
$C2 - C7 - C6 - C5$	1.2(3)
$C4 - C5 - C6 - C7$	-2.0(4)

IV.3- Entités anioniques

L'atome de phosphore P de coordination tétraédrique déformé se trouve en position générale et forme des liaisons covalentes avec les oxygènes et les hydrogènes. Les tétraèdres $H_2PO_2^-$ sont caractérisés par deux types de liaisons P-O et P-H :

- Deux liaisons courtes P-H [P-HP1 = 1,25(4) Å, et P-HP2 = 1,35(5) Å] qui correspondent aux atomes d'hydrogène.

- Deux liaisons longues P-O [P-O4 = 1,4731(17) Å, et P-O3 = 1,4924(16) Å] qui correspondent aux atomes d'oxygène avec une différence de 0.019 Å.

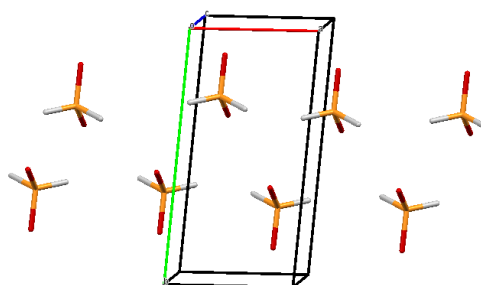
Trois types d'angles de liaisons O-P-O, O-P-H et H-P-H sont observés dans le tétraèdre $H_2PO_2^-$ (Tableau 6), la valeur maximale est observée pour les atomes d'oxygène (O3-P-O4 : 120,34(11)°).

Les valeurs moyennes $\langle O-P-H \rangle$ de 108,21(6) ° correspondent aux angles formés par des atomes d'oxygène et d'hydrogène. Quant à la valeur la plus faible, elle est observée pour les hydrogènes $\langle H-P-H \rangle$ de 102(3) °. Cette déformation du tétraèdre $H_2PO_2^-$, observée également dans d'autres structures similaires est attribuée à une répulsion électrostatique entre les atomes d'oxygène. Les valeurs des angles et distances de $H_2PO_2^-$ sont en bon accord avec celles présentes dans la littérature [30].

Tableau 6. Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement $H_2PO_2^-$

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles de liaisons (°)
P1-O4	1.473(2)	O4-P1-O3	120.3(2)
P1-O3	1.492(2)	O4-P1-H1P	117.9(2)
P1-H1P	1.25(4)	O3-P1-H1P	104.1(2)
P1-H2P	1.35(5)	O4-P1-H2P	107.5(2)
		O3-P1-H2P	102.3(2)
		H1P-P1-H2P	102(3)

Les entités anioniques se déploient en files parallèlement à la direction \vec{a} en formant ainsi des couches anioniques (Figure 9).

**Figure 9.** Projection sur le plan (ab) des paires d'anions formant les couches anioniques

Le tableau 7 présente les longueurs de liaison de l'ion hypophosphite observées dans ses différents sels. On remarque clairement que les longueurs de liaison P-O se situent dans l'intervalle (1.473 Å, 1.52 Å) ; en revanche la distance P-H (1,35 Å) est assez différente des valeurs des autres travaux.

Tableau 7. Les longueurs des liaisons de l'ion hypophosphite présent dans ses différents sels.

	2-CAHP	Pb(H ₂ PO ₂) ₂	CaNa(H ₂ PO ₂) ₃	NH ₄ H ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂ .3/4H ₂ O
	Present travail	Natalia & all 2005 ^[31]	Takao & Yichi 1969 ^[32]	Simon & all 2005 ^[33]	MICHELE,C 1979 ^[34]
P-O(3)	1.473(2)	1.474(13)	1.485(8)	1.50	1.482(3)
P-O(4)	1.492(2)	1.531(12)	1.487(11)	-	1.482(3)
P-H(1P)	1.25(4)	1.28(7)	-	-	1.24(6)
P-H(2P)	1.35(5)	1.30(7)	-	1.31	1.47
O-P-O	120.34(11)	118.1(5)	118.6(6)	118.7	120.5
H-P-H	102.3(18)	-	-	-	102 (3)

L'ion hypophosphite $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ est caractérisé par une configuration tétraédrique déformée, selon une symétrie approximative. Les angles O - P - O et H - P - H sont différents des valeurs des angles dans un tétraédrique régulier qui correspondent à $109,47^\circ$, alors que les angles O - P - H sont très proches de cette valeur. En effet le remplacement des deux atomes d'oxygène dans $[\text{PO}_4]^{3-}$ par des atomes de H permet une décroissance des distances P - O à cause de la répulsion entre O...O qui est grande comparativement à celle de O...H.

Cette diminution fournit un gain d'énergie suffisant pour équilibrer la distorsion des orbitales du sp^3 de l'atome de phosphore. L'effet de la répulsion interatomique au sein de l'ion hypophosphite apparaît clairement dans la diminution des distances P - O de $1,54 \text{ \AA}$ dans $[\text{PO}_4]^{3-}$ à $1,49 \text{ \AA}$. L'élargissement des angles O - P - O a pour conséquence la fermeture de l'angle H - P - H.

L'étude comparative des valeurs de $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ disponibles dans la littérature [35] permet d'affirmer que les valeurs obtenues dans le présent travail sont les plus courtes et elles confirment que la liaison hydrogène entre l'ion hypophosphite et le cation 2-carboxyanilinium a une grande influence dans la cohésion cristalline.

V- Liaisons Hydrogène

L'édifice cristallin du composé étudié est assuré par un réseau tridimensionnel de liaisons Hydrogène moyennes de type N-H...O entre cation-anion, et de type O-H...O entre cations et anions également. Les entités cationiques 2-carboxyanilinium sont donneurs via les groupements $-\text{NH}_3$, $-\text{OH}$ et les anions sont accepteurs. Le composé étudié est engagé dans quatre liaisons hydrogène, dont une de type O-H...O, trois liaisons de type N-H...O qui contribuent à la cohésion de l'édifice cristallin (tableau 8).

Tableau 8. Liaisons hydrogène dans le composé 2-carboxyanilinium hypophosphite

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O2-H2...O4i	0.82	1.704	2.523	177.42
N-H0A ... O3ii	0.89	1.971	2.860	176.71
N-H0B...O3	0.89	2.149	3.021	166.32
N-H0C...O3iii	0.89	1.983	2.867	172.58

Symétries codes : (i): x1, y, z; (ii): x1, -y, -z; (iii): x, -y, -z.

Les liaisons Hydrogènes N-H...O-P dans notre travail sont égales à $2,860 \text{ \AA}$ et $2,867 \text{ \AA}$ et sont similaires aux distances N...O de $2,84 \text{ \AA}$ et $2,81 \text{ \AA}$ déterminé par S & all [33] (Figure10) et Z & M [36] respectivement ; elle correspond à la liaison hydrogène classique H(N)...O(P) à $2,00 \text{ \AA}$. Par contre, la liaison N...O correspondant à $3,021 \text{ \AA}$ est inférieure à celle de $3,587 \text{ \AA}$ dans le composé [37].

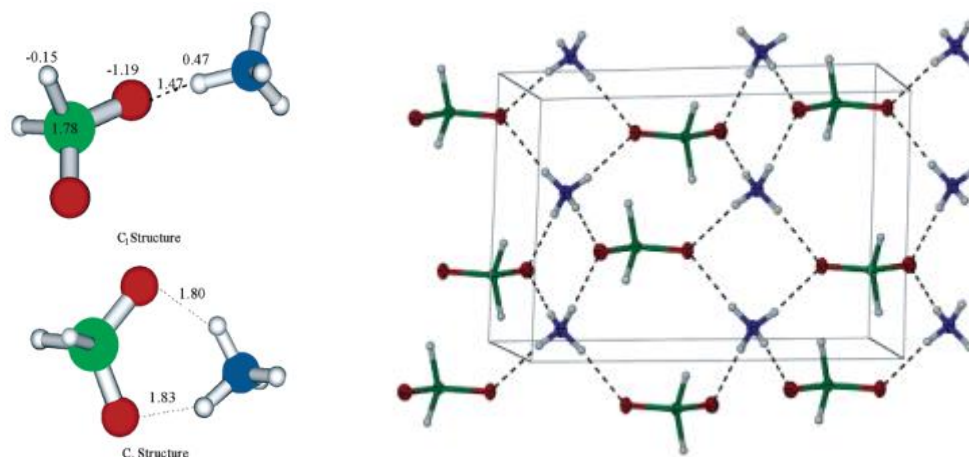


Figure 10. Distances(en Å) dans $NH_4H_2PO_2$ [33].

V.1- Environnement du cation 2-carboxyanilinium $COOH-C_6H_4-NH_3^+$

L'entité cationique 2-carboxyanilinium est environnée par quatre anions : deux anions qui appartient à la même couche via N-H...O et O-H...O et les deux autres sur la couche supérieure et inférieure via N-H...O, établissant ainsi quatre liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O (Figure11).

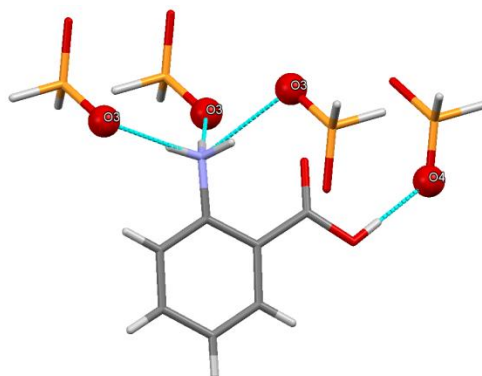


Figure 11. Environnement du cation 2-carboxyanilinium l'hypophosphite.

L'atome d'oxygène (O1) ne participe à aucune liaison hydrogène ; ceci est dû probablement à la disposition des entités cationiques dans l'édifice cristallin. L'entité cationique présente quatre liaisons hydrogène à quatre centres via le groupement NH_3^+ où l'atome d'hydrogène H(N) établit trois interactions intermoléculaires avec trois atomes d'oxygène O(3) appartenant aux différents anions avec des distances égales à 1,971 (1) Å, 2,149(2) Å et 1,982(2) Å respectivement. Les valeurs des angles sont respectivement 109.48° et 109.47 ° et 103.66 pour H (0A) , H(0B) et H(0C) (Figure12).

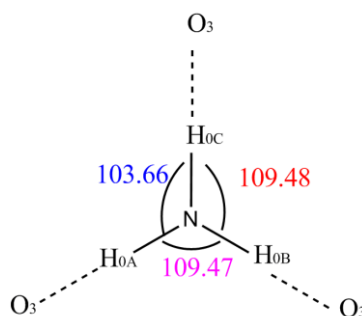


Figure 52. Configuration du groupement NH_3

On note aussi la présence d'une liaison hydrogène forte à deux centres, où l'atome d'hydrogène H est lié à l'atome d'oxygène du groupe carboxylique O-H du cation avec l'atome d'oxygène O(4) de l'anion hypophosphite et formant un angle quasi-plan de 177.41° (Figure13).

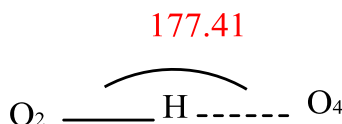


Figure 13. Liaison hydrogène à deux centres

Les entités cationiques s'enfilent le long de l'axe \vec{a} , formant ainsi des doubles couches avec un espacement de $4.260(3) \text{ \AA}$ (Figure14).

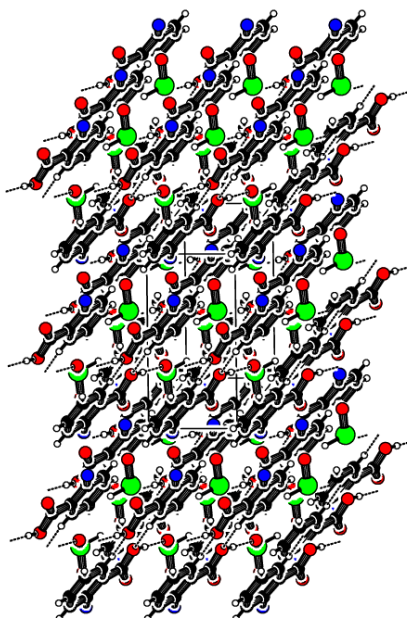


Figure 14. La disposition des couches des anions et des cations

On note également que les groupements hydroxyle de la double couche cationique située à $b = 1/4$ sont orientés inversement à ceux des cations de la double couche situant à $b = 3/4$, (Figure15). Les doubles couches cationiques se déploient en zigzag tout au long de l'axe \vec{a} .

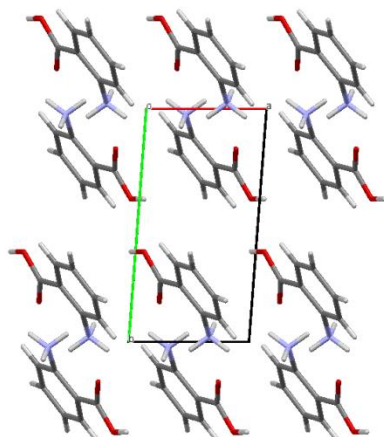


Figure 15. Disposition des entités cationiques suivant la face (\vec{ab}) .

La cohésion entre ces doubles couches cationiques est assurée par des liaisons hydrogène de type cation-anion via N-H...O et O-H...O. En outre, on observe que c'est l'anion hypophosphite qui assure le lien entre ces couches (Figure 16a et 16b).

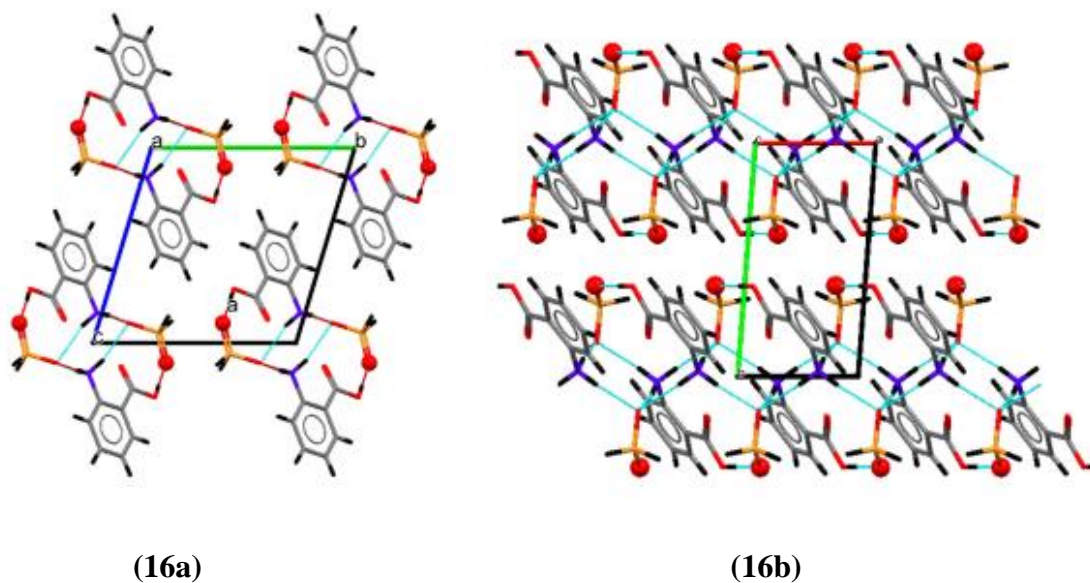


Figure 16. Liaisons hydrogène entre les doubles couches cationiques

V.2- Environnement de l'anion hypophosphite

L'ion hypophosphite est engagé dans quatre liaisons hydrogène : trois liaisons modérées de type N-H...O et une de type O-H...O (Figure 17).

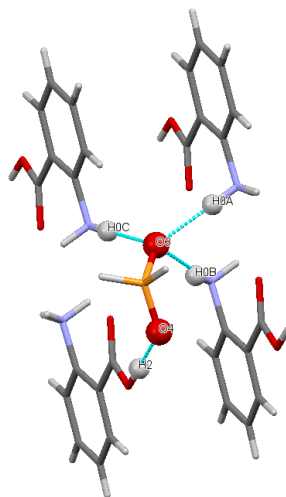


Figure 17. Environnement de l'anion hypophosphite

Les anions forment des couches parallèles à (100) le long de l'axe \vec{c} , ce qui permet la stabilisation de la structure. Les liaisons hydrogène peuvent être observées par la projection de la structure dans les plans $(\vec{b}\vec{c})$ et $(\vec{a}\vec{b})$ (Figure 18).

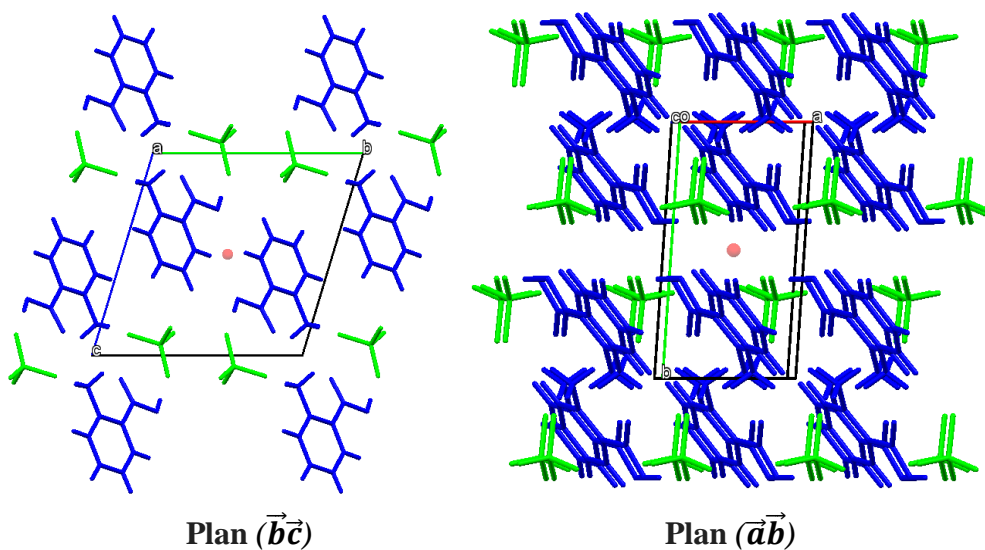


Figure 18. Projection suivant les plans $(\vec{b}\vec{c})$ et $(\vec{a}\vec{b})$ de l'édifice cristallin

V.3- Graphes du modèle des liaisons hydrogène

V.3-1- Description des liaisons hydrogènes dans notre composé

La combinaison des liaisons hydrogène dans le composé 2-carboxyanilinium hypophosphite donne le graphe unitaire qualitatif suivant (figure 19).

$$N1 = D(\vec{a}) D(\vec{b}) D(\vec{c}) D(\vec{d})$$

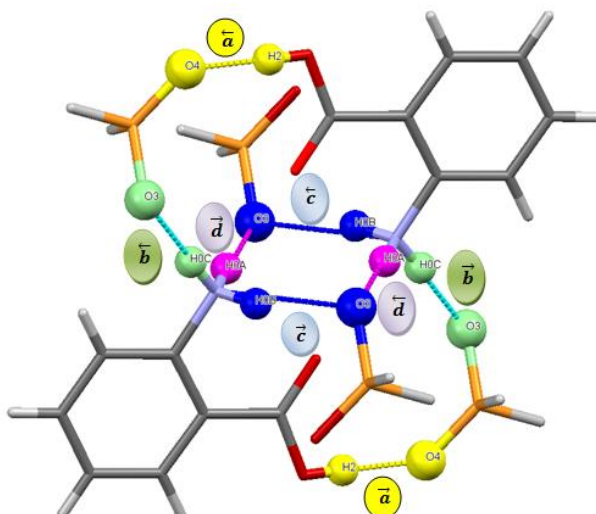


Figure 19. Représentation des différentes liaisons Hydrogène dans 2-carboxyanilinium hypophosphite

V.3.2- Graphes quantitatifs

Il est important dans la description d'une liaison hydrogène de connaître le nombre d'atomes donneurs et le nombre d'atomes accepteurs correspondants à cette liaison. Le passage du graphe qualitatif qui nous fournit une approche de la forme de cette liaison au graphe quantitatif qui nous donne le nombre d'atomes engagés est essentiel.

La combinaison de tous ces indices avec le graphe qualitatif nous fournit une écriture de la forme $G^a_d(n)$ (où $G = R, C, D$ ou S), appelé graphe quantitatif.

V.3.3- Passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif

Le passage du graphe quantitatif au graphe qualitatif se fait par la détermination du trajet des liaisons hydrogène. Ce trajet est caractérisé par le dénombrement des liaisons covalentes et des liaisons hydrogène impliquées en prenant en considération certaines restrictions. L'exemple ci-dessous illustre bien le passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif :

➤ pour le cycle $\mathbf{R}(\vec{ab})$ (Figure 20)

1- pour calculer \mathbf{n} (le degré du cycle), on a une seule combinaison de liaison hydrogène \vec{ab}

Le nombre de liaisons covalentes entre \mathbf{a} et \mathbf{b} correspond à **16**

Le nombre de liaisons hydrogène est égal à **4**

Le calcul du degré de ce cycle et donc : $\mathbf{n=16+4=20}$

2- le nombre d'accepteur (\mathbf{a}) dans le cycle $\mathbf{R}(\vec{ab})$ est $\mathbf{a = 4}$

3- le nombre de donneur (\mathbf{d}) dans le cycle $\mathbf{R}(\vec{ab})$ est $\mathbf{d=4}$

Le graphe qualitatif du cycle $\mathbf{R}(\vec{ab})$ s'écrit donc $\mathbf{R}_4^4(20)$

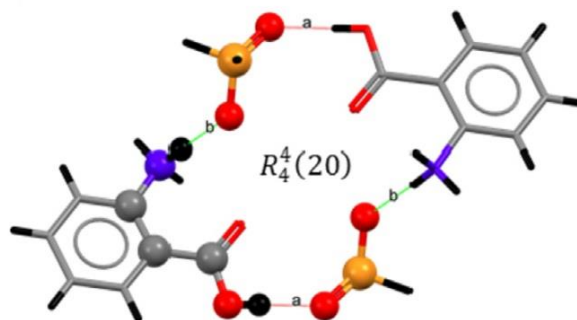


Figure 20. Liaisons covalentes et hydrogène dans le cycle $R(\vec{ab})$

➤ pour le cycle $R(\vec{cd})$ (Figure 21)

1- pour calculer n (le degré du cycle), on a une seule combinaison de liaison hydrogène. (\vec{cd})

Le nombre de liaisons covalentes entre a et b équivaut à 4

Le nombre de liaisons hydrogène est égal à 4

Le calcul du degré de ce cycle et donc : $n = 4 + 4 = 8$

2- le nombre d'accepteur a dans le cycle $R(\vec{cd})$ est égal à $a = 2$

3- le nombre de donneur d dans le cycle $R(\vec{cd})$ est $d = 4$

Le graphe qualitatif du cycle $R(\vec{cd})$ s'écrit donc $R_4^2(8)$

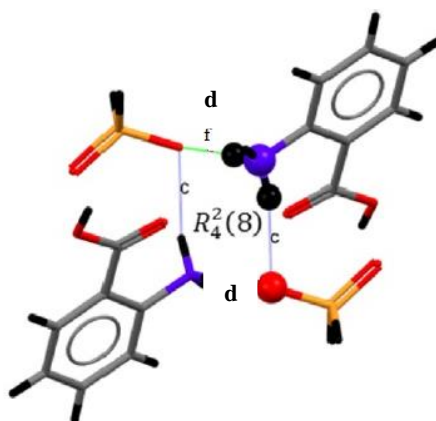


Figure 21. Liaisons covalentes et Hydrogène dans le cycle $R(\vec{cd})$

VI- Description de la structure

D'après les études précédentes, il ressort que la structure du composé 2-carboxyanilinum hypophosphite est assurée principalement par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. De plus, la description de cet empilement nécessite un passage à un niveau supérieur dans le graphe (ternaire, quaternaire,...).

Le réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène présentes dans ce composé est formé par un enchainement des entités anioniques et cationiques sous forme de couches parallèles au plan $(\vec{a}\vec{b})$ (Figure 22). On remarque que la combinaison des deux liaisons hydrogène $a = N-H_{0A} \dots O_3$ et $b = O_2-H_2 \dots O_4$ donne un cycle avec un motif $R_4^4(20)$ suivant l'axe \vec{a} .

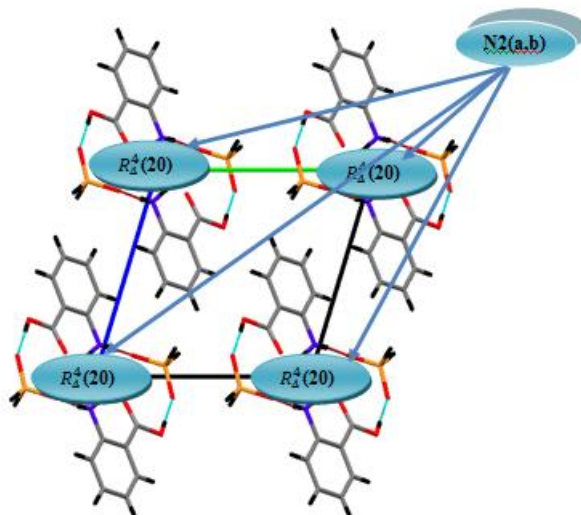


Figure 22. Enchainement des cycles suivant le plan $(\vec{b}\vec{a})$

Les liaisons hydrogènes $N-H_{0B} \dots O_3$ et $N-H_{0C} \dots O_3$ fournissent un enchainement des couches cationique et anionique suivant l'axe \vec{a} et on observe clairement un schéma en forme de Zig-Zag du cycle avec un motif $R_4^2(8)$ (Figure 23).

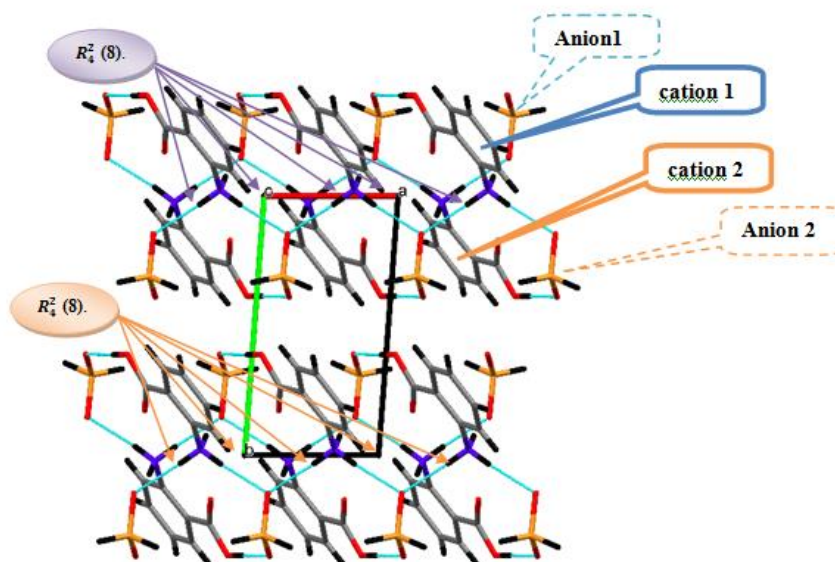


Figure 23. Quelques motifs du graphe binaire suivant $(\vec{a}\vec{b})$

Cet enchainement de cycles suivant l'axe \vec{a} donne naissance à une structure formée de couches parallèles à $(\vec{a}\vec{b})$ et construites sur la base de liaisons hydrogène cation1-anion1 et cation2-anion2, donnant naissance à des chaîne $C_2^2(5)$ via les liaisons $N-H_{0C} \dots O_3 \dots H_{0A}-N$

(Figure 24) et assurant ainsi l'enchaînement tridimensionnelle de la structure, ce qui explique la présence des éléments de symétrie du groupe d'espace dans lequel cristallise le composé.

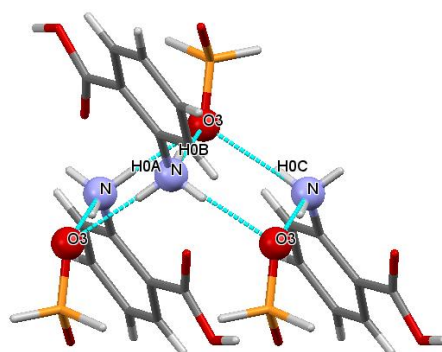


Figure 24. Enchaînement des chaînes $C_2^2(5)$

VII- Conclusion

La structure cristalline du composé 2-Carboxyanilinium hypophosphite (2-CAHP), $C_7H_{10}NO_4P$ est construite à bases d'une unité asymétrique constituée d'un cation 2-Carboxyanilinium $COOH-C_6H_4-NH_3^+$ et d'un anion hypophosphite $H_2PO_2^-$. Le développement suivant les trois directions de l'espace, conduit à des plans cationiques et anioniques.

La jonction entre ces plans est assurée par des liaisons hydrogène fortes et moyennes. Les deux liaisons fortes de type $O-H...O$ et $N-H...O$ sont établies entre les anions et les groupements carboxyles des cations. Les distances et les angles relatifs aux trois liaisons $N-H...O$, formées entre anions et cations, prouvent la protonation du groupement ammonium.

Une étude détaillée des différentes liaisons hydrogène, assurant la cohésion dans l'édifice cristallin, nous a permis de déterminer leurs graphes binaires, formés principalement par des cycles et des chaînes infinies pour les interactions anions-cations et pour les combinaisons où l'anion est accepteur et le cation est donneur. Les interactions cation-anion sont en majorité des chaînes infinies.

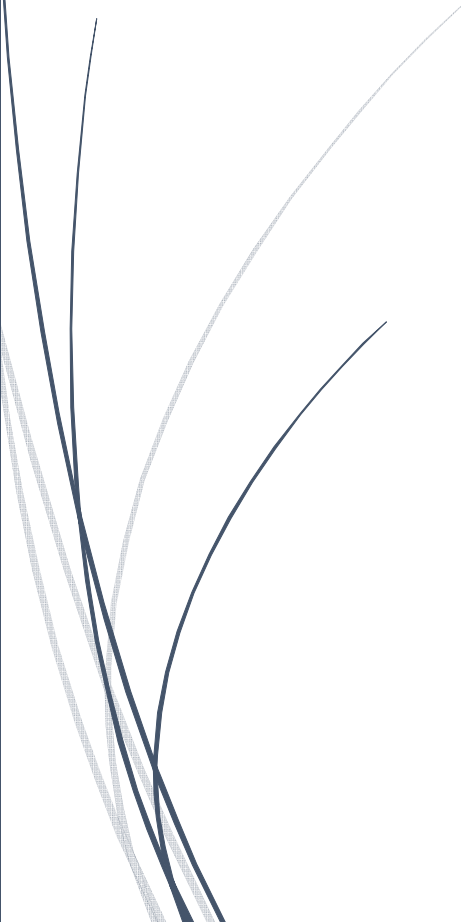

Références

- [1] Siegel, R. K. O, Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. J. *Am. Chem. Soc.* 120, 12000–12007. 1998.
- [2] Baker, L. J., Bowmaker, G. A., Healy, P.C., Skelton, B. W. & White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton tras.* 989-998.1992.
- [3] Aakeroy, C. B., Beatty, A.M. & Leinen, D.S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 1815–1819. 1999.
- [4] Hagrman, J. P. Hagrman, D. & Zubietta, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 2638—2684. 1999.
- [5] Yasuko I, Hiroomi N, Mitsunobu. D, Toshimasa. I. & Akio. W, *Acta Cryst.* C53, 646-648. 1997.
- [6] Miroslav Slouf, *Acta Cryst.* C56, e353. 2000.
- [7] Benali-Cherif, N., Abouimrane, A., Sbai, K., Merazig, H., Cherouana, A. & Bendjeddou, L., *Acta Cryst.* E58, o160–o161. 2002.
- [8] Benali-Cherif, N, Cherouana, A, Bendjeddou, L, Merazig, H, Bendheif, L. & Bouchouit, K. *Acta Cryst.* E58, 156-157. 2002.
- [9] Cherouana, A., Bendjeddou, L. & Benali-Cherif, N., *Acta Cryst.* E59, 1790—1792. 2003.
- [10] Bendjeddou, L., Cherouana, A., Berrah, F. & Benali-Cherif, N. *Acta Cryst.* E59, 574-576. 2003.
- [11] Bendheif, L., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bouchouit, K. & Merazig, H., *Acta Cryst.* E59, 141-142. 2003.
- [12] Bendheif, L., Dahaoui, S., Francois, M., Benali-Cherif, N. & Lecomte, C. *Acta Cryst.* B61, 700—709. 2005.
- [13] Bendheif, L, Bouchouit, K. & Benali-Cherif, N., *Acta Cryst.* E59, 1407-1409. 2003.
- [14] Benali-Cherif, N, Direm, A., Allouche, F. Boukli-H-Benmenni, L., Soudani, K., *Acta Cryst.* E63, o2643–o2645. 2007.
- [15] Altomare. A, Cascarano. G, Giacovazzo. C, Guagliardi. A. *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350. 1993.
- [16] Sheldrick G. M. University of Gottingen, Germany. *SHELXL97 and SHELXS97.* 1997.
- [17] L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838. 1999.
- [18] Altomare. A, Cascarano. G, Giacovazzo. C, Guagliardi. A. *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350. 1993.
- [19] Sheldrick G. M. University of Gottingen, Germany. *SHELXL97 and SHELXS97.* 1997.
- [20] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854. 2012.
- [21] Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. *Acta Cryst.* B58, 389-397. 2002.
- [22] Spek, A. L. *Acta Cryst.* D65, 148-155. 2009.
- [23] Crystal Impact. *Diamond- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1.* Crystal Impact, H. Putz & K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany. 2014.
- [24] N. Benali-Cherif, F. Allouche, A. Direm, L. Boukli-H-Benmenni, K. Soudani, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* 63, o2643. 2007.
- [25] N. Benali-Cherif, F. Allouche, A. Direm, K. Soudani, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* .65, o664. 2009.
- [26] I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 44, 2055. 1988.
- [27] C. D. G. Boone, J. L. Derissen, J. C. Schoone, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 33, 32050. 1977.
- [28] G. E. Hardy, W. C. Kaska, B. P. Chandra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1074. 1981.
- [29] G. M. Brown, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* 16, 191. 1963.
- [30] S. Marincean, R. Custelcean, R. S. Stein, J. E. Jackson, James, *Inorg. Chem.* 44(1).45. 2005.

-
- [31] Natalia.V.Kuratieva& al. Actacryst .C61, i14, i16.2005.
- [32] Takao Matsuzaki& al .Actacryst.B25.1933, 1969.
- [33] Simona, M., Radu, C.; Robin S. Stein, and James, E.; Inorg. Chem., 44, 45-48. 2005.
- [34] Michele, C.ActaCryst. B35, 1041-1046.1979.
- [35] R. J. Meyer. Phosphor: Teil C. Die Verbindungen des Phosphors. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th edition. Springer-Verlag. 643. 97.2013.
- [36] Zachariasen, W. H.; Mooney, R. C. L. J. Chem. Phys. 2, 34. 1934.
- [37] Kuratieva, Natalia V., Naumova, Marina I., Naumov, Dmitry Yu., Podberezskaya, Nina V., ActaCrystallographica, Section C .59, i1.2003.



***Chapitre II :
Analyse de la
Surface de
Hirshfeld du
Composé 2-CAHP***



*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

Chapitre II : Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé 2-carboxyanilinium Hypophosphite $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$

I- Analyse de la Surface de Hirshfeld de 2-CAHP

Les surfaces *Hirshfeld* ainsi que les *empreintes digitales* caractéristiques au composé (2-CAHP) ont été dessinées à l'aide du programme *Crystal Explorer17* [1]. Une surface Hirshfeld est définie comme l'ensemble des points où le rapport entre la densité électronique moléculaire et la densité électronique du cristal est supérieur ou égal à 0,5. Elle est représentée en général pour un rapport égal à 0,5 [2].

La surface de *Hirshfeld* du composé étudié est présentée sur la Figure 1. Cette figure montre les surfaces cartographiées dans l'intervalle de -0,8290 à 1,0042 Å. Les grandes taches rouges foncés sur la SH indiquent les interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts de liaisons hydrogène significatifs. La (Figure 1.b) résulte d'une rotation de 180° par rapport à la (Figure 1.a),

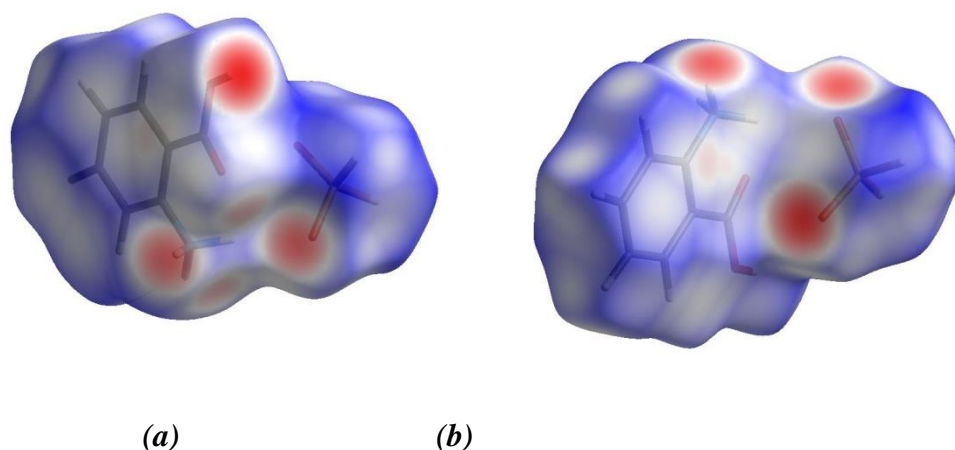


Figure 1.a) Environnement moléculaire entourant la surface de *Hirshfeld* établie autour de (2-CAHP), **b)** Rotation de 180°.

La figure 2 représente le mode de représentation d_{norm} de la surface de *Hirshfeld* du composé (2-CAHP) entourée par d'autres molécules voisines où nous pouvons voir quelques contacts intermoléculaires les plus proches et montre des taches rouges pouvant être attribuées à des contacts intermoléculaires, et indiquant des positions de donneurs et/ou d'accepteurs d'hydrogène.

L'empilement cristallin du composé étudié est assuré par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type $O-H \cdots O$ et $N-H \cdots O$ comme on peut le voir sur la figure 2a et 2b.

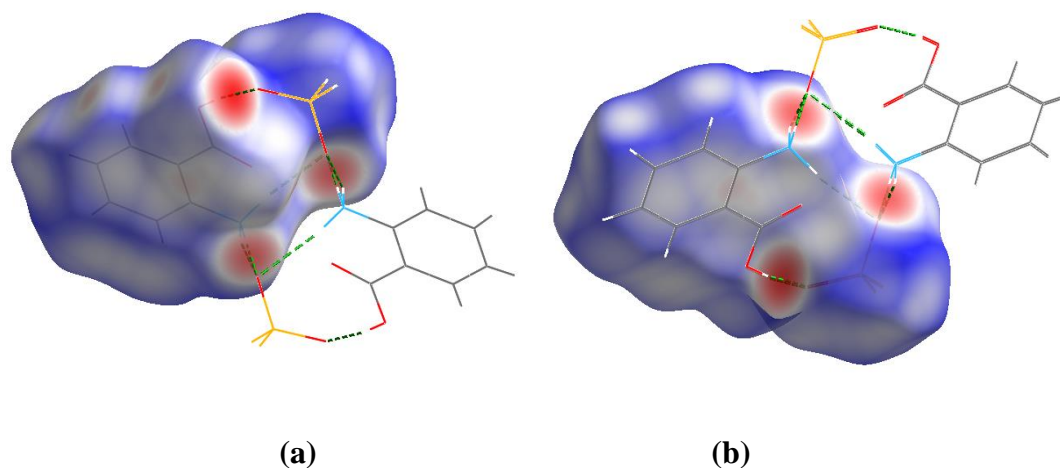


Figure 2.a) Attribution des principales interactions intermoléculaires aux taches rouges du mode de représentation d_{norm} de la SH. b) Rotation de 180° .

La Figure 3 illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la SH entourant le composé (2-CAHP).

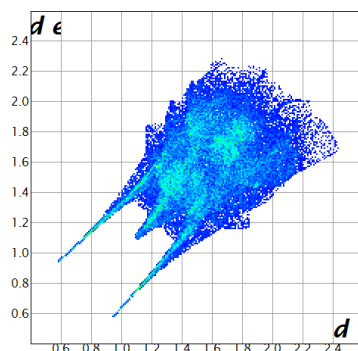


Figure 3. Empreintes digitales du composé (2-CAHP) montrant la totalité des contacts interatomiques.

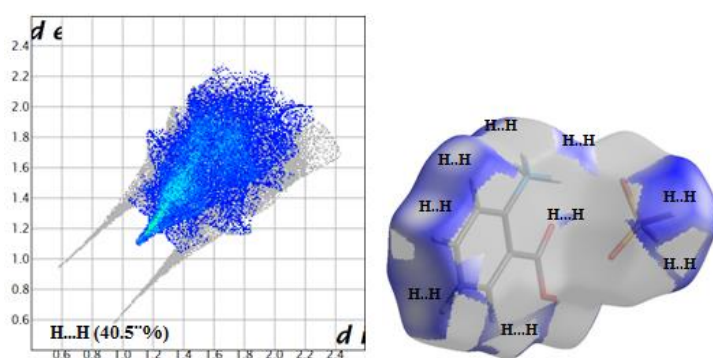
La décomposition des empreintes digitales est produite en appliquant un filtre afin de permettre l'identification des différentes interactions de la SH autour de l'unité asymétrique. L'interaction en question apparaît en couleur sur l'empreinte 2D ainsi que sur la Surfaces de Hirshfeld 3D, et le reste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

II- Les Contacts du composé 2-CAHP

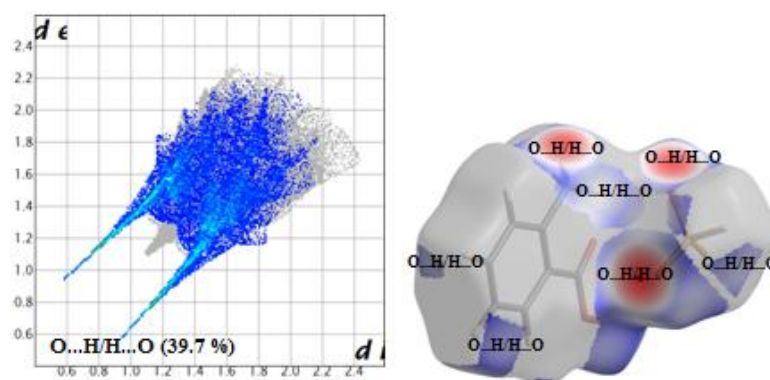
Les figures 4.a-g rassemblent les *empreintes digitales* résultant de la distribution des couples (d_i , d_e) et représentent la participation des éventuels contacts à la structure cristalline.

Cette figure indique que les contacts les plus importants pour les molécules organiques sont les interactions de type H...H qui contribuent avec un pourcentage de 40,5 %, ce qui représentent presque la moitié de la contribution totale à la SH du composé (2-CAHP), suivis des contacts O...H/H...O et C...H/H...C avec 39.7% et 13.7%, respectivement. Quant aux contacts les plus faibles, ils constituent chacun une contribution de moins de 5.0% à la totalité des interactions intermoléculaires observées dont les contacts :

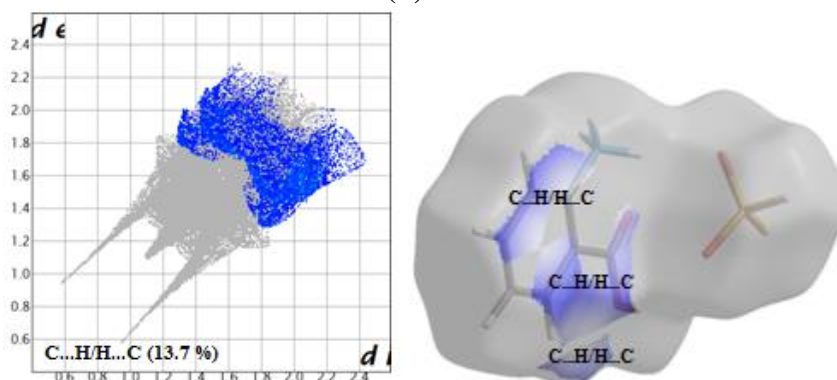
C...C = 3.3%, C...O/O...C = 1.7%, O...O = 0.9% et P...O/O...P = 0.2%.



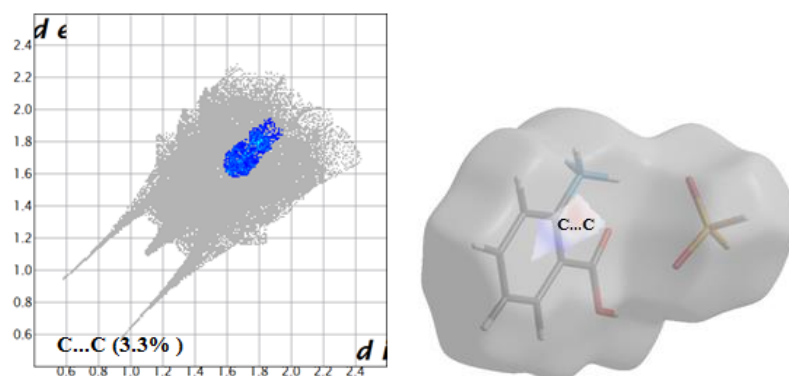
(a)



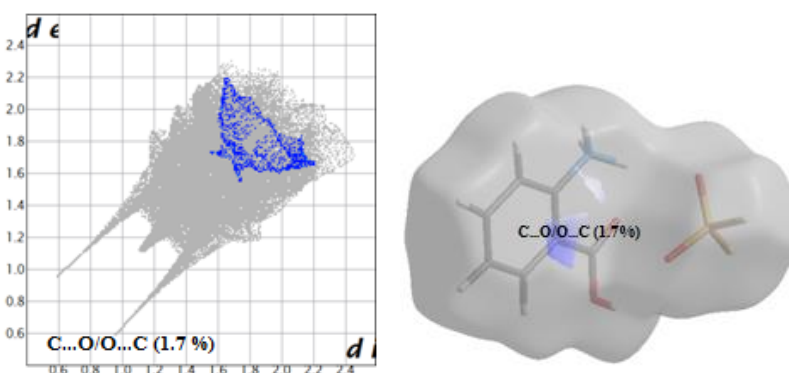
(b)



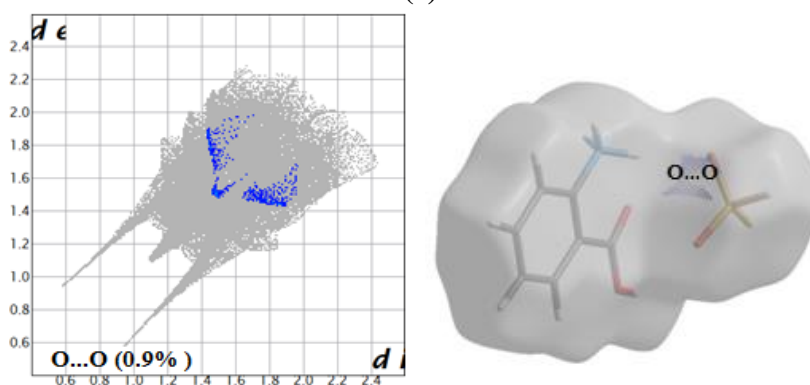
(c)



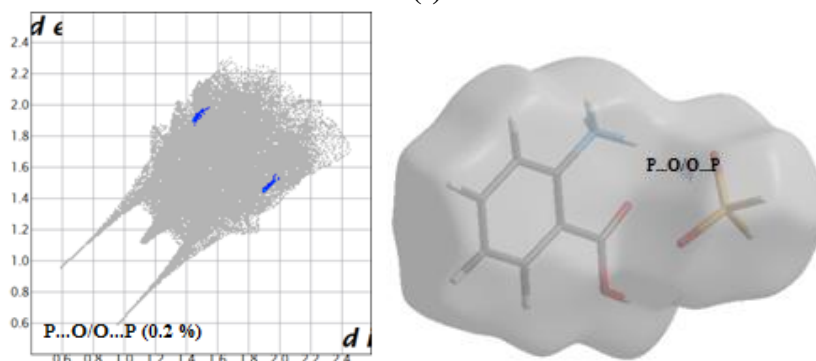
(d)



(e)



(f)



(g)

Figure 4. Empreintes digitales avec pourcentages de contribution, à la SH globale autour du composé (2-CAHP), des différents contacts interatomiques présents

II.1- Contacts de type H... H

Représentant presque la moitié de la totalité des contacts intermoléculaires (40.5%) présents dans la structure cristalline de (**2-CAHP**) (Figure 5.a). Dans cette figure, il est intéressant de noter l'existence de plusieurs paires (d_i , d_e) possédant des valeurs plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome d'hydrogène (1.20 Å) et s'étalant dans la région $1.10 \text{ \AA} \leq d_i, d_e \leq 2.20 \text{ \AA}$.

Cette région est issue de la proximité de l'hydrogène H7 du cycle benzénique et dont l'extrémité pointe vers le point ($d_i = 1.10 \text{ \AA}$, $d_e = 1.10 \text{ \AA}$). La (Figure 5.b) illustre le mode de représentation d_{norm} de la surface de Hirshfeld englobant le composé et montre la position des hydrogènes (**2-CAHP**).

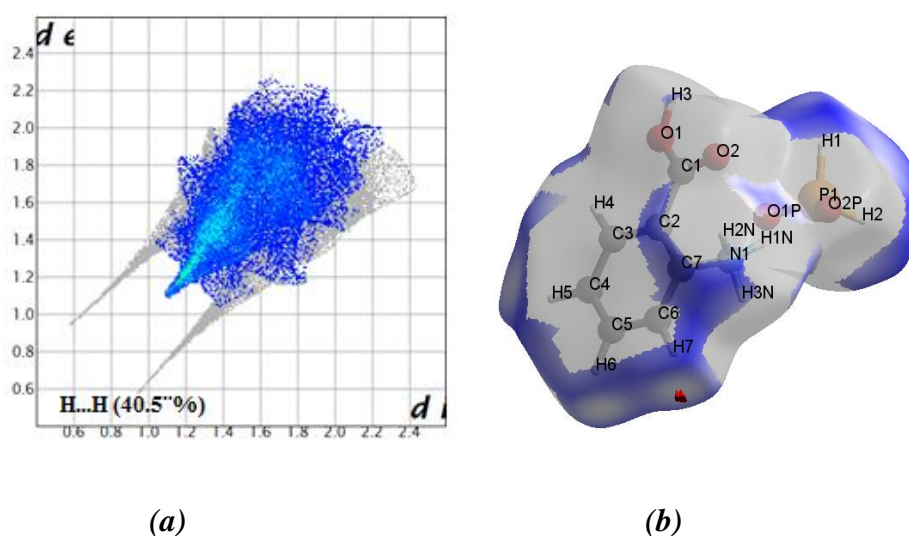


Figure 5. La région H-H vers la proximité de l'hydrogène H7 ($d_i = 1.15 \text{ \AA}$, $d_e = 1.10 \text{ \AA}$).

II.2- Contacts de type O...H/H...O

Ce type de contact contribue à la surface totale autour de la molécule (**2-CAHP**) avec un pourcentage de 39.7 %. Les plus proches contacts O...H/H...O, sont situés à l'extrémité de la zone de points en forme de griffes symétriques.

La griffe supérieure est attribuée aux donneurs d'hydrogène, tandis que celle située au niveau de la partie inférieure du graphique correspond aux accepteurs d'hydrogène (Figure 6.a-6.b).

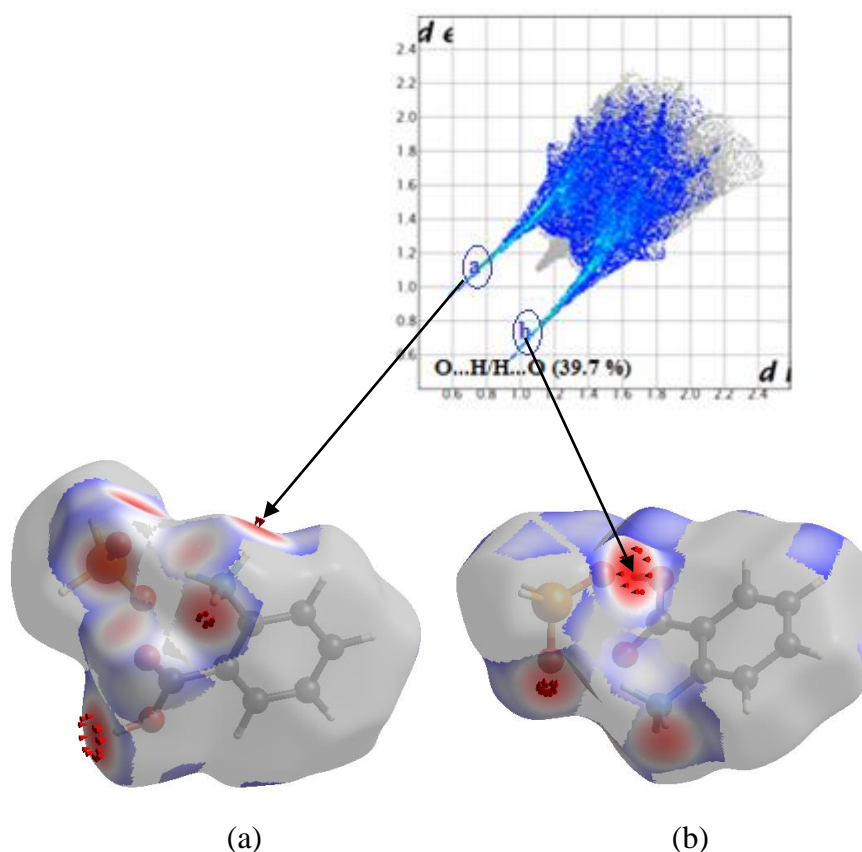


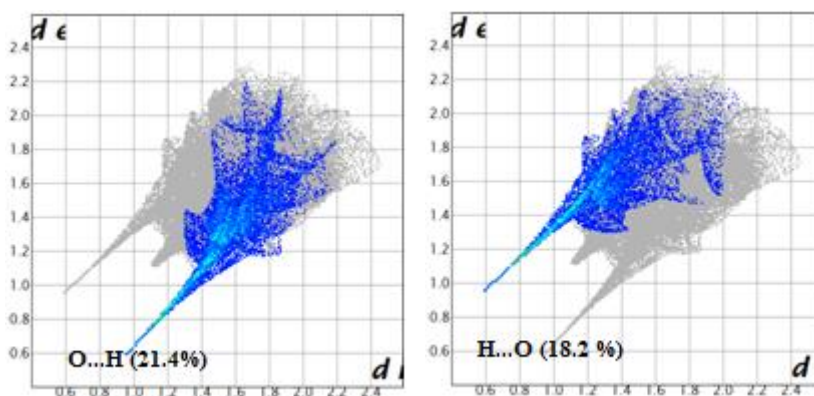
Figure 6. a) La griffe supérieure est attribuée aux donneurs d'hydrogène du cation. b) La griffe inférieure est attribuée aux accepteurs d'hydrogène de l'anion.

Dans le graphique 2D illustré par cette figure, on remarque un grand nombre de paires (d_i , d_e) avec une valeur de ($d_i + d_e$) plus petites ou égales à la somme des rayons de van der Waals des atomes en question (2.72 Å). Afin de mieux visualiser ce type de contacts et mettre en évidence les atomes qui y participent, une SH a été dessinée autour des anions et des cations séparément.

II.3- Contacts de type O...H

L'empreinte digitale dans la Figure 7 illustre la relation existant entre les atomes d'oxygène des anions logés à l'intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d'hydrogène appartenant aux cations, situés à l'extérieur de celle-ci. Elle montre que les contacts O...H de type anion-cation sont prédominants (21.4 %) autour des anions. On remarque qu'ils sont presque égaux aux contacts O...H précédents des anions avec un pourcentage de 18.2% de la totalité et sont de types cation-anion.

La Figure 7.a illustre la contribution des contacts O...H à la SH construite autour des anions, tandis que le graphique de la Figure 7.b démontre la relation entre les paires (d_i , d_e) issues du même type des contacts entourant les cations.



(a)

(b)

Figure 7. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts $O...H$ à la SH établie autour a) des anions et b) des cations constitutifs du cristal.

II.4- Contacts de type $C...H/H...C$

La Figure 8 illustre le graphique 2D des tous les contacts $C...H/H...C$ contribuant à la surface totale autour du composé à transfert de protons ($2-CAHP$) et représentant environ 13.7% de la totalité des contacts interatomiques au sein de sa structure cristalline. Cette figure est la représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone appartenant aux cations.

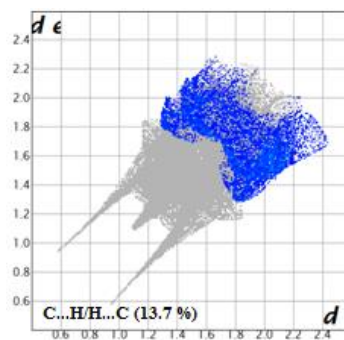


Figure 8. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts $C...H/H...C$ à la SH

Afin de mieux comprendre la nature de ces contacts et identifier les atomes impliqués, des SH ont été construites autour des anions et des cations indépendamment.

III- Analyse de la Surface Hirshfeld des anions

La figure 9 présente l'environnement moléculaire autour des anions avec la représentation d_{norm} , d_i et d_e de la SH. Tous les modes de représentation résument les principales interactions intermoléculaires à l'extérieur de la SH ; la position des taches rouges présentes sur la SH indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène.

Le mode de représentation d_{norm} de la SH montre la présence de quatre (04) interactions cations-anions, dont trois (03) de type N-H ...O et une de type O-H...O, représentant l'environnement moléculaire autour de la SH englobant les anions du composé $[C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2O_2P^-]$.

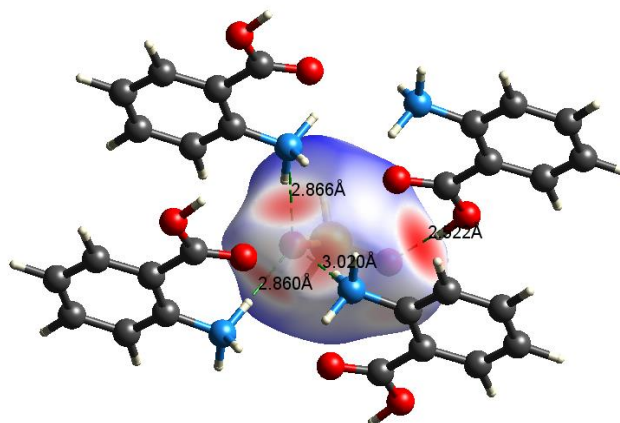


Figure 9. Mode de représentation d_{norm} de la SH visualisant l'environnement anionique.

La Figure (10.a) est une image obtenue en considérant le d_i comme modes de représentation de la surface de Hirshfeld de l'anion. Un gradient de couleur est employé afin d'illustrer la relation qui existe entre les atomes des molécules extérieures à cette surface. Ce gradient va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune, de la même manière que la distribution des couleurs dans la lumière visible. La Figure 10 constitue une représentation laissant voir la molécule de l'hypophosphite logée à l'intérieur de la surface de Hirshfeld. Sur cette figure, il est possible d'observer des interactions de type D-H...A (liaison hydrogène). Les grandes taches rouge foncé sur la SH indiquent des interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables de liaisons hydrogène significatifs.

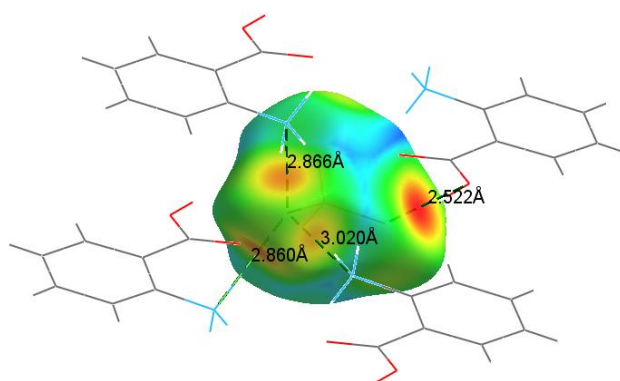


Figure 10. Mode de représentation d_i de la SH visualisant l'environnement anionique

La figure 11 illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la *SH* autour des entités anioniques dans le composé $[C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2O_2P^-]$.

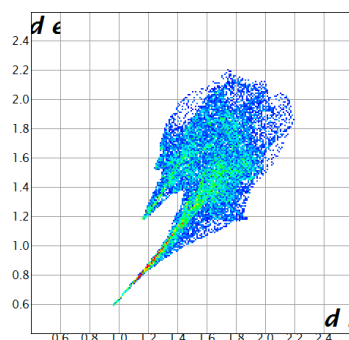
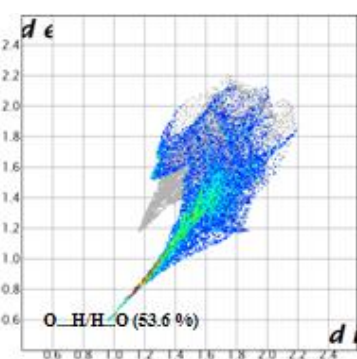
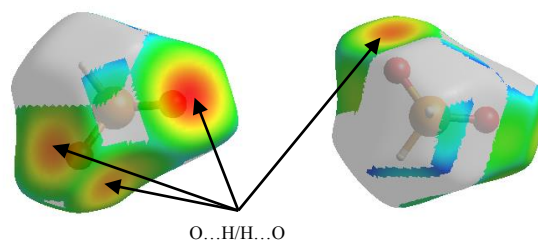


Figure 11. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la *SH* entourant les anions hypophosphite

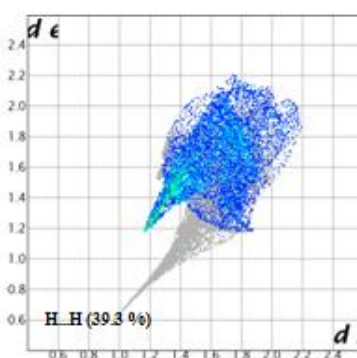
Le grand pic pointu (Figure 12.a) désigne les contacts de type $O...H/H...O$ qui représentent plus de la moitié de la participation totale (53.6 %) à la *SH* autour des anions, suivis par des contacts $H...H$ (39.3 %) (Figure 12.b).



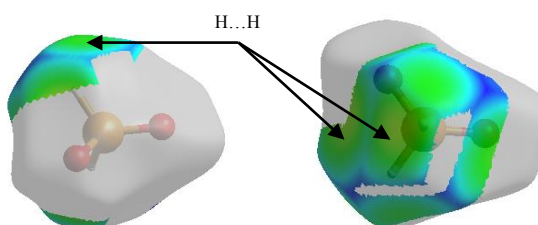
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

Figure 12. Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la *SH* autour des anions (a) $O...H/H...O$ (b) $H...H$

D'autres contacts de types O...O (3.7 %) O...C/C...O (2.9%) O...P/P...O (0.4 %) sont aussi présents.

La nature des anions fait qu'ils soient prédominés principalement de contacts O...H de type anion-cation dont la contribution est de 53.6%. Leur *graphique 2D* (Figure 12.a) sous forme d'une griffe ou coté inférieur au côté des accepteurs exhibe une extrémité pointant vers la paire ($d_i=0.9$, $d_e = 0.6$) située au bout de la griffe. La construction du mode de représentation d_e (Figure 13) permet de noter l'existence de quatre taches rouges sur la *surface de Hirshfeld* englobant les anions. La couleur et la taille de ces taches varient suivant la nature et la force des contacts en question. La tâche la plus large et la plus intense est attribuée à l'interaction O...H-N issue de l'oxygène anionique O₄ logé à l'intérieur de la surface et de l'hydrogène H₂ appartenant au groupement carboxyle (donneur) situé à l'extérieur, à une distance d_e de 0.591 Å de la SH.

Quant aux trois autres taches, elles résultent du rapprochement de l'oxygène anionique O₃ localisé sous la SH et du groupement ammonium d'un cation participant avec ses trois hydrogènes H_{0A}, H_{0B} et H_{0C} proches de la SH à des distances de 0.760Å ,0.751Å et 0.834 Å respectivement ; ces interactions sont définies par les paires ($d_i = 1.27$ Å, $d_e = 0.90$ Å). Ces contacts anions-cations sont assignés aux interactions de type O... H-N (Figure 13).

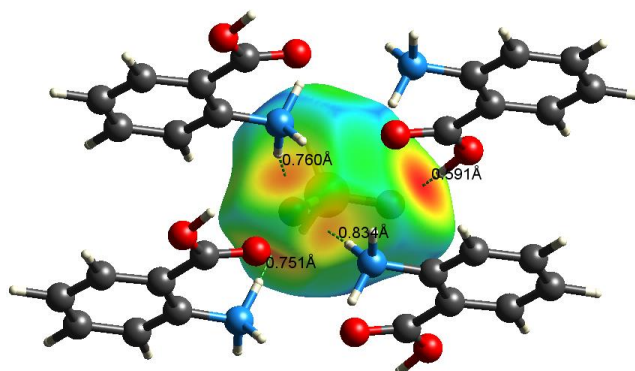


Figure 13. Mode de représentation d_e de la SH visualisant l'environnement anionique.

IV- Analyse de la Surface Hirshfeld des cations

Les SH établies à partir des fonctions d_e , d_{norm} autour des cations montrent la présence de plusieurs contacts. Les *surfaces Hirshfeld*, dépeintes aux (Figures 14.a et 14.b) et construites à partir de la fonction d_{norm} et d_e de la surface englobant les cations du composé **2-CAHP**, démontrent la présence d'interactions analogues à celles observées autour des anions. Ceci est mis en évidence en rouge, indiquant une interpénétration importante des atomes d'hydrogène considérés au sein de la SH étudiée.

Les contacts les plus présents résultent de l'association des hydrogènes logés à l'intérieur de la *SH* et des hydrogènes situés à son extérieur, donnant quatre interactions entre cation-anion, dont trois de type N–H...O ; ces interactions sont les homologues de celles de type O...H–N décrites précédemment dans l'environnement de l'anion.

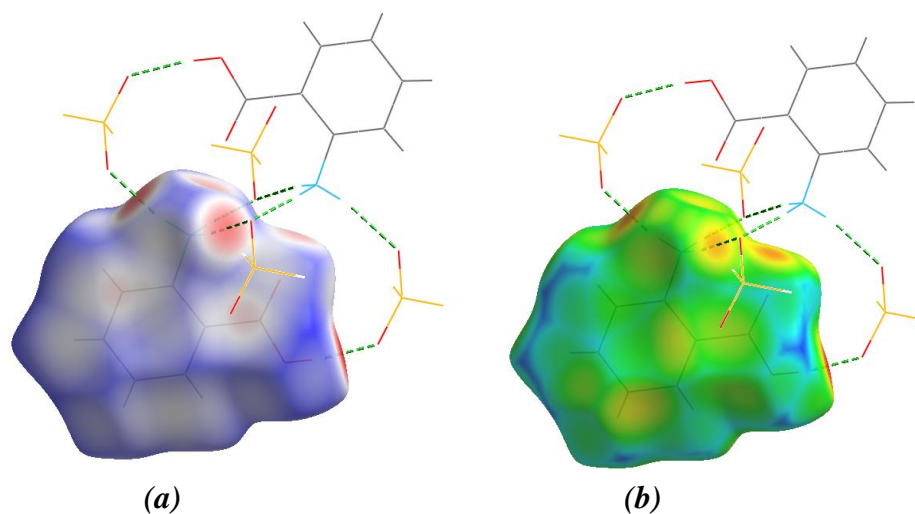


Figure 14. Mode de représentation d_{norm} et d_e de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et anion-cation.

IV.1-Contacts de type O...H/H...O

La contribution des contacts O...H/H...O à l'ensemble des interactions intermoléculaires constitutives de la *SH* établie autour des cations est de 35.5 %. L'extrémité du diagramme 2D ayant la forme d'une griffe (Figure 15) est localisée au niveau du point ($d_i = 0.6\text{\AA}$, $d_e = 0.98\text{\AA}$). L'examen du mode de représentation d_{norm} de la *SH* autour des cations a mis en évidence l'existence d'un contact O...H autour des cations 2-carboxyanilinium. Ce contact de type cation-anion est issu de l'oxygène terminal du groupement carboxylique O2 et l'hydrogène H2 de l'anion. Attribué à l'interaction O...H–O (figure 15), il appartient à la région des proches contacts et est identifié par une distance de 0.957\AA de la *SH*, représentant l'extrémité de la griffe définissant les contacts O...H.

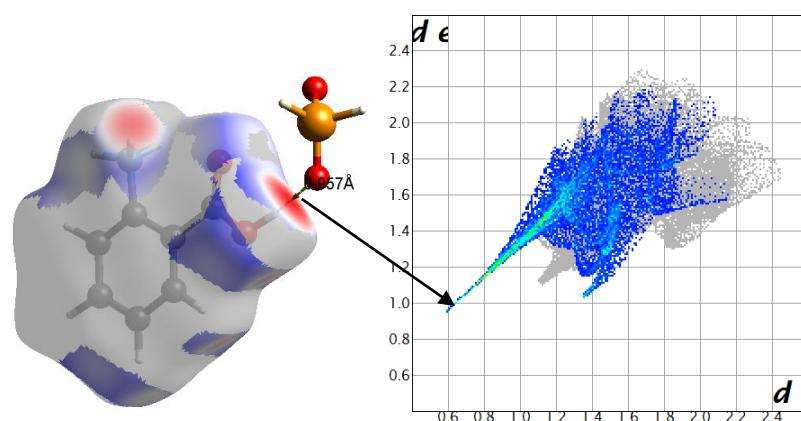


Figure 15. Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et cation-anion.

IV.2- Contacts de type H...H

On note la présence de plusieurs régions jaunes situées sur la surface de la représentation d_e qui sont issues de la proximité des différents atomes d'hydrogènes délimitant la SH qui entoure les cations, en générant ainsi des contacts de type H...H dont la contribution est la plus dominante et est de 35% (Figure 16). Deux interactions C-H...H-C entre les hydrogènes des noyaux aromatiques ont été observées ; en l'occurrence : C4-H4...H5-C5, C7-H7...H7-C7. Le plus proche contact est celui entre les hydrogènes H4 et H5, situé au niveau du point ($d_i = 1.17\text{\AA}$, $d_e = 1.19\text{\AA}$) qui fait partie de l'extrémité de la distribution des points du graphique 2D.

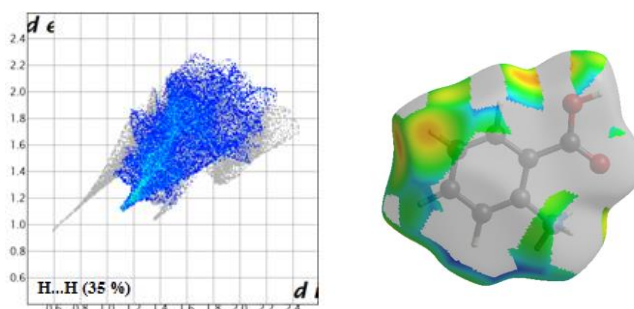


Figure 16. Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des cations de type $H...H$

IV.3- Contacts de type C...H/H...C

Le Mode de représentation d_i (Figure 17) de la surface de Hirshfeld identifie le motif résultant de l'empilement partiel de la molécule, ce qui est caractéristique d'un empilement de type π . Ce motif ressemble à une fleur possédant 6 pétales entourant un bouton bleu, séparés par des rayons de couleur bleus.

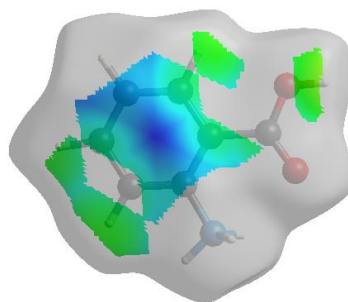


Figure 17. Mode de représentation d_i de la surface Hirshfeld visualisant les contacts $C...H/H...C$ du cation.

La représentation graphique en employant le d_i dépeint la surface de Hirshfeld est assignable aux interactions de type $C...H/H...C$ avec une contribution assez importante de 19.2% (voir figure 19.b) des hydrogènes et des carbones des cycles cationiques situés de part et d'autre de la surface entourant les cations.

Dans la Figure 18 sont présentés les graphiques répertoriant la relation entre les distances d_i et d_e , caractéristiques des contacts présents entre les différentes entités situées de part et d'autre de la *SH* établie autour des cations au sein du composé $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2O_2P^-$.

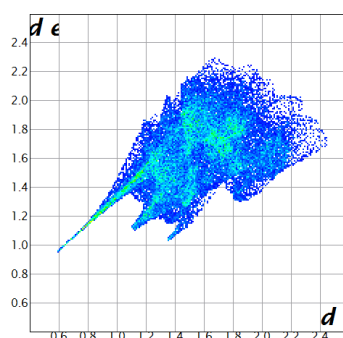
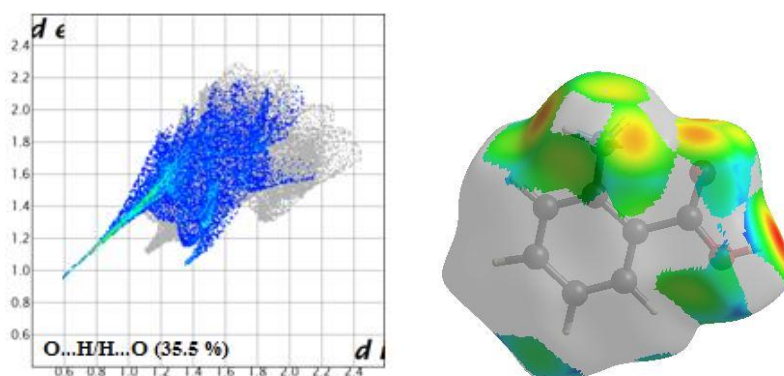
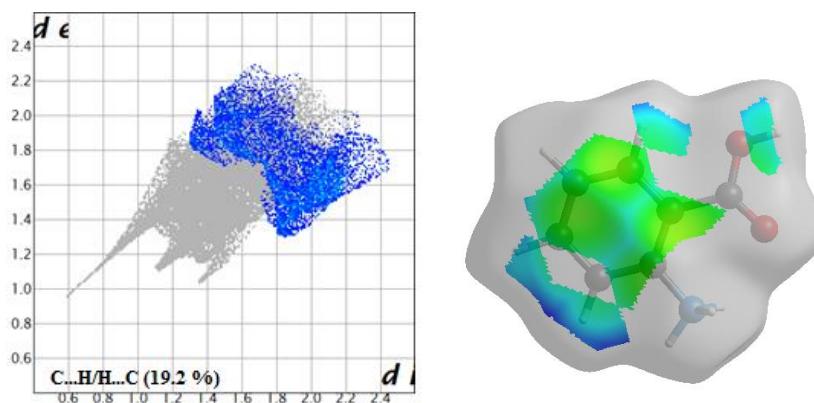


Figure 18. Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la *SH* entourant les cations.

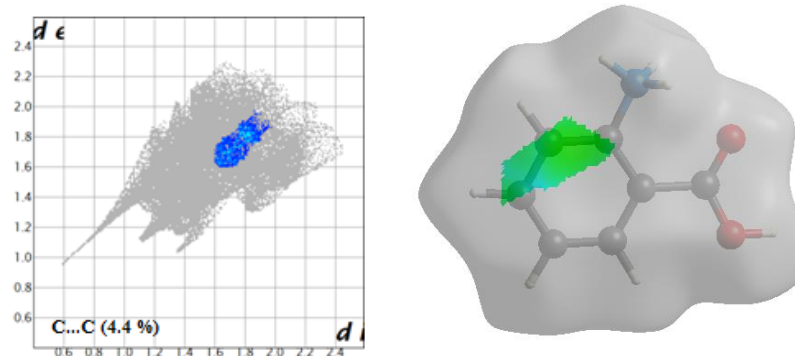
Concernant la figure 19, elles rassemblent tous les empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_i, d_e) et représentent la participation des éventuels contacts aux cations.



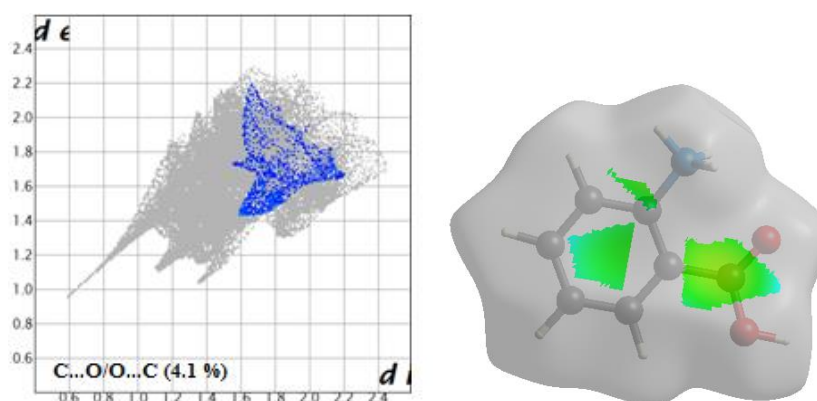
(a)



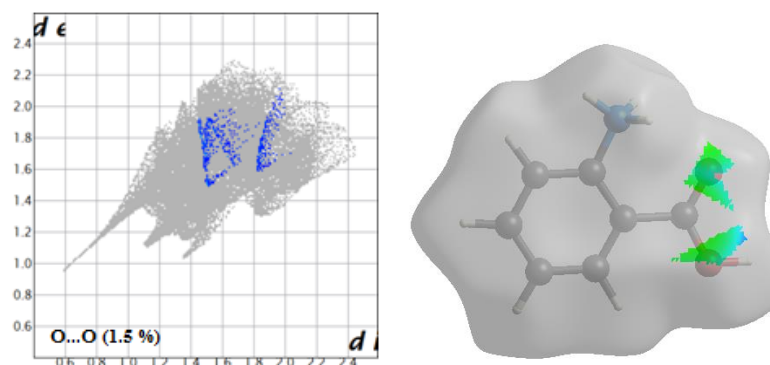
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 19. Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la SH entourant les cations.

(a) O...H/H...O (b) C...H/H...C (c) C...C (d) C...O/O...C (e) O...O.

V- Conclusion

Le composé (*2-CAHP*) fait partie de la famille des composés hybrides à transfert de protons, sujet de cette thèse. Son unité asymétrique est construite d'un cation (2-

Carboxyanilinium) et d'un anion (hypophosphite). L'empilement cristallin du composé étudié est assuré par des liaisons faibles de type Hydrogène formant l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type O–H...O et N–H...O.

Dans l'objectif d'étudier l'ensemble des interactions intermoléculaires non-conventionnelles reliant les différentes molécules constitutives de ce composé, une analyse de la *surface de Hirshfeld* construite autour de (**2-CAHP**), et autour de ses anions et ses cations séparément a été effectuée. L'examen de l'*empreinte digitale* du composé ainsi obtenue a révélé qu'il est principalement dominé par des contacts de type H...H, représentant presque la moitié des contacts intermoléculaires, suivis de ceux de type O...H/H...O avec une contribution de 39.7%. Ces contacts ont été attribués aux interactions N–H...O, O–H...O (relatives aux liaisons hydrogène décrites précédemment).

Quant aux contacts les plus faibles, ils constituent chacun une contribution de moins de 5.0% à la totalité des interactions intermoléculaires observées dont les contacts C...C = 3.3%, C...O/O...C = 1.7%, O...O = 0.9% et P...O/O...P = 0.2% (Figure 20).

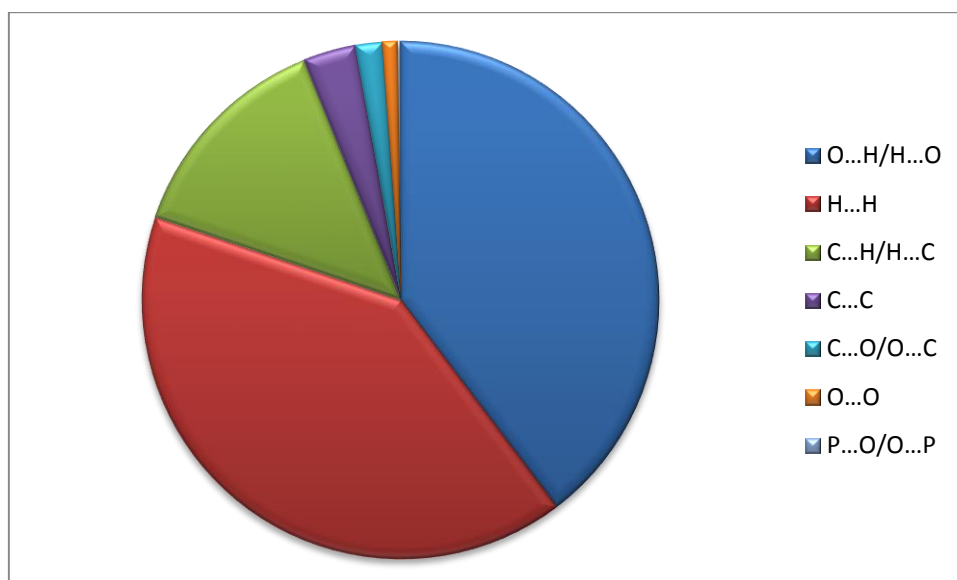



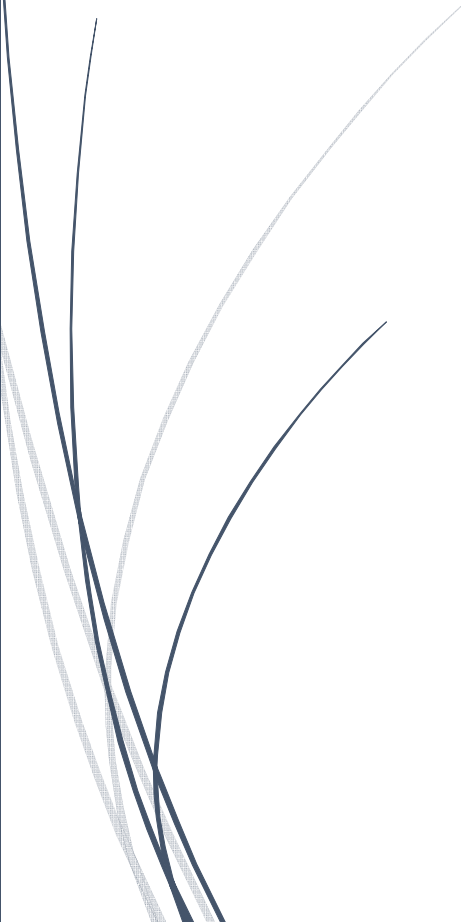
Figure 20. Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans le composé 2-CAHP

Références

- [1] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, crystalExplorer17. University of Western Australia. 2017.
- [2] R. Bahoussi, étude structurale, vibrationnelle et thermique d'un nouveau composé organique, Thèse Doctorat, Université de Mostaganem, 2017.

A dark blue vertical bar is on the left side of the page. A blue arrow points from the bar towards the right, pointing towards the title text.

Chapitre III :
Etude Comparative de
composé hybrides à
base d'acide
Anthranilique via
l'analyse de la Surface
de Hirshfeld

Several thin, dark blue wavy lines originate from the bottom left and curve upwards and to the right, partially overlapping the bottom of the title text.

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

Chapitre III : Etude comparative de composés hybrides à base d'acide anthranilique via l'analyse de la Surface Hirshfeld.

I. Introduction

Les recherches sur les composés hybrides, riches en liaisons hydrogène à base d'acide anthranilique associé à des phosphate et phosphite, nous a permis de choisir deux composés, à savoir le 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate (2-CADP)^[1] et le 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphite (2-CADPx)^[2].

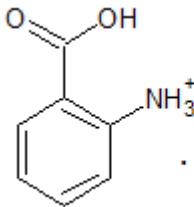
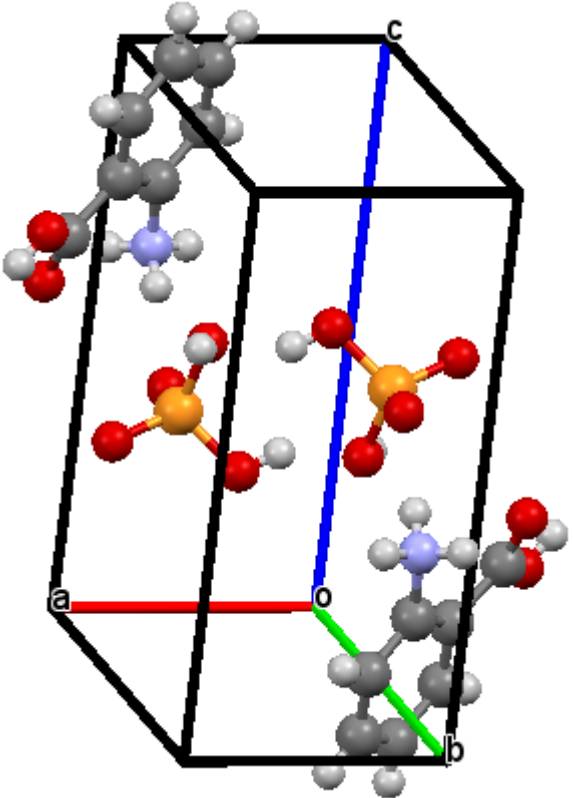
Le but principal de la présente étude est d'examiner la liaison hydrogène et l'étude de l'environnement de ces composés hybrides en analysant leur différentes interactions au moyen d'investigations dans les formes cristallines par l'établissement des *surfaces de Hirshfeld* autour de leur unité asymétrique. Ceci nous permettra de mener une étude comparative et étudier l'influence de la liaison Hydrogène sur ces composés hybrides à base d'acide anthranilique et différente anions.

II. Structure du cristal de 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate

II.1. Etude cristallographique du 2-CADP

L'étude cristallographique effectuée sur monocristal a permis de déterminer la structure tridimensionnelle du composé 2- CADP qui cristallise dans le groupe d'espace P-1. La structure de 2-CADP étudiée est formée par une entité anionique qu'est l'ion dihydrogenmonophosphate H_2PO_4^- et une entité cationique monoprotonée qu'est le 2-carboxyanilinium $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$, composant la maille élémentaire du cristal. Les données cristallographiques usuelles sont notées dans le tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques du cristal 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P-1	
a	4.8541(8) Å	
b	9.9845(9) Å	
c	10.4849(2) Å	
α	108.383(5) °	
β	97.816(8) °	
γ	96.071(6) °	
Z	2	
Volume	471.74 (6) Å ³	
R ₁	0.037	
wR ₂	0.090	

La structure cristalline 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate est constituée d'une alternance de couches anioniques et des cations organiques; les deux anions sont positionnés au centre de la maille tandis que les deux cations sont orientés vers ses deux sommets. Les entités qui constituent le motif appartiennent à deux couches différentes contrairement à ce qui est décrit dans le premier composé (Figure 1).

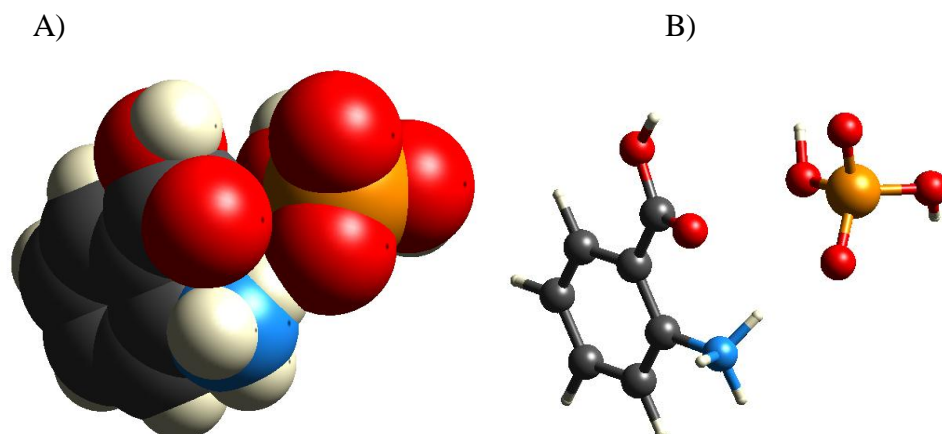


Figure 1. Association du motif dans le cristal (2-CADP). A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation de type boules et bâtonnets.

II.2. Représentation de la surface de Hirshfeld de 2-CADP

L'étude détaillée de l'environnement de chaque entité met en évidence la présence des liaisons hydrogène fortes de type O-H...O, des liaisons hydrogène modérées de type N-H...O et des liaisons hydrogène faibles de types C-H...O, qui assurent la cohésion dans l'édifice cristallin. La représentation de *la surface Hirshfeld* du cation organique $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ et de l'anion H_2PO_4^- de l'unité asymétrique du composé (I) permet de mettre en évidence les liaisons Hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline (Figure 2).

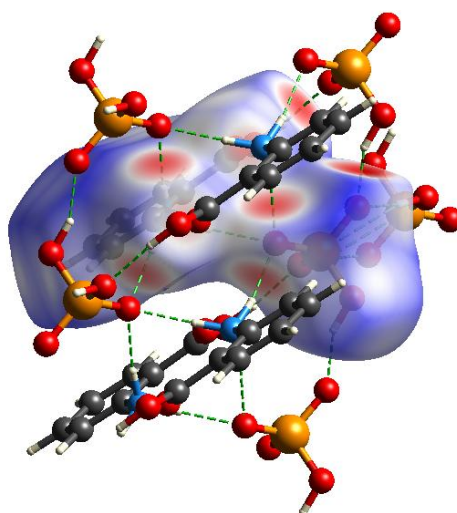


Figure 2. Mode de représentation d_{norm} de la SH visualisant l'environnement du composé (2-CADP).

Les surfaces Hirshfeld en modes d_{norm} et d_e sont illustrées dans les Figure. 3.a et 3.b. Cette figure montre les surfaces cartographiées dans l'intervalle de -0,7819 à 1,1256 Å pour d_{norm} et dans l'intervalle de 0,6210 à 2,559 Å pour d_e .

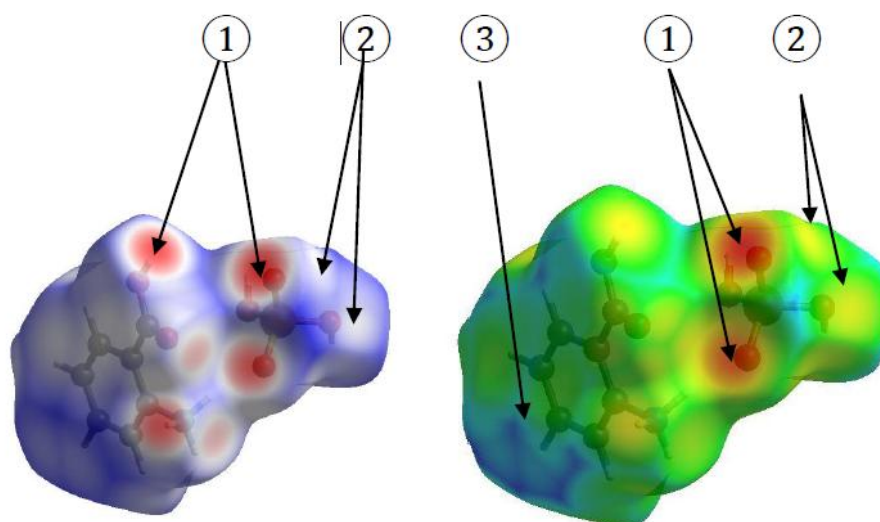


Figure 3. Surfaces Hirshfeld en modes (a) d_{norm} et (b) de du composé (I).

Dans la Figure 3.a les taches rouges identifiées par l'étiquette 1 correspondent aux contacts rapprochés de type H...O qui sont dus aux liaisons hydrogène N—H...O et O—H...O. Les zones blanches (étiquette 2) marquent les endroits où la distance séparant les atomes adjacents avoisine la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés et indiquent des interactions de type H...H. Les zones bleues illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour pouvoir interagir.

La surface Hirshfeld illustrée dans la Figure 4 est construite en employant *de* comme mode de représentation. Elle montre aussi l'existence des liaisons hydrogène de type N—H...O, O—H...O et des interactions H...H qui sont représentées par des taches rouges entourées par des couronnes jaunes (étiquette 1) et des taches jaunes (étiquette 2), respectivement. La couleur jaune indique que l'atome d'hydrogène de ces interactions est situé à l'intérieur de la surface Hirshfeld. L'emploi de la couleur bleue dans la surface identifiée par l'étiquette 3 indique que les contacts rapprochés dans cette région sont absents vu la grande distance intermoléculaire séparant les atomes voisins. La Figure 4 illustre l'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld représentée en mode d_{norm} .

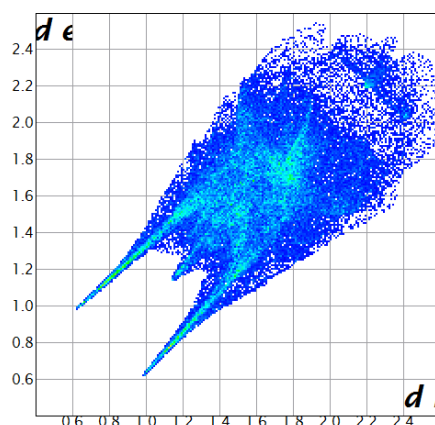


Figure 4. Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) de tous les contacts Intermoléculaires.

II.3. Les contacts du composé 2-CADP

Le graphique exposé dans la Figure 5 représente les contacts H...O/O...H entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur de la surface Hirshfeld et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut et à gauche et en bas à droite avec $d_e + d_i = 1,63 \text{ \AA}$ (étiquettes 1 et 2). Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène N-H...O. Elles constituent la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (52,9%).

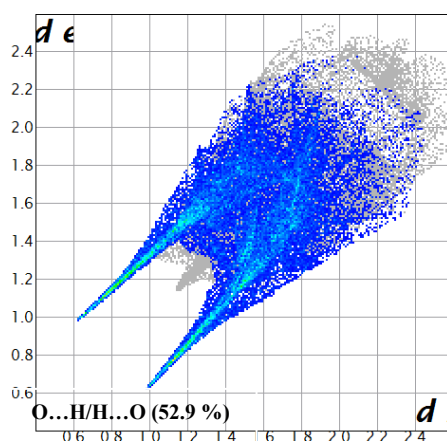


Figure 5. Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) des contacts O...H/H...O.

Le graphique représenté dans la Figure 6 illustre l'empreinte bidimensionnelle des points (d_i , d_e) associés aux atomes d'hydrogène ($r_{vdw} = 1,20 \text{ \AA}$). Il est caractérisé par une extrémité qui pointe vers l'origine et qui correspond à $d_i = d_e = 1,19 \text{ \AA}$, ce qui révèle la présence des contacts rapprochés H...H au sein du composé étudié. Ces contacts H...H représentent 28,2% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires.

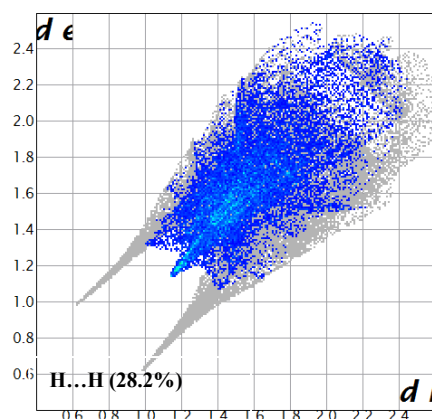


Figure 6. Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) des contacts.

Le graphique présenté à la Figure 7 illustre les contacts entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de la surface Hirshfeld et réciproquement. L'analyse de ce graphique montre deux ailes symétriques des cotés gauche et droit. Ces données sont caractéristiques d'une interaction de type C—H... π (11,6%).

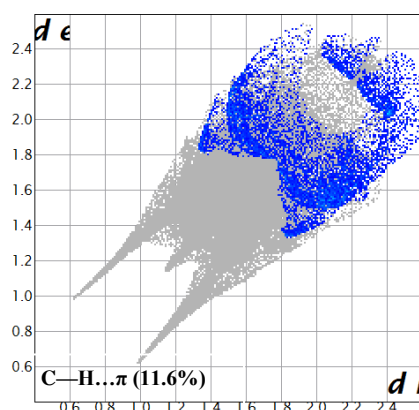
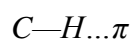


Figure. 7. Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) de tous les contacts



La décomposition de l'empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d'autres contacts (Figure 8) : C...C (3,5%), C...O/O...C (1,9%) et O...O (1,8%).

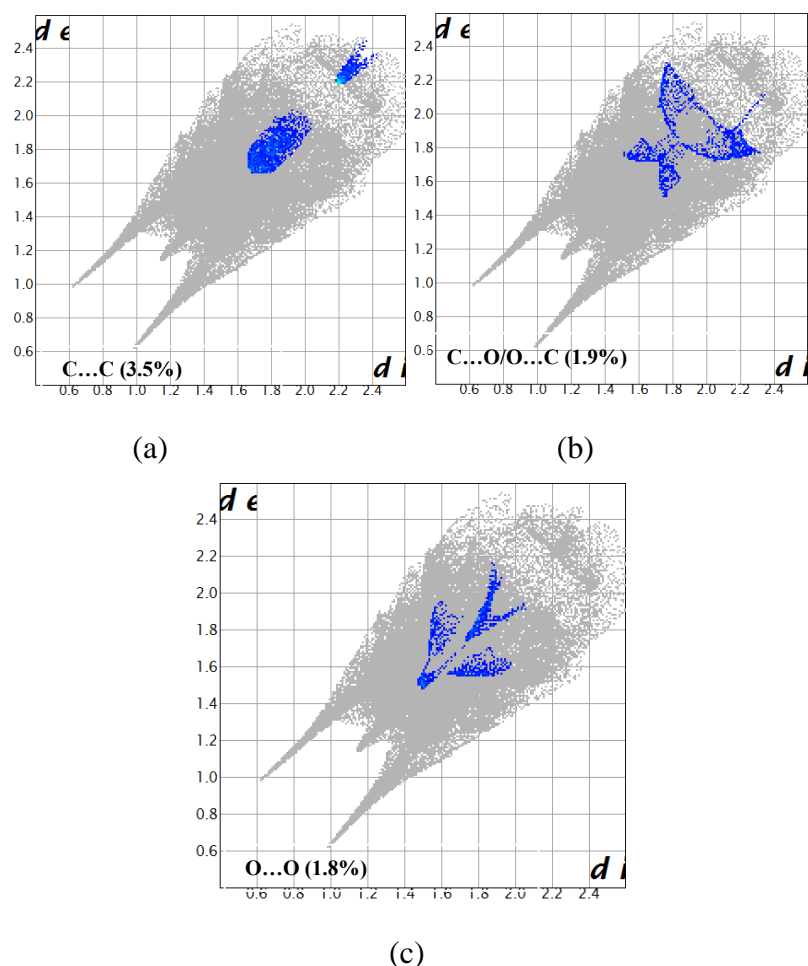


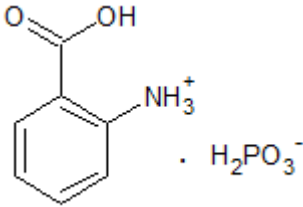
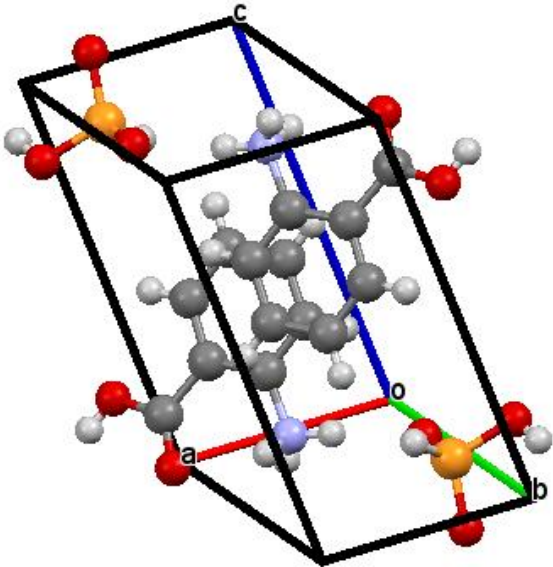
Figure 8. Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) des contacts C...O/O...C (a), O...O (b) et C...C (c).

III. Structure du cristal de 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate 2-CADPx

III.1. L'étude cristallographique du 2-CADPx

Deux molécules constituant l'unité asymétrique du composé (II) (2-CADPx) composent la maille élémentaire de cette structure. Les données cristallographiques usuelles sont notées dans le Tableau 2. Il s'agit d'un système cristallin triclinique, du groupe d'espace $P-1$; sa structure cristalline est constituée d'une alternance de couches anioniques formées par les groupements H_2PO_3^- et des cations organiques $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$. Ce sont principalement des interactions O-H...O et N-H...O qui assurent la cohésion entre les molécules composant le réseau. Encore une fois, il est utile d'analyser l'association qui existe entre ces molécules.

Tableau 2. Données cristallographiques du cristal 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P-1	
a	4.8757(6) Å	
b	9.4597(6) Å	
c	10.0801(5) Å	
α	78.929(3) °	
β	76.058(4) °	
γ	86.814(6) °	
Z	2	
Volume	442.81 (7) Å ³	
R ₁	0.033	
wR ₂	0.093	

La maille contient deux unités asymétriques qui comportent une entité cationique et une entité anionique, les cations étant placés au centre et les anions orientés vers les deux sommets de la maille. Le motif de ce composé montre que le cation et l'anion sont orientés côte à côte et dans la même couche (Figure.9.A, 9.B).

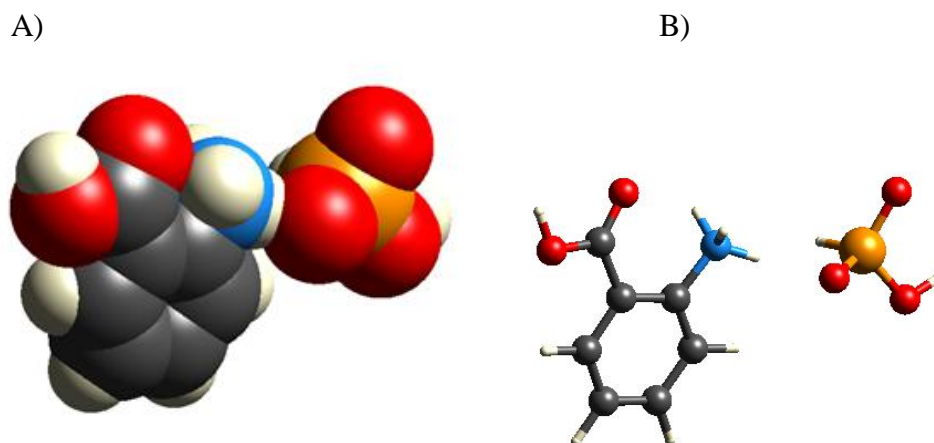


Figure 9. Association du motif dans le cristal (2-CADPx). A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation de type boules et bâtonnets.

III.2. Représentation de la surface Hirshfeld de 2-CADPx

Pour avoir un aperçu sur la présence des liaisons Hydrogène et des interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du composé (2-CADPx), nous avons utilisé la surface Hirshfeld (Spackman & McKinnon, 2002 ; Spackman & Jayatilaka, 2009) et ses empreintes digitales bidimensionnelles qui sont calculés à l'aide du programme CrystalExplorer17 ^[3]. On constate que les anions et les cations sont liés par des liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O et des liaisons hydrogène faibles de type C-H...O (Figure10). Le réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène assure la cohésion de cette structure ionique.

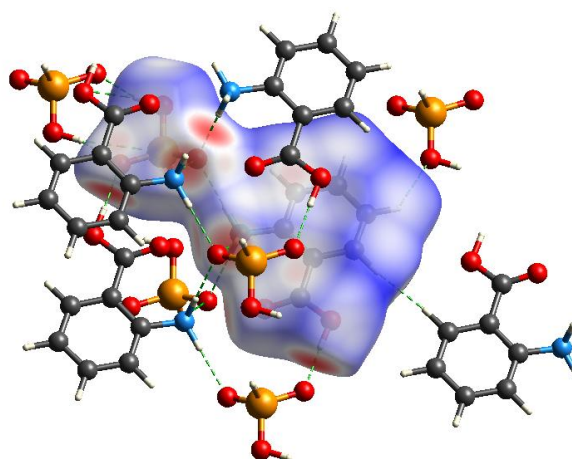


Figure 10. Mode de représentation d_{norm} de la SH visualisant l'environnement du composé (2-CADPx).

La surface Hirshfeld en modes d_{norm} et d_e générées à l'aide du programme CrystalExplorer17 est illustrée dans la Figure (11.a et 11.b) qui montre les surfaces cartographiées dans l'intervalle de -0,764 à 1,067 Å pour d_{norm} et dans l'intervalle de 0,6325 à 2,3767 Å pour d_e . Les taches rouges correspondent aux contacts rapprochés O...H/H...O qui sont dus aux liaisons hydrogène N—H...O et O—H...O. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins est proche de la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés ; elles indiquent des interactions de type H...H. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir.

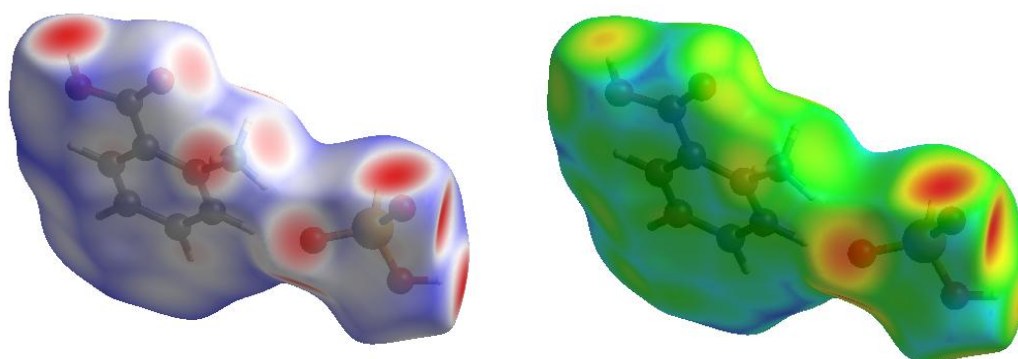


Figure 11. Surfaces Hirshfeld en modes (a) d_{norm} et (b) d_e du composé (II).

Les empreintes digitales 2D de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés (Parkin et al.2007 ;Rohl et al. 2008). La Figure 12 illustre l'empreinte 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld.

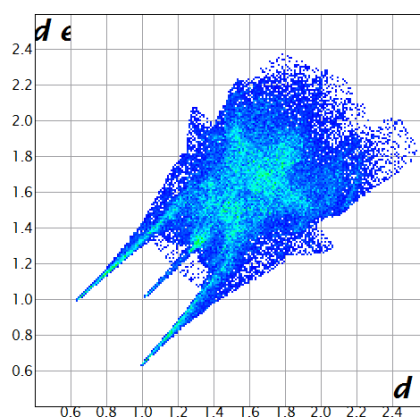


Figure 12. Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (II) de tous les contacts.

III.3. Les contacts du composé 2-CADPx

Le graphique exposé dans la Figure 13 représente les contacts H...O/O...H entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut et à gauche et en bas à droite avec de + di = 1.65 Å. L'analyse de ce graphique montre deux ailes symétriques du côté gauche et droit. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène O1—H...O3. Elles constituent la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (44,0%).

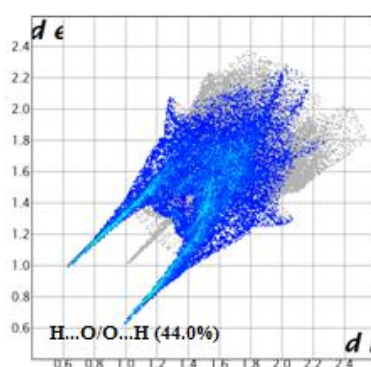


Figure 13. Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (I) des contacts O...H/H...O.

Le graphique représenté dans la Figure 14 illustre l'empreinte 2D des points (di, de) associés aux atomes d'hydrogène ($r_{vdW} = 1,20 \text{ \AA}$). Il est caractérisé par une extrémité qui pointe vers l'origine selon la diagonale et qui correspond à $d_i = d_e = 1,0 \text{ \AA}$, ce qui révèle la présence des contacts rapprochés H...H au sein du composé. Ces contacts H...H représentent 22,0% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires.

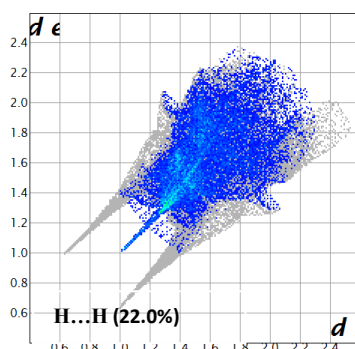


Figure 14. Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (II) des contacts H...H

La relation entre d_i et d_e considérée comme étant l'*empreinte digitale* simplifiée des contacts établis entre les atomes de carbone et d'hydrogène situés de part et d'autre de la surface Hirshfeld, entourant le composé à transfert de protons composé (II) est dépeinte à la Figure 15. Ce diagramme 2D montre que les contacts C...H/H...C participent avec 13.3% à la surface totale et sont représentés avec un amas de points distribués symétriquement au niveau de la diagonale du diagramme. Des interactions de type C-H... π entre les hydrogènes des noyaux aromatiques ont été observées C7-H8... π et l'autre interaction C6-H7...O6.

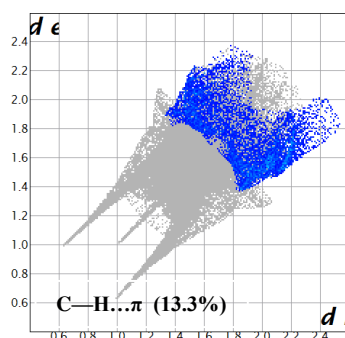
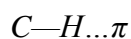
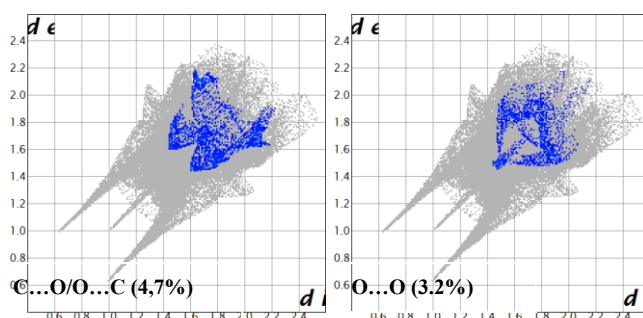


Figure 15. Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (II) de tous les contacts.

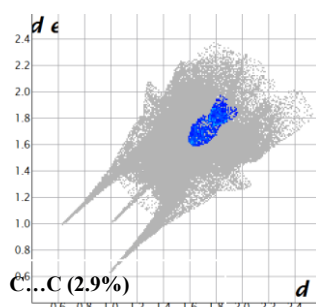


La décomposition de l'empreinte digitale 2D montre aussi d'autres contacts (Figure 16) : C...O/O...C (4,7%), O...O (3,2%) et C...C (2,9%).



(a)

(b)



(c)

Figure 16. Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (II) des contacts C...O/O...C (a), O...O (b) et C...C (c).

IV. Constatations générales

Suivant notre analyse des divers composés hybrides à base d'acide anthranilique comme matrice organique et de différents acides minéraux (phosphorique, phosphoreux et hypophosphoreux), il apparaît que la nature des anions a une grande influence sur l'arrangement des atomes dans le cristal, car ils présentent des arrangements différents. Les composés (I) « 2-CADP » et (II) « 2-CADPx » et le présent travail « 2-CAHP » sont en fait isostructuraux d'un point de vue empilement cristallin et interactions ; leurs paramètres sont différents mais ils présentent des ressemblances :

- ✓ Les trois sels cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique.
- ✓ Les trois structures sont formées d'alternances de couches anioniques H_2PO_3^- , H_2PO_4^- ou H_2PO_2^- et cationiques $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$.
- ✓ La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogènes de types O-H...O et N-H...O.
- ✓ Les interactions intermoléculaires par liaisons hydrogène entre les cations et les anions sont analogues dans le (2-CADP), (2-CADPx) et (2-CAHP) En effet, les anions H_2PO_3^- , H_2PO_4^- et H_2PO_2^- sont accepteurs, les trois hydrogènes des groupements ammonium forment des liaisons hydrogène. avec trois oxygènes différents des anions.

La figure 17 montre le pourcentage des différents contacts intermoléculaires contribuant à la zone totale de *la surface de Hirshfeld* pour les trois composés à base de $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ avec trois différents anions [H_2PO_2^- **Présent travail**], [H_2PO_4^- **Composé (I)**] et [H_2PO_3^- **Composé (II)**] à 293 K.

On note que les contacts de type H...O/O...H sont majoritaires pour les composés (I) et (II) avec une contribution d'environ 50% puisqu'ils ont le plus de nombre d'oxygène et le plus de liaisons hydrogène de type O-H...O, mais avec le même nombre de liaisons hydrogène de type N-H...O. Cependant, dans notre présent travail sa contribution est de 39.7% et les contacts majoritaires sont de type H...H avec une contribution de 40.5%. En troisième ordre, viennent les contacts C...H/H...C pour les trois composés et avec une proportion inférieure. D'autres contributions sont présentes dans le même ordre décroissant pour le composé (I) et le présent travail suivant : C...C, C...O/O...C et O...O et avec un ordre différent C...O/O...C, O...O et C...C pour le composé (II).

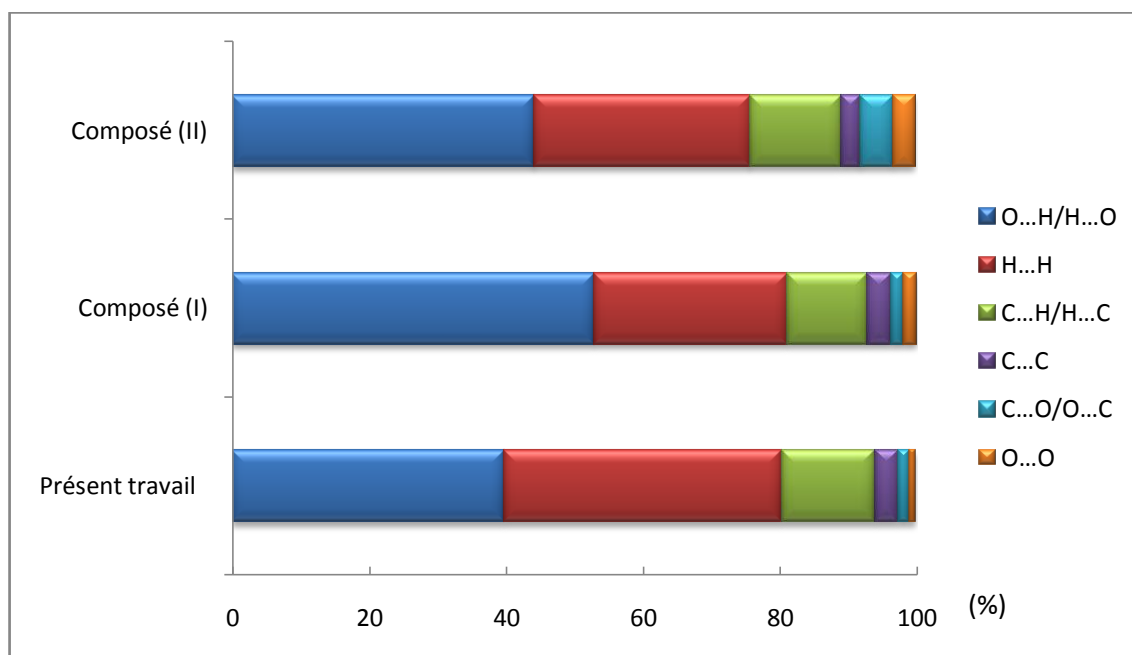



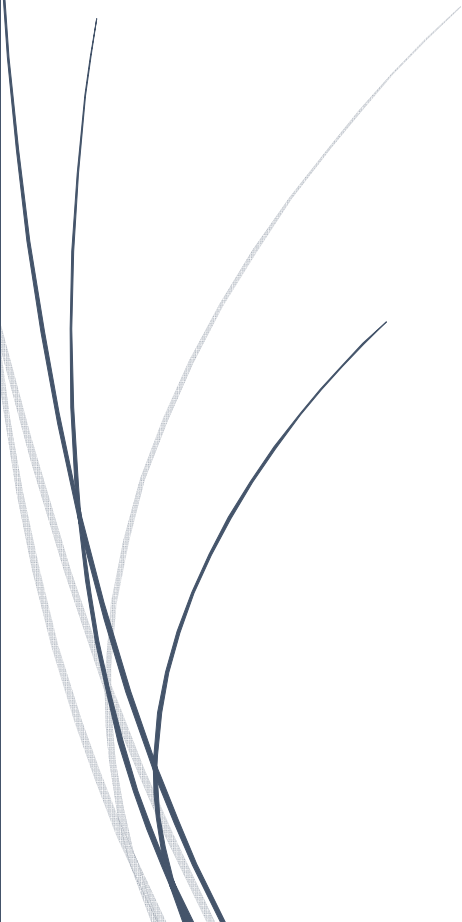
Figure 17. Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans les trois composés à base de 2-Carboxyanilinium avec $[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ **Présent travail**, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ **Composé (I)** et $[\text{H}_2\text{PO}_3^-]$ **Composé (II)** à 293 k.

Références

- [1] Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A., Boukli-H-Benmenni, L., Soudani, K. Acta Cryst. E63, o2054--o2056. . 2007
- [2] Benali-Cherif, N, Allouche, F, Direm, A, & Soudani, K., Acta Cryst. E65, o664--o665. 2009.
- [3] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, CrystalExplorer17 .2017.

A dark blue vertical bar is on the left side of the page. A blue arrow points from the bar towards the right, pointing towards the title text.

*Chapitre IV :
Spectroscopie
IR et RAMAN de
2-carboxyanilinium
Hypophosphite*

Several thin, dark blue wavy lines originate from the bottom left corner and curve upwards and to the right, creating a decorative element.

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

Chapitre IV : Spectroscopie IR et RAMAN de 2-CarboxyAnilinium Hypophosphite $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$

I. Méthodologie de calcul

Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques du nouveau composé hybride 2-carboxyanilinium hypophosphite (2-CAHP), les calculs étant effectués sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un premier temps, nous avons procédé à une optimisation géométrique de la molécule étudiée. Celle-ci a été réalisée au niveau DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP^[1-2], en utilisant les deux bases de calcul 6-31G et 6-311G et incluant les orbitales de polarisation d et p. En outre, des calculs de fréquences ont été réalisés après chaque optimisation pour s'assurer que les structures optimisées obtenues correspondent bien à des minimums dans les surfaces de potentiel.

Dans une seconde étape, nous avons mené une étude détaillée sur les propriétés spectroscopiques (IR et RAMAN) de notre molécule. Cette partie du travail nous servira à dresser une comparaison entre les résultats théoriques obtenus avec la fonctionnelle de calcul (B3LYP) et ceux expérimentaux, afin d'en tirer les conclusions nécessaires.

Tous nos calculs ont été effectués à l'aide du software Gaussian 09^[3] et les géométries optimisées ont été visualisées à l'aide du logiciel GaussView version 5.0.8. ^[4].

II- Etude de la géométrie de la molécule 2-CAHP

La numérotation des différents atomes de la molécule 2-CAHP est donnée dans la figure 1 suivante :

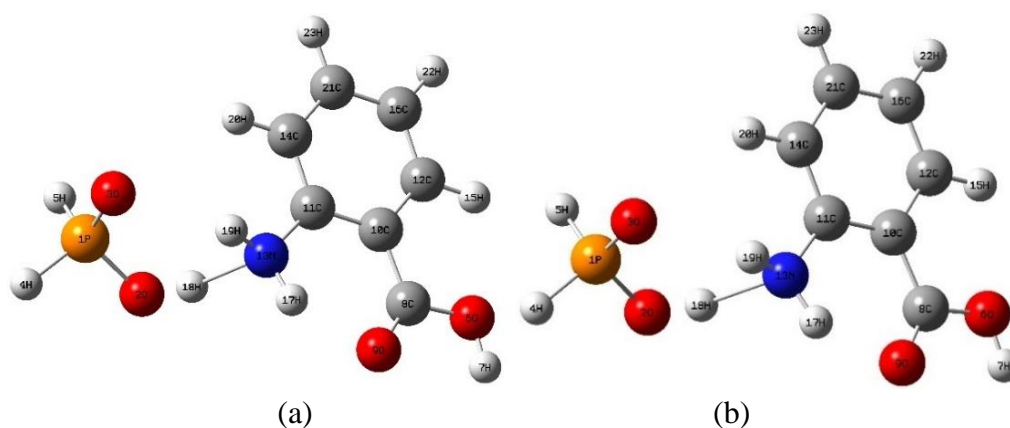


Figure 1 : Structure optimale de la molécule 2-CAHP obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p) (a) la méthode B3LYP/6-311G(d,p) (b).

Les paramètres géométriques de la structure moléculaire la plus stable, déterminés théoriquement à l'aide de la fonctionnelles B3LYP et ceux obtenus par diffraction des rayons X sont répertoriés, pour les deux espèces cationique et anionique dans les tableaux qui suivent.

II.1- Géométrie du cation

Les distances optimales obtenues par la fonctionnelles B3LYP à l'aide des deux bases 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) sont quasi identiques (tableau 1). Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,05 Å pour quelques distances seulement C3-N et de - 0,05 Å et + 0,05Å pour C1-O2. Cette différence est due à la liaison hydrogène dans le site de protonation NH_3^+ car les trois hydrogènes du groupe amine sont liés à des liaisons hydrogène ; pour le reste des distances, la différence varie entre 0,020 et 0,009 Å.

Les résultats regroupés dans le tableau.2 et qui représentent les angles de liaison du groupe cationique montrent que la différence entre les valeurs obtenues par la DFT/B3LYP/631G(d,p) et 6311G(d,p) ne dépasse pas 3°, ce qui indique que les résultats obtenus par les deux bases sont similaires.

A partir de tout ce qui précède, nous déduisons que les résultats obtenus par la fonctionnelle hybride B3LYP sur les deux bases 631G(d,p) et 6311G(d,p) sont comparables, démontrant ainsi que le choix de la base de calcul n'a pas une grande influence sur les paramètres géométriques.

Tableau .1. Distances (Å) théoriques (DFT/B3LYP/6-31G(d,p) , 6-311G(d,p)) et expérimentales (DRX) du cation $COOH-C_6H_4-NH_3^+$.

Longueurs des liaisons (Å)	Exp RX	DFT/ B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
C1-C2	1.484(3)	1.474	1.474
C2-C3	1.393(3)	1.402	1.416
C3-C4	1.374(3)	1.408	1.405
C4-C5	1.386(3)	1.388	1.384
C5-C6	1.375(4)	1.402	1.398
C6-C7	1.372(3)	1.387	1.383
C7-C2	1.393(3)	1.410	1.406
C3-N	1.452(2)	1.399	1.397
C1-O1	1.218(2)	1.227	1.218
C1-O2	1.303(3)	1.356	1.353

Tableau .2. Angles de liaison ($^\circ$) théoriques (DFT/B3LYP/6-31G(d,p), 6-311G(d,p) et expérimentaux (DRX) du cation $COOH-C_6H_4-NH_3^+$.

Distances des angles ($^\circ$)	Exp RX	DFT/B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
C3-C2-C7	117.70(2)	119.3	119.3
C3-C2-C1	121.68(2)	120.6	120.4
C7-C2-C1	120.51(2)	120.1	120.1
C3-C4-C5	120.2(2)	120.7	120.7
O1-C1-O2	123.0(2)	120.3	120.5
O1-C1-C2	122.41(2)	125.7	125.8
O2-C1-C2	114.61(2)	113.8	113.6
C4-C3-C2	120.89(2)	118.7	118.6
C4-C3- N	117.91(2)	118.7	118.8
C2-C3- N	121.18(2)	122.4	122.4
C6-C5-C4	119.8(2)	120.7	120.7
C6-C7-C2	121.5(2)	121.2	121.3
C7-C6-C5	119.9(2)	119.1	119.1

II.2- Géométrie de l'anion

Pour l'anion hypophosphite les distances optimales obtenues par la fonctionnelle B3LYP avec les deux bases de calcul 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) conduisent à une différence notable entre les valeurs des liaisons expérimentales obtenus par rayon X et les liaisons calculées théoriquement. La longueur de liaison de P1-O4 (1,473 Å) est inférieure à celle de P1-O3 (1,492 Å), tandis que pour la DFT les longueurs de liaison sont comprises entre 1,607 et 1,492 Å. On remarque qu'il apparaît une différence remarquable pour la longueur de la liaison P1-O4 entre la valeur expérimentale et celle calculée sur les deux bases 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p). Cette différence peut être justifiée par la présence des liaisons hydrogènes.

La longueur de liaison P-H calculée 1,411(4) Å est différente de celle déterminée par les rayons X qui est 1,25(4) et 1,35(5) Å (tableau 3). Cette différence peut être expliquée par la sous-estimation des liaisons X-H par les rayons X, puisque l'un des inconvénients majeurs de sa détermination structurale est qu'il est difficile de déterminer les positions exactes des atomes d'hydrogène.

Tableau .3. Distances (Å) théoriques (DFT/B3LYP/6-31G(d,p), 6-311G(d,p)) et expérimentales (DRX) de l'anion $H_2PO_2^-$.

Longueurs des liaisons (Å)	Exp RX	DFT/B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
P1-O4	1.473(2)	1.607	1.601
P1-O3	1.492(2)	1.500	1.492
P1-H1P	1.25(4)	1.411	1.413
P1-H2P	1.35(5)	1.412	1.415

Les valeurs des angles optimaux obtenues par la fonctionnelles B3LYP avec les deux bases de calcul 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) sont presque identiques (tableau 4).

Tableau .4. Angles de liaison ($^\circ$) théoriques (DFT/B3LYP/6-31G(d,p), 6-311G(d,p) et expérimentaux (DRX) de l'anion $H_2PO_2^-$.

Distances des angles ($^\circ$)	Exp RX	DFT/B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
O4-P1-O3	120.3(2)	116.2	116.2
O3-P1-HP1	104.1(2)	102.4	104.1
O4-P1-HP1	117.9(2)	115.1	115.3
O4-P1-H2P	107.5(2)	114.1	114.1
O3-P1-H2P	102.3(2)	103.6	102.1
HP1-P1-H2P	102(3)	103.6	103.2

La fiabilité des résultats obtenus dépend de la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales. Pour cette raison, on a effectué une comparaison entre les paramètres géométriques théoriques et ceux obtenus par la diffraction des rayons X pour cette molécule.

Pour obtenir une meilleure comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés théoriquement, des graphes de corrélation ont été tracés. Les Figures 2, 3, 4, 5 montrent la corrélation entre les paramètres calculés et expérimentaux des longueurs de liaisons, des angles de liaison, respectivement pour le cation ainsi l'anion.

Les coefficients de corrélation R2 obtenus par la fonctionnelles B3LYP avec les deux bases de calcul 631G(d,p) et 6311G(d,p) correspondent à 0,855 et 0,851 respectivement pour les longueurs de liaison du cation et à 0,725 et 0,714 pour l'anion hypophosphite, et enfin de 0,624 et 0,597 pour les angles de liaison du cation et de 0,774 et 0,794 pour l'anion.

Il apparaît de façon significative que les calculs obtenus s'écartent quelque peu des données expérimentales. Les écarts assez significatifs notés entre les valeurs calculées et expérimentales sont certainement dues au fait que les calculs sont effectués en phase gazeuse où aucune interaction moléculaire n'est prise en compte, tandis que les données expérimentales sont collectées à l'état solide et à l'état cristallin où toutes les interactions sont prises en compte, notamment les interactions de Van de Waals et celles des liaisons hydrogènes.

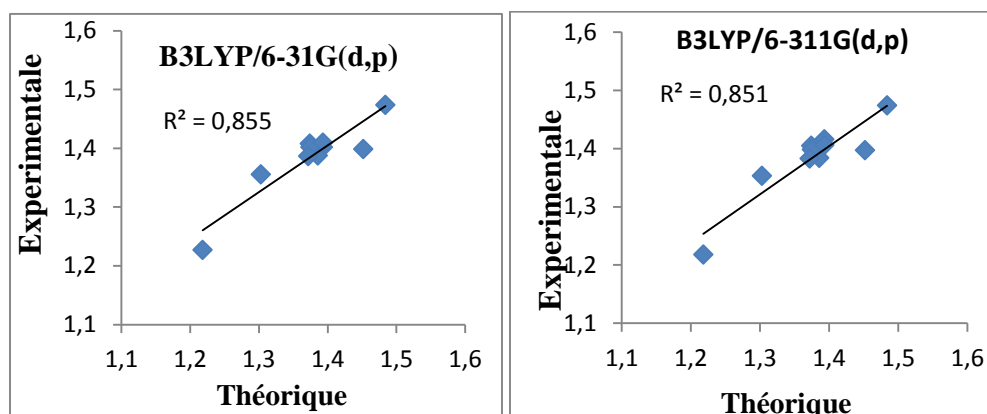


Figure.2. Courbes de corrélation des longueurs de liaison expérimentales et théoriques du cation $COOH-C_6H_4-NH_3^+$.

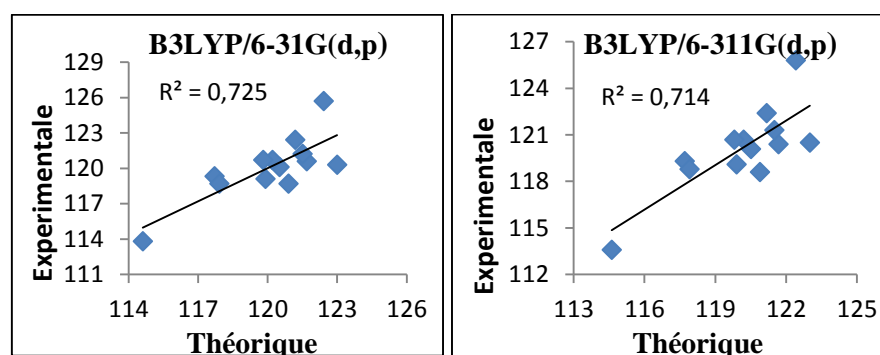


Figure .3. Courbes de corrélation des longueurs des angles expérimentales et théoriques du Cation $COOH-C_6H_4-NH_3^+$.

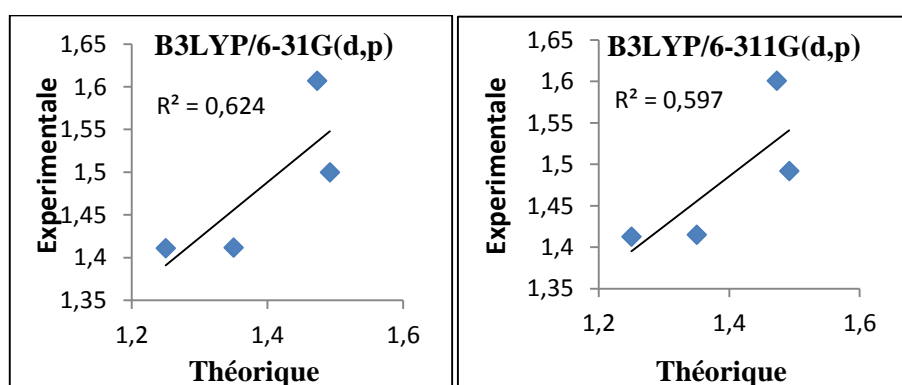


Figure .4. Courbes de corrélation des longueurs de liaison expérimentales et théoriques de l'anion $H_2PO_2^-$.

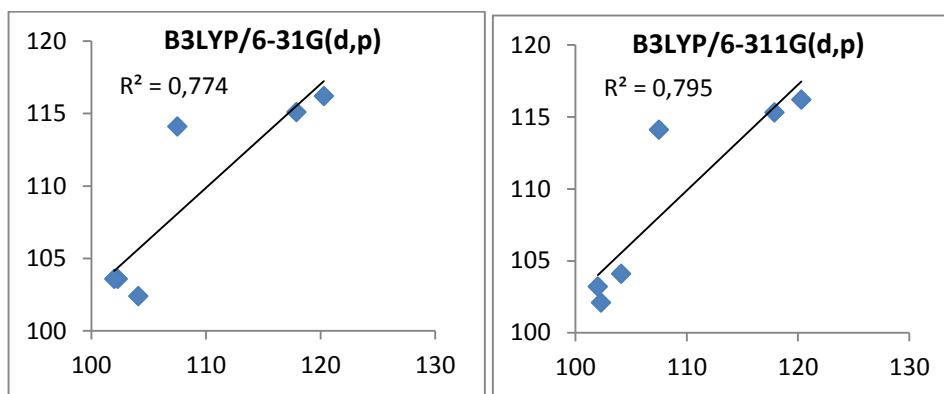


Figure .5. Courbes de corrélation des longueurs des angles expérimentales et théoriques de l'anion $H_2PO_2^-$.

III- Protocole expérimental

III.1. Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge

Dans notre cas, les mesures ont été réalisées sur un monocristal à la température ambiante. Ces mesures sont faites à l'aide d'un spectromètre JASCO (FT/IR-3600) de type Bruker Senterra utilisant le KBr avec une source de lumière laser (HeNe) de longueur d'onde 514 nm, la résolution étant de 2.5 cm^{-1} .

III.2. Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un Spectromètre JASCO (FT/IR-3600), couvrant une gamme spectrale de $4000-80 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'excitatrice est un laser (HeNe) dans le domaine du proche infrarouge. au niveau du Laboratoire de Cristallographie du Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine.

IV- Présentation des résultats

Les spectres d'absorption infrarouge (théoriques) de notre composé entre 4000 et 400 cm^{-1} sont donnés sur les figures (6). Les spectres Raman (expérimentale et théoriques) dans la région $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ sont représentés sur la figure (7).

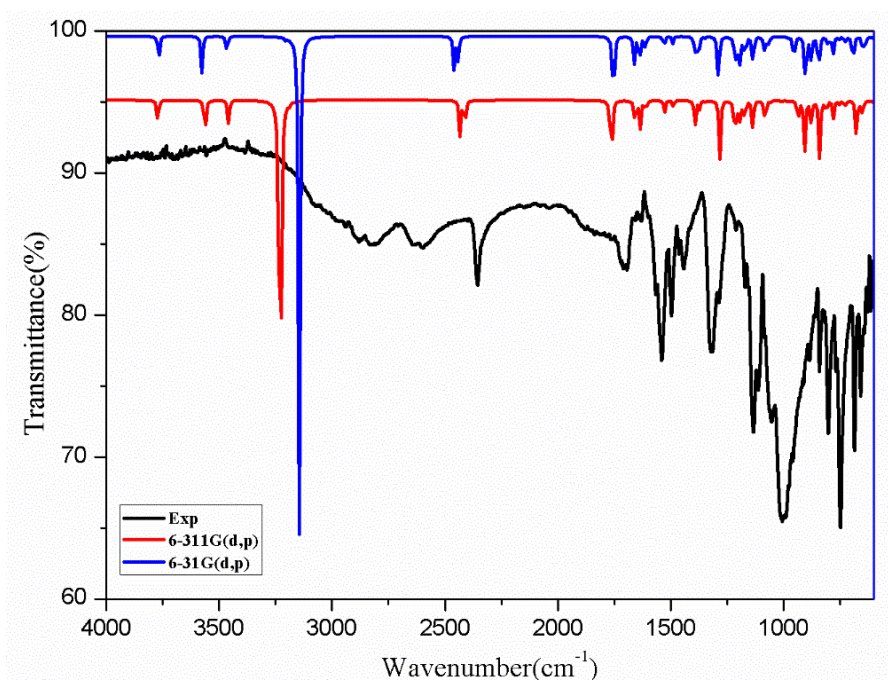


Figure .6. Les spectres IR expérimentaux et calculés pour 2-carboxyanilinium hypophosphite par les bases B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G(d,p).

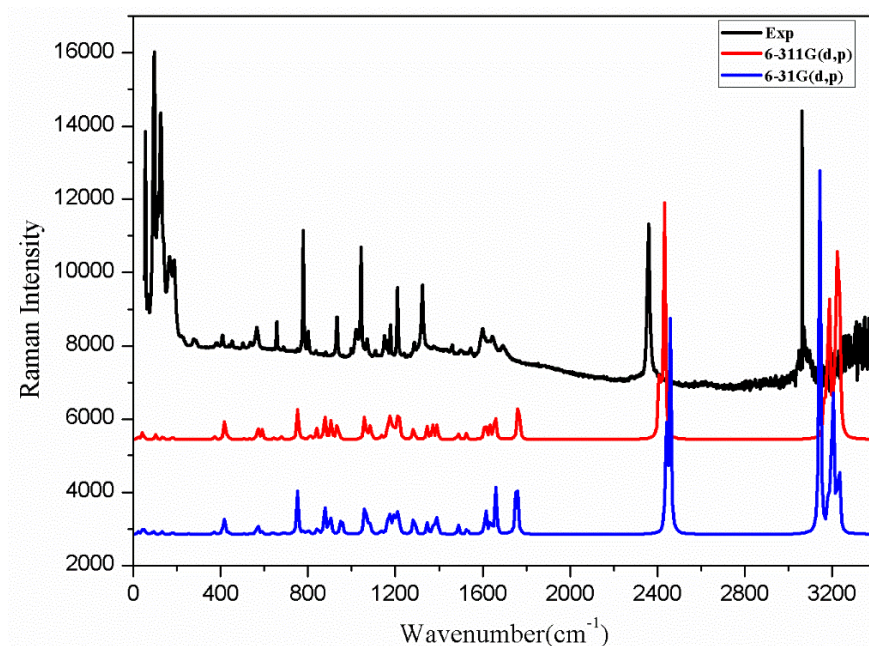


Figure .7. Les spectres Raman expérimentaux et calculés pour 2-carboxyanilinium hypophosphite par les bases B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G(d,p).

Les nombres d'onde et les intensités relatives des différentes bandes infrarouges et raies Raman sont rassemblés dans le tableau .5.

Tableau 5 : Fréquences des modes de vibration calculées (DFT) en (cm⁻¹) et observées (IR et Raman) attribuées au mouvement du composé 2-carboxyanilinium Hypophosphite.

Expérimental (cm-1)		B3LYP/6-31G(d,p) (cm ⁻¹)		B3LYP/6-311G(d,p) (cm ⁻¹)		Assignements
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3200-2800	3061	3445	3143	3441	3226	ν O–H
2693	2361	2630	2462	2628	2435	ν P–O...H–O
2596	-	2504	2444	2500	2407	ν P–O...H–N
1442	1323	1429	1341	1429	1336	δ O–H
1704	1686	1811	1759	1808	1752	ν C=O
-	-	3195	3144	3183	3061	ν C–H
1335	1317	1363	1385	1340	1375	δ C–H in plane
1219	1213	1337	1320	1333	1360	
1276	1180	1320	1283	1230	1282	
		1208				
1000	1035	1045	949	1043	930	δ C–H out plane
883	930	1043	894	606	900	
847	777	719	875		869	
1540	1638	1655	1663	1650	1661	ν C–C
1494	1594	1608	1615	1429	1636	
1442	1544	1442	1603	1379	1612	
1319	1458	1363				
1116	1207	1135	1286	1136	1280	ν C–N
997	1182	1085	1213	1059	1213	
	1163	953	1163	934	1170	
	1145					
-	3080	3366	3147	3361	3195	ν N–H
1544	1594	1655	1661	1650	1663	δ N–H
2357	2361	2459	2465	2430	2434	ν P–H
		2441	2434	2410	2403	
1168	1072	1171	1078	1170	1077	δ P–H
	1041	1070	1053	1080	1066	
1045	1022	1289	955	1289	920	ν P–O
1006	930	947	912	958	906	
	796		875		881	

ν: Stretching; δ: in-plane deformation; γ: out-of-plane deformation; ω: wagging.

V- Analyse des spectres IR

Dans ce qui suit, la discussion des attributions sera menée par groupement. Ainsi, l'étude des spectres de vibration se fera en considérant successivement les vibrations des groupements (COOH, cycle benzénique et NH₃ et l'anion PO₂H₂). où l'on reporte les nombres d'onde

expérimentaux (IR et Raman) comparés aux nombres d'onde calculés au niveau DFT/B3LYP avec la base 6-31G(d,p) et la base 6-311G(d,p).

Le composé 2-carboxyanilinium hypophosphite étudié est constitué de 23 atomes, il possède donc 63 modes de vibrations qui sont actifs dans l'absorption infrarouge et la diffusion Raman ; il appartient au groupe de symétrie C_i . Les fréquences de vibration calculées avec la fonctionnelle B3LYP et les deux bases 631G(d,p) et 6311G(d,p) et accompagnées de la distribution d'énergie potentielle (PED) et comparées aux fréquences observées sont rassemblées dans le tableau 5. Le PED a été calculé à l'aide du programme VEDA.4.

Aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirme que la géométrie optimale de la molécule est située dans un minimum local de la surface d'énergie potentielle. Les fréquences de vibration calculées par la fonctionnelles B3LYP ont des valeurs supérieures à celles obtenues expérimentalement pour la majorité des modes normaux de vibration, pour cette raison les facteurs d'échelles 0,98 sont utilisés pour la fonctionnelle hybride B3LYP et les deux bases utilisés.

Cependant les vibrations qui ne font pas varier le moment dipolaire de façon appréciable sont si peu intenses qu'on ne les observe pas dans les conditions habituelles d'enregistrement des spectres. C'est le cas de la torsion et de la rotation qui n'affectent notablement ni la longueur des liaisons C-H, ni leur angle. Le balancement ne donne également qu'une faible absorption.

D'après notre composé d'étude on remarque qu'il y a plusieurs types de liaisons qui engendrent plusieurs types de mouvement. Le groupe carboxylique est caractérisé par l'élongation de C=O, OH et C-O et aussi par la déformation hors du plan et dans le plan de OH [5-6].

V.1- Les vibrations O-H

Le groupe carboxylique absorbe fortement autour de $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, alors que l'existence de la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires peut diminuer la fréquence d'élongation O-H dans la zone de $3400 - 2600 \text{ cm}^{-1}$. Dans cette étude, la bande large à $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre FT-IR est attribué aux vibrations d'élongation O-H^[7]. tandis que les valeurs théoriques calculées correspondantes ont été trouvées avec des vibrations intenses et caractéristiques dans l'intervalle $3445 - 3441 \text{ cm}^{-1}$ avec la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p).

L'élongation O-H du cation 2-carboxyanilium est observée à 3061 cm^{-1} dans le Raman et à 3143 et 3226 cm^{-1} pour les bases 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p) respectivement.

Comme prévu, la déformation OH dans le plan est observé dans la zone de $1400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ [8]. Dans le spectre FT-IR cette vibration de déformation a été calculée par B3LYP pour les deux bases 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p) avec la même valeur de 1429 cm^{-1} . La valeur expérimentale correspondante est observée à 1442 cm^{-1} .

V.2- Les vibrations associées aux $\nu O-H...O$ et $\nu N-H...O$

L'analyse vibrationnelle de la liaison hydrogène N-H...O et O-H...O est faite principalement sur la base des vibrations $\nu P-O...H-O$ et $\nu P-O...H-N$. Le spectre infrarouge expérimental présente des bandes d'absorption à 2693 et 2596 cm^{-1} . Cette vibration est estimée à 2630, 2504, 2628 et 2500 cm^{-1} avec la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p) respectivement.

V.3- Les vibrations C=O

La vibration d'élongation C=O donne lieu à une bande dans la région de 1600 -1800 cm^{-1} [9]. Dans cette étude, Les fréquences expérimentales d'élongation C=O du groupe carboxylique sont observés à 1704 et à 1686 cm^{-1} pour les spectres IR et Raman respectivement. Les valeurs théoriques de cette élongation ont été trouvées à 1811, 1808 cm^{-1} dans le spectre FT-IR et à 1759, 1752 cm^{-1} dans le spectre du Raman avec la fonctionnelle B3LYP des deux bases 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p) respectivement.

V.4- Les vibrations C-H

Les vibrations d'élongation C-H des composés aromatiques apparaissent dans la région 3100-3000 cm^{-1} [10]. Dans cette étude, les vibrations d'élongation C-H du cycle benzénique du cation sont estimées à 3195 et 3183 cm^{-1} pour le spectre FT-IR et à 3144 et 3185 cm^{-1} en Raman. La vibration d'élongation C-H dans le spectre FT-Raman est observée à 3061 cm^{-1} , ce qui est en bon accord avec la littérature [11].

Les vibrations de déformation C-H dans le plan se trouvent dans la région 1300-1000 cm^{-1} [12]. Cette vibration de déformation a été calculée avec des valeurs de longueur d'onde 1363,1337,1320 et 1203 cm^{-1} par la base 6-31G (d, p) et à 1340,1333 et 1230 cm^{-1} par la base 6-311G (d, p) dans le spectre FT-IR et à 1385, 1320 et 1283 cm^{-1} par la base 6-31G (d, p) et à 1375,1360 et 1282 cm^{-1} par la base 6-311G (d, p) dans le spectre Raman. Les valeurs expérimentales correspondantes sont égales à 1335,1219 et 1276 cm^{-1} dans le spectre FT-IR et 1317,1213 et 1180 cm^{-1} dans le spectre FT-Raman.

Les vibrations de déformation expérimentale C-H hors du plan [13] donnent lieu à des bandes dans la région 1000-700 cm^{-1} [14]. Cette vibration a été observée à 1000, 883 et 847 cm^{-1} pour le spectre FT-IR et à 1035, 949 et 930 cm^{-1} pour le spectre Raman.

V.5- Les vibrations C=C

Généralement, les vibrations d'élongation C=C dans les composés aromatiques se produisent dans la région 1650-1430 cm^{-1} [15]. Dans la présente étude, les bandes apparaissant à 1540, 1494, 1442 et 1319 cm^{-1} dans le spectre FT-IR peuvent être affectés aux vibrations d'élongations C=C du cycle aromatique. Les bandes de vibration à 1594,1544 et 1458 cm^{-1} dans le spectre FT-Raman sont attribuées aux vibrations d'élongation C=C.

Les valeurs calculées des vibrations de déformation (bending) C=C dans le spectre Raman sont localisées à 1655, 1608 et 1363 cm^{-1} pour la base 6-31G(d,p) et à 1650, 1429 et 1379 cm^{-1} pour la base 6-311G(d,p). Les données spectrales calculées correspondent bien aux valeurs rapportées [16-17-18].

V.6- La vibration C-N

La fréquence de vibration observée à 1116 et 997 cm^{-1} dans le spectre infrarouge expérimental est attribuée à la vibration d'élongation C-N de la fonction amine. Cette vibration apparaît à 1135, 1085 et 953 cm^{-1} et à 1136, 1059 et 934 cm^{-1} dans le spectre infrarouge théorique obtenu au niveau du calcul B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) respectivement. Cette vibration est estimée à 1207, 1182, 1163 et 1145 cm^{-1} dans le spectre Raman.

V.7- Les vibrations du groupement (-NH₃⁺)

Dans les spectres IR et Raman, les modes d'élongation du NH₃ [19] apparaissent entre 3550 et 2880 cm^{-1} . Les valeurs des vibrations d'élongation (ν NH₃) calculées avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) sont prévus à 3366 et 3361 cm^{-1} . De plus, la vibration de déformation δ NH₃ est identifiée dans les spectres IR / Raman à 1544 et 1594 cm^{-1} . Les valeurs liées à ce mode de vibration dans les spectres IR / Raman sont estimées à 1655/1661 cm^{-1} et à 1650/ 1663 cm^{-1} pour les deux bases B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) respectivement.

V.8- Les vibrations de l'anion hypophosphite (H₂PO₂⁻)

Les intenses bandes caractéristiques à 2357 et 2361 cm^{-1} sont attribuées aux élongations du groupe PH₂ de la molécule hypophosphite dans les spectres IR et Raman [20]. Les bandes observées à 2357 et 1168 cm^{-1} dans le spectre FT-IR correspondent à des vibrations d'élongation et de déformation symétriques dans le plan cisaillement (scissoring) du groupe H-P-H.

Les vibrations d'élongation asymétriques sont toujours observées à un nombre d'ondes plus élevé que les vibrations d'élongation symétriques. Les vibrations d'élongation asymétriques de -PO₂ se produisent dans la région 1045 cm^{-1} ; par contre, les vibrations d'élongation symétriques apparaissent dans la région 1006 cm^{-1} . Les valeurs simulées par la fonctionnelle B3LYP/6-31G (d,p) et 6-311G(d,p) apparaissant aux valeurs des vibrations 1291,1213 et 903 cm^{-1} et 1281,1214 et 904 cm^{-1} sont affectés aux vibrations du groupe -PO₂.

VI- Conclusion

L'étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques du nouveau composé hybride 2-carboxyanilinium hypophosphite a été effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant la fonctionnelle B3LYP ; Les bases de calcul utilisées sont 6-31G et 6-311G avec des orbitales de polarisation d et p. La structure cristalline formée par l'anion $(H_2PO_2)^-$ et le cation $(C_7H_8NO_2)^+$ sont liés ensemble avec des liaisons hydrogène $N-H \cdots O$ et $O-H \cdots O$.

Les géométries expérimentale et théorique confirme la présence de la liaison hydrogène intermoléculaire. En résumé et comme il a été signalé auparavant, les résultats de l'étude expérimentale par diffraction des rayons X concordent assez bien avec ceux de l'étude théorique réalisée à l'aide des méthodes de calcul HF et DFT, à part quelques différences qui ont été observées. Celles-ci sont dues au fait que les valeurs théoriques appartiennent à la molécule isolée en phase gazeuse et les valeurs expérimentales sont attribuées à la molécule à l'état solide. Il est connu que les techniques de la DFT utilisant les fonctionnelles d'échange corrélation et les jeux de base disponibles conduisent à des prédictions de la conformation moléculaire à partir de l'optimisation de la géométrie avec des précisions acceptables comparées aux résultats expérimentaux.

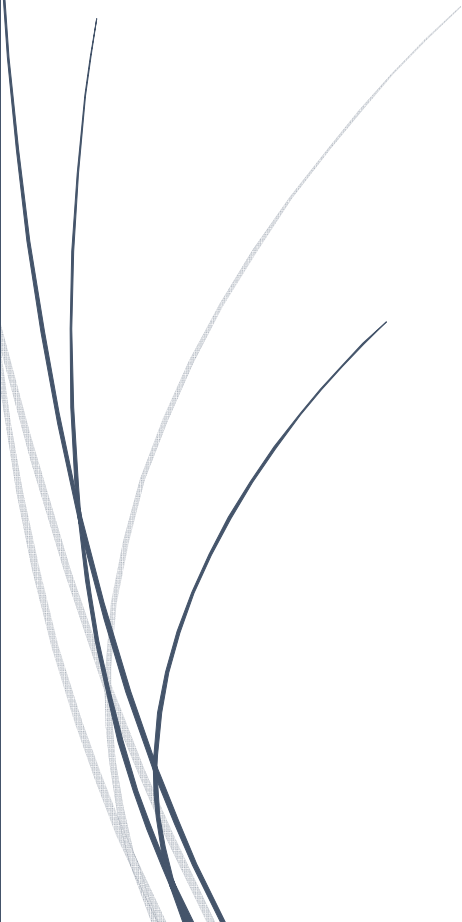
Références

- [1] Becke AD, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*; 98: 5648-5652, 1993.
- [2] Lee C, Yang W, Parr RG, Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*; 37: 785-789, 1988.
- [3] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov FA, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [4] Dennington R, Keith T, Millam J, GaussView, Version 5., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [5] M. Karabacak, M. Cinar, Z. Unal, M. Kurt, *J. Mol. Struct.* 982, 22-27, 2010.
- [6] Y. Du, J. Xue, Q. Cai, Q. Zhang, *Spectroc. Acta A.* 191, 377-381, 2018.
- [7] R. T. Ulahannan, C. Y. Panicker, H. T. Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, C. V. Alsenoy, J. A. War, S.K. Srivastava, *Spectroc. Acta A.* 151, 184-197, 2015.
- [8] J.B. Bhagyasree, H.T. Varghese, C.Y. Panicker, J. Samuel, C.V. Alsenoy, K. Bolelli, I. Yildiz, E. Aki, *Spectroc. Acta.* 102, 99-113, 2013.
- [9] R.T. Ulahannan, C.Y. Panicker, H.T. Varghese, C. V. Alsenoy, R. Musiol, J. Jampilek, P. L. Anto, *Spectroc. Acta A.* 121, 404-414, 2014.
- [10] Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies_ tables and charts*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2001.
- [11] P. Bragieli, I. Radkowska, R. Belka, B. Marciniak, Z. Bak, *J. Mol. Struct.* 1154, 27-38, 2018.
- [12] Renuga S, Karthikesan M, Muthu S, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*; 127: 439-453, 2014.
- [13] S. Muthu, S. Renuga, *Spectrochim Acta A*, 132, 313-325, 2014.
- [14] Margoshes M, Passel VA. *Spectrochimica Acta*; 7: 14-24, 1955.
- [15] Barbara H. Stuart, *infrared spectroscopy: fundamentals applications*, Wiley, Chichester, England, 2004.
- [16] W. Selmi, J. Abdelhak, M. Marchivie, G. Chastanet, M.F. Zid, *Polyhedron.* 123, 441-452, 2017.
- [17] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, second ed., Academic Press, New York. 1975.
- [18] W. Wattanathana, N. Nootsuwan, C. Veranitisagul, N. Koonsaeng, S. Suramitr, A. Laobuthee, *J. Mol. Struct.* 1109, 201-208, 2016.
- [19] B. Singh, M. Shkir, S. AlFaify, A. Kaushal, N. Nasani, I. Bdikin, H. Shoukry, I.S. Yahia, H. Algarni, *J. Mol. Struct.* 1119, 365-372, 2016.

[20] Brahim El Balia, M. Lachkar, R. Essehli, M. Dusek, J. Rohlicek, N. Mircescu, C.Haisch, J. Mol. Struct.1123, 30-34, 2016.

A dark blue vertical bar on the left side of the page, with a blue arrow pointing to the right, overlapping the title text.

Chapitre V : Analyse des Populations

A decorative graphic consisting of several thin, dark blue, wavy lines that curve upwards and to the right, starting from the bottom left corner.

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

Chapitre V : Analyse des populations

I- Charges de Mulliken

Le calcul des charges atomiques de Mulliken joue un rôle important dans la compréhension quantique des systèmes moléculaires en raison de l'effet de ces charges atomiques sur le moment dipolaire, la polarisabilité, la structure électronique ainsi que d'autres propriétés des systèmes moléculaires. La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule. Les valeurs des charges atomiques ont été obtenues au moyen de l'analyse de la population de Mulliken [1]. Ainsi, les charges atomiques de Mulliken [2] du 2-CAHP obtenues par les fonctionnelles B3LYP sur les bases 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) sont regroupées dans le Tableau 1. La comparaison de différents ensembles de base sont représentés sous forme graphique par la Figure 1.

Les résultats du tableau 1 révèlent l'effet de la base sur les valeurs des charges de Mulliken. Nous nous intéressons ici aux calculs de la distribution électronique de notre composé et d'évaluer l'effet du choix de la base sur la charge calculée. Une modification de la répartition des charges peut être notée. En fait, chaque atome de notre composé prend une partie de la charge suivant son électronégativité. Les atomes électronégatifs faibles tiennent des charges partielles positives et les atomes électronégatifs forts contiennent des charges partielles négatives [3]. Cependant, les résultats peuvent être mieux observés quand ils sont présentés sous forme graphique (Figure 1).

L'analyse de la charge atomique de Mulliken montre que l'atome d'azote N et O4 ont des valeurs maximales de charge négative. Tandis que l'atome du carbone C1 possède une charge positive maximale imposée par les atomes d'oxygène O1 et O2 du groupement carboxylique qui porte une charge négative. Un comportement différents est observé pour la fonctionnelle hybride B3LYP sur les bases 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) des atomes de carbone C2, C3 et C5.

A la fin on constate que La répartition des charges dans ce composé 2-CAHP est influencée par la présence du groupement carboxylique. De plus, tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives nettes.

Tableau 1. Les charges de Mulliken du composé 2-CAHP optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYP /6-311G(d,p).

Atomes	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	Atomes	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
P1	0,97	1.10	C4	-0.02	-0.73
O3	-0.56	-0.67	N	-0.56	-0.87
O4	-0.63	-0.74	C5	-0.07	0.49
H1p	-0.05	-0.04	H4	0.10	0.15
H2p	-0.07	-0.05	C6	-0.09	-0.02
O1	-0.33	-0.47	H0A	0.24	0.36
H1	0.25	0.38	H0B	0.32	0.47
C1	0.47	0.81	H0C	0.25	0.37
O2	-0.38	-0.50	H5	0.12	0.15
C2	-0.20	0.82	C7	-0.08	-0.51
C3	0.13	-0.75	H6	0.09	0.12
H7	0.10	0.13			

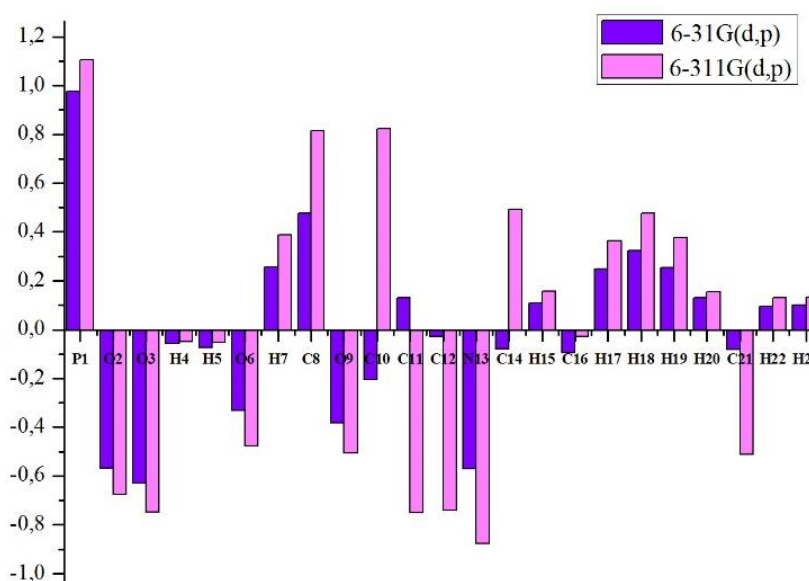


Figure 1. Graphique des charges de Mulliken du composé 2-CAHP du fonctionnelle B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G(d,p).

II. Potentiel électrostatique

Une façon courante pour visualiser la distribution de charge dans une molécule repose sur la cartographie du potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions, sur la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou sur celle du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) ^[4] à trois dimensions.

Le MEP est la plus largement utilisé, son importance résidant dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme ainsi que les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleur. Cette propriété physique est très utile dans l'étude de la structure moléculaire [5].

En général, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Pour notre molécule ces valeurs sont comprises entre $-0,0683$ u.a, et $+0,0683$ u.a, en allant du rouge le plus intense vers le bleu le plus foncé. En utilisant ce simple code couleur, le bleu et le rouge indiquent respectivement les potentiels positifs et négatifs tandis que le vert et le jaune montrent les régions les moins électrostatiques.

En outre, le potentiel électrostatique est un concept très utile pour la détermination des sites préférentiels nécessaires à une attaque électrophile ou nucléophile, ainsi que pour l'établissement et la compréhension des interactions de liaison hydrogène [6-7].

Le graphique (2D) du contour et les graphiques (3D) du ESP et MEP de 2-CAHP obtenus avec la géométrie optimisée au niveau du calcul B3LYP/6-31G(d, p) sont illustrés sur les figures .2.a, 2.b et 2.c.

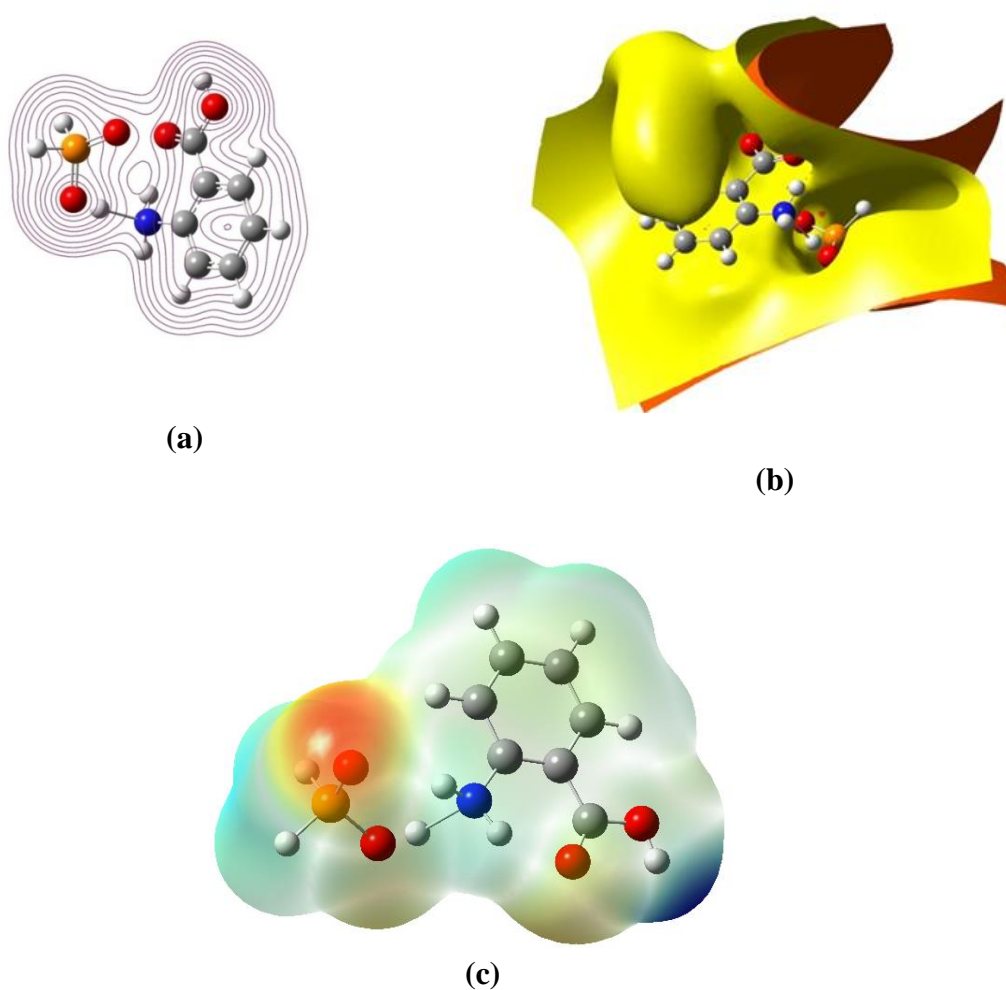


Figure 2. Potentiel électrostatique de la molécule 2-CAHP.

(a) : contour 2D, (b) : ESP, (c) : MEP

D'après les figures 2.a, 2.b et 2.c, nous remarquons facilement pour notre molécule l'existence possible de sites favorables à des attaques électrophile ou nucléophile.

Selon Les résultats obtenus, les cartes (contour 2D, ESP et MEP) montrent clairement que le site potentiel négatif est situé sur l'anion hypophosphite alors que le site potentiel positif maximal est localisé sur le 2-carboxyanilinium. A partir de la carte MEP, on peut affirmer que les atomes d'oxygène de l'anion (O3 et O4) représentent la région négative maximale, ce qui favorise l'attaque électrophile dans ces sites. Par contre, les atomes d'hydrogène indiquent la région positive maximale, rendant le site favorable à une attaque nucléophile.

Ces résultats montrent ainsi que les sites les plus réactifs de la molécule 2-CAHP sont les sites contenant les atomes d'oxygène et d'hydrogène. Ces sites fournissent des indications de l'effet électrostatique obtenu par la distribution des charges de la molécule et permettent une corrélation avec le moment dipolaire, l'électronégativité, la réactivité chimique de la molécule et les interactions intermoléculaires dans le cristal.

III. Moment dipolaire

Le moment dipolaire est une mesure de la distribution de la charge moléculaire [8] ; Il est donné en tant que vecteur à trois dimensions. Par conséquent, il peut être utilisé comme indicateur du mouvement de charge à travers la molécule. En outre, la direction du vecteur moment dipolaire dans une molécule dépend des centres de charges positives et négatives.

Dans cette étude, le moment dipolaire de la molécule 2-CAHP est calculé par la fonctionnelle B3LYP et avec les deux bases de calculs 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) . La valeur du moment dipolaire obtenue avec la fonctionnelle B3LYP sur la base 6-31G(d,p) est de l'ordre de 3,2376 D, légèrement inférieure à celle fournie sur la base 6-31G(d,p) qui vaut 3,4420 D, indiquant un écart de 0,20 D.

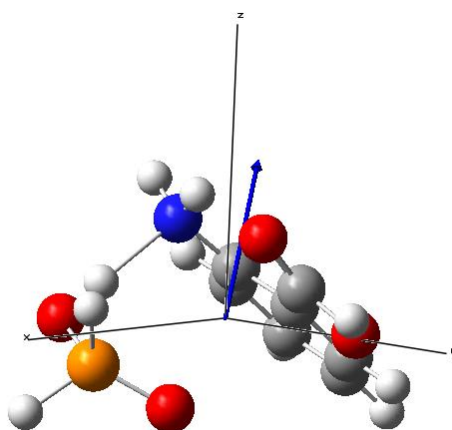


Figure 3. Orientation du moment dipolaire du composé 2-CAHP.

- ✓ L'étude de l'effet de la base, montre que les bases 6-31G et 6-311G donnent presque les mêmes valeurs du moment dipolaire (μ) alors ce résultat de calcul indique que l'influence de ces deux bases n'est pas important.
- ✓ L'orientation du vecteur du moment dipolaire est au même sens que la direction du transfert de charge (protonation).

IV- Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les Orbitales moléculaires frontières jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité cinétique de la molécule, l'activité biologique ainsi que les propriétés électriques et optiques [9]. Les Orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Conventionnellement, La HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO celle d'accepter un électron. L'écart entre ces deux orbitales constitue le gap énergétique ; il permet essentiellement de déterminer la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la dureté-douceur chimique d'une molécule. Ainsi, une molécule ayant un petit intervalle entre les orbitales frontières est plus polarisable, est généralement associé à une réactivité chimique importante et à une faible stabilité cinétique : elle est dite molécule douce [10].

A partir de la structure optimisée avec les deux niveaux de calcul, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Les calculs indiquent que le composé 2-CAHP contient 249 orbitales moléculaires, dont 53 orbitales sont occupées. Les énergies de la HOMO, la LUMO et du gap calculées à l'aide de la fonctionnelle B3LYP et avec les deux bases 6-31G (d,p) et 6-311G(d,p) sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau .2. Les énergies du composé 2-CAHP estimées par les niveaux de calcul B3LYP/6-31G(d,p) et 6-311G (d,p).

Paramètres	B3LYP	
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
E_{HOMO} (eV)	-1,607	-1.833
E_{LUMO} (eV)	- 6.381	- 6.528
$\Delta E_{ \text{HOMO} - \text{LUMO} _{\text{gap}}}$ (eV)	4.77	4.69

Selon les résultats du tableau 2, l'énergie obtenue par la fonctionnelle B3LYP/6-31G(d,p) pour l'orbitale HOMO et LUMO est légèrement élevée à celle calculée par B3LYP/6-311G(d,p) . Par conséquent, la valeur absolue du gap énergétique obtenue par la B3LYP/6-31G(d,p) qui est de l'ordre de 4,77 eV est supérieure à celle obtenue par la B3LYP/6-311G(d,p) qui vaut 4,69 eV. La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons et par conséquent, il montre que notre composé 2-carboxyanilium hypophosphite est très stable cinétiquement.

Afin de mieux comprendre la différence entre les deux niveaux HOMO et LUMO, il est intéressant d'analyser leur composition et leur nature fournies par la fonctionnelle B3LYP /6-31G(d,p) et / 6-311G(d,p), permettent ainsi d'en tirer des conclusions structurales.

Comme le montre la Figure 4, l'orbitale frontière LUMO apparaît principalement localisée sur l'ensemble du cation 2-carboxyanilium, tandis que l'orbitale HOMO est centrée légèrement sur l'anion hypophosphite. Ces caractéristiques indiquent clairement l'existence d'un processus de transfert de charge dans ce composé.

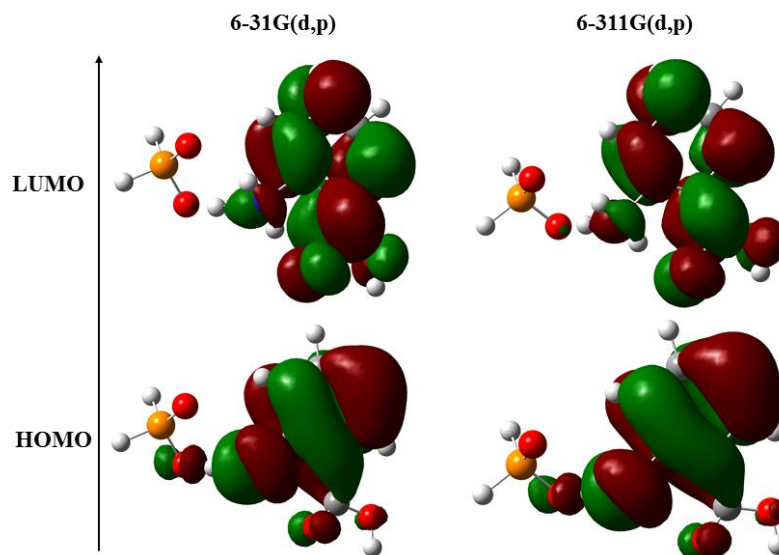


Figure 4. Représentation des orbitales HOMO et LUMO du composé 2-CAHP.

V- Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques constituent une étape essentielle à la compréhension et la conception des processus chimiques. Les calculs DFT permettent également de prédire les propriétés thermodynamiques des systèmes pour lesquels il n'existe pas de données expérimentales ou pour lesquelles leur obtention est difficile ou impossible [11].

Sur la base de l'analyse vibrationnelle, l'analyse thermodynamique du 2-CAHP est réalisée aux deux niveaux de calcul théorique B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYP/6-311G(d,p) et dans les conditions de température ambiante de 298,15 K et de pression atmosphérique.

Les paramètres thermodynamiques, comme l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPVE), les constantes de rotation, les températures de rotation, l'énergie thermique, la capacité calorifique à volume constant, l'entropie, la correction au point zéro et les corrections thermiques en énergie, enthalpie, et énergie libre de Gibbs ont été obtenues à partir des fréquences harmoniques théoriques en phase gazeuse. Les facteurs d'échelle sont recommandés pour une prédiction précise de ces paramètres [12].

D'après les résultats du tableau 3, il est clair que l'énergie thermique totale du composé 2-CAHP est égale à la somme des énergies, translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle (même observation pour l'entropie et la capacité calorifique à volume constant). D'autre part,

la variation de l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPVE) semble être significative. La valeur du ZPVE obtenu à partir de la fonctionnelle B3LYP/631G(d,p) est faiblement élevée par rapport à la valeur obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP/6311G(d,p).

Tableau .3. Les paramètres thermodynamiques de la molécule 2-CAHP calculés par les deux fonctionnelles B3LYP sur les base 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) à $T=298,15$ K et $P=1$ atm

Paramètres Thermodynamiques	B3LYP		
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	
Energie vibrationnelle au point Zéro (Kcal.mol ⁻¹)	108.63205	107.95991	
Constante de rotation (GHZ)	0.93758	0.84588	
	0.50907	0.53774	
	0.42379	0.44846	
Température de rotation (Kelvin)	0.04500	0.04060	
	0.02443	0.02581	
	0.02034	0.02152	
Energie (Kcal.mol ⁻¹)			
	Totale	116.919	116.372
	Translationnelle	0.889	0.889
	Rotationnelle	0.889	0.889
Vibrationnelle	115.142	114.5115	
Capacité thermique à volume constant (cal. mol ⁻¹ K ⁻¹)			
	Totale	48.092	48.401
	Translationnelle	2.981	2.981
	Rotationnelle	2.981	2.981
Vibrationnelle	42.131	42.439	
Entropie (cal. mol ⁻¹ K ⁻¹)			
	Totale	117.834	119.998
	Translationnelle	41.829	41.829
	Rotationnelle	31.741	31.733
Vibrationnelle	44.264	46.436	
Correction au point Zéro (Hartree/Particule)	0.173116	0.172045	
Correction Thermique de l'énergie	0.186322	0.185450	
Correction Thermique de l'enthalpie	0.187267	0.186394	
Correction Thermique de l'énergie de Gibbs	0.131280	0.129379	

Toutes ces données thermodynamiques fournissent des informations utiles pour des études supplémentaires sur la molécule 2-CAHP.

VI- Conclusion

Les composés hybrides à base des acides aminés et des acides minéraux sont connus pour leur transfert de charge lié directement à leurs propriétés moléculaires. Dans ce type de composés, le transfert de charge peut être utile dans plusieurs domaines d'application tels que l'activité biologique, les domaines d'optique non linéaire.

Les résultats obtenus dans cette étude, montrent qu'il y'a un transfert de charge dans notre composé, vu le site de protonation au niveau de NH_2 de l'acide aminée. Ce caractère est mis en évidence par les valeurs des longueurs de liaison, les angles de valences ainsi que les angles de torsion.

Le calcul des énergies des orbitales frontières (HOMO-LUMO) a permis de déduire la valeur du gap énergétique de la molécule étudiée qui est de l'ordre de 4.77 eV par la fonctionnelle B3LYP/631G(d,p), tandis que cette valeur est de 4.69 eV par la fonctionnelle B3LYP/631G(d,p). La valeur de gap énergétique explique les éventuelles interactions de transfert de charge et l'activité chimique de notre composé.

D'autres paramètres peuvent confirmer davantage le transfert de charge de l'acide hypophosphoreux vers l'acide 2-aminobenzoïque (acide anthranilique) au sein de notre composé, particulièrement la valeur et l'orientation du moment dipolaire. Ainsi, la figure 5 montre le transfert de charge intermoléculaire dans le composé 2-CAHP déduit à partir des résultats des orbitales moléculaires frontières.

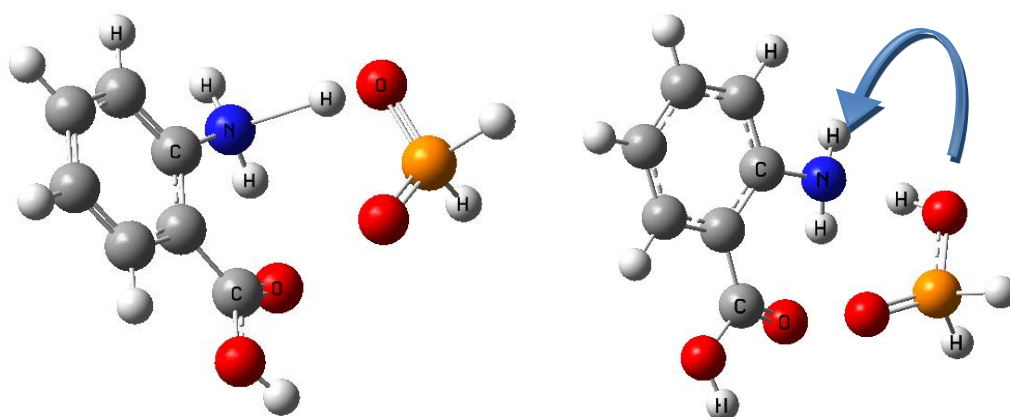


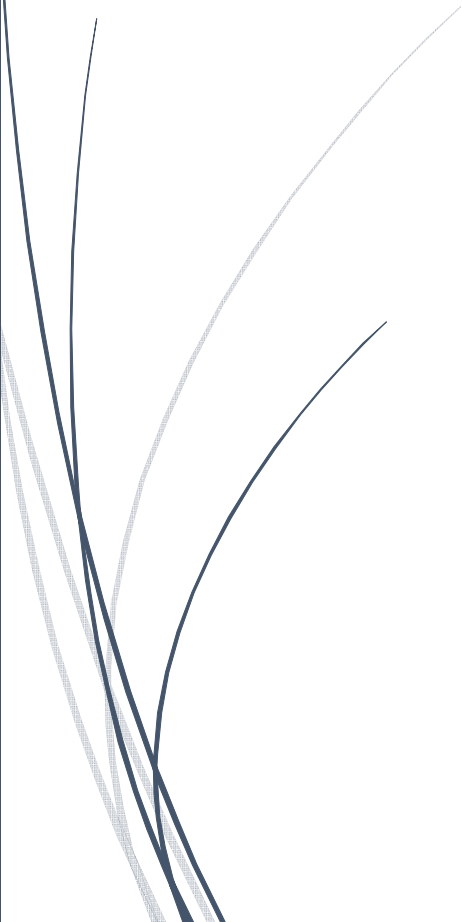
Figure 5. Transfert de charge intramoléculaire dans le composé 2-CAHP.

Références

- [1] Mulliken RS, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, J. Chem. Phys.;23:1833-1840,1955.
- [2] A. Kessentini, A. Ben Ahmed, T. Dammak, M. Belhouchet, Spectroc. Acta A. 191.241,2018.
- [3] Y. S. Mary, H. T. Varghese, C. Y. Panicker, T. Thiemann, A. A. Al-Saadi, S.A. Popoola, C. V. Alsenoy, Y. Al Jasem, Spectroc. Acta A, 150, 533, 2015.
- [4] P. Bragieli, I. Radkowska, R. Belka, B. Marciniak, Z. Bak, J. Mol. Struct.1154 27,2018.
- [5] Drissi M, Chouaih A, Megrouss Y, Hamzaoui F. Journal of Crystallography,1-7,2013.
- [6] Scrocco E, Tomasi J. Adv. Quantum Chem.; 11:115-193, 1978.
- [7] S. Chandrasekar, V. Balachandran, H. stoekli Evans, A. Latha, Spectroc. Acta A.143, 136, 2015.
- [8] Drissi, M.; Benhalima, N.; Megrouss, Y.; Rahmani, R.; Chouaih, A.; Hamzaoui, F. Molecules, 20, 4042-4054, 2015.
- [9] A. E. Reed, F. Weinhold, J. Chem. Phys. 83, 1736, 1985.
- [10] C. Panicker, V. Yohannan Varghese, H. T. Manjula, P. S. Sarojini, B. K. Narayana, B. War, J. A. Srivastava, S. K. Alsenoy, C. V. Al-saadi, Abdulaziz A, Spectroc. Acta A. 151, 198, 2015.
- [11] Leach AR. Molecular Modelling-Principles and Applications, second ed. 2001, Prentice Hall, Harlow.
- [12] Rahmani.R,Analyse par diffraction X et calcul théorique des propriétés structurales des composés organiques à transfert de charges ,Thèse de doctorat , 2017.

A dark blue vertical bar on the left side of the page, with a blue arrow pointing to the right, overlapping the text.

CONCLUSION GENERALE

A series of thin, dark blue wavy lines on the left side of the page, extending from the bottom towards the middle.

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de thèse, nous avons déterminé la structure cristalline du composé hybride 2-Carboxyanilinium Hypophosphite, de formule chimique $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$ qui cristallise dans le groupe d'espace P_{-1} , en utilisant, d'une part, des techniques expérimentales et d'autre part les calculs théoriques de la chimie quantique. La structure tridimensionnelle a été déterminée par spectroscopie IR, RAMAN et diffraction des rayons X sur monocristal de dimensions $0.3 \times 0.13 \times 0.6 \text{ mm}$. Une étude structurale a été réalisée sur une molécule du composé étudié par calcul théorique dans le but de confirmer les résultats de la partie expérimentale. L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique kappa CCD. Les données ont été enregistrées à 293(2) K. La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme Shelxs, ce qui nous a permis de positionner les atomes dans la maille. Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre le problème de la phase. Ces positions atomiques ont été améliorées lors de l'affinement structural en utilisant le programme Shelxl. En parallèle, les méthodes de calcul théorique HF et DFT ont été utilisées avec les bases de calculs 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) pour avoir la géométrie du composé. Les calculs d'optimisation de géométrie du composé ont été effectués en utilisant le logiciel Gaussian09. La géométrie du composé obtenue est décrite par les longueurs des liaisons, les angles de valence ainsi que les angles de torsion. Ces résultats sont regroupés dans la partie analyse structurale accompagnés des résultats du calcul théorique. La structure expérimentale retenue est en bon accord avec celle théorique. Ceci témoigne de la qualité des données enregistrées ainsi que le type des modèles structuraux utilisés. Rappelons que la structure finale de notre composé a été validée via le site web de l'union internationale de cristallographie et déposé au niveau de la base de données mondiale *Cambridge Crystallographic Data Center* sous le code CCDC : 1852747.

L'étude des interactions inter- et intra-moléculaires a été effectuée par l'analyse des *surfaces de Hirshfeld (HS)*. L'empilement cristallin du composé étudié est assuré par des liaisons faibles de type Hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type O–H...O et N–H...O. Ces interactions ont été quantifiées et les contacts les plus importants sont les interactions de type H...H qui contribuent avec un pourcentage de 40,5% à la HS de notre composé. Pour étudier davantage les groupements fonctionnels, nous avons mené une analyse vibrationnelle.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les calculs théoriques permettent d'un côté de trouver la géométrie optimisée et d'un autre coté, de calculer les fréquences des vibrations internes et principalement leurs attributions sur toute la gamme fréquentielle allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les données spectroscopiques ont été calculées et comparées avec celles fournies par l'expérience (FTIR) et RAMAN. Ces résultats ont permis d'identifier les différents groupements du composé. Nos calculs sur le composé ont montré que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de faire une bonne suggestion sur le domaine des fréquences avec des intensités raisonnables. Les résultats de calcul ont permis l'attribution des 63 modes internes de la molécule étudiée.

Enfin, pour s'assurer de la nature des liaisons chimiques de la molécule étudiée et confirmer d'avantage la structure électronique obtenue, nous avons déterminé la distribution de la densité électronique à travers toute la molécule en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées. Cette analyse topologique de la distribution de la densité électronique a permis de caractériser les propriétés moléculaires comme le moment dipolaire, le potentiel électrostatique, les charges de Mulliken et les propriétés thermodynamiques. Les résultats obtenus pour le potentiel électrostatique montrent clairement que le site potentiel négatif est situé sur l'anion hypophosphite ; par contre le site potentiel positif maximal est localisé sur le 2-carboxyanilinium. A partir de la carte MEP, on peut dire que les atomes d'oxygène de l'anion (O3 et O4) représentent la région négative maximale, ce qui favorise l'attaque électrophile dans ces sites. Par contre, les atomes d'hydrogène indiquent la région positive maximale rendant le site favorable pour une attaque nucléophile. Les résultats obtenus dans cette étude, montrent qu'il y a un transfert de charge dans notre composé vu le site de protonation au niveau de NH_2 de l'acide aminée. Ce caractère est mis en évidence par les valeurs des longueurs de liaison, les angles de valences ainsi que les angles de torsion.

Le calcul des énergies des orbitales frontières (HOMO-LUMO) a permis de déduire la valeur du gap énergétique de la molécule étudiée qui est de l'ordre de 4.77 eV par la fonctionnelle B3LYP/631G(d,p), tandis que cette valeur est de 4.69 eV par la fonctionnelle B3LYP/631G(d,p). La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap montre que le composé étudié 2-carboxyanilium hypophosphite est très stable cinétiquement.

L'analyse de la densité électronique permettra de passer de l'analyse classique de structure à la détermination des propriétés électrostatiques telles que les charges de Mulliken

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

des atomes, le moment dipolaire moléculaire et le potentiel électrostatique. Ces paramètres forment une importante indication de l'efficacité du transfert de charges dans les matériaux. Les résultats des propriétés électrostatiques ont été obtenus à partir des données de diffraction X et par calcul théorique au niveau indiqué auparavant. Ces résultats sont très comparables.

En perspective, il serait intéressant de procéder à l'évaluation des tenseurs de la polarisabilité linéaire et de l'hyper polarisabilité afin de déterminer les propriétés optiques non linéaires de ce composé.

Nos calculs DFT ont été réalisés sur la base d'une molécule en phase gazeuse, éliminant ainsi les interactions électroniques au sein du cristal réel ; il nous apparaît judicieux afin de mieux cerner les propriétés structurales cristallines, d'étendre cette étude à la phase solide. Ainsi, il serait possible d'obtenir d'autres propriétés, parmi lesquelles essentiellement la conductivité électrique et le niveau de Fermi.



ANNEXE

*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*

La surface de Hirshfeld

I- Introduction

Une méthode consacrée à l'étude des structures cristallines, développée récemment sur la base des calculs de surfaces moléculaires et à partir de la partition de *Hirshfeld* [1] est devenue incontournable pour leur compréhension. De ce fait, les différentes représentations des surfaces de *Hirshfeld* seront analysées, permettant ainsi d'identifier l'ensemble des contacts intermoléculaires existant au sein de ces cristaux.

II- Fondements

Au sein d'un cristal, *la surface d'Hirshfeld* d'une molécule (la promolécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés. Cette partition est définie par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques composant la promolécule et la somme de la densité électronique moyennée des atomes constituant le procrystal [2, 3, 4, 5].

En définissant $\rho_A(\mathbf{r})$ comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, *la surface de Hirshfeld* résulte d'une fonction de distribution $\omega(\mathbf{r})$ définie par l'équation (1).

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{promolécule}(\mathbf{r})}{\rho_{procrystal}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{cristal}]} \quad \dots \dots \dots (1)$$

La surface de Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque $\omega(\mathbf{r}) \geq 0.5$, ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique.

II.1-Propriétés des surfaces d_e et d_i

Certaines propriétés peuvent être représentées sur *une surface Hirshfeld* telles que :

- ✓ Le terme d_e correspond à la distance séparant *la surface d'Hirshfeld* et le noyau atomique le plus près situé à l'*extérieur* à cette surface.

- ✓ Le terme d_i correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'*intérieur* de la surface.
- ✓ Le terme d_{norm} correspond à distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes.

Lorsque le d_e est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal.

L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions ayant lieu dans la structure.

II.2- Propriétés des surfaces d_{norm}

Une autre façon de figurer les surfaces d'Hirshfeld est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette façon de dépeindre la surface est nommée d_{norm} ^[6]. Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des d_e et d_i en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression. Le d_{norm} est donné par l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (2)$$

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble.

Un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié (Figure 1). Ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc. En considérant des interactions intermoléculaires, les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes adjacents avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considérés. La couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins^[7].

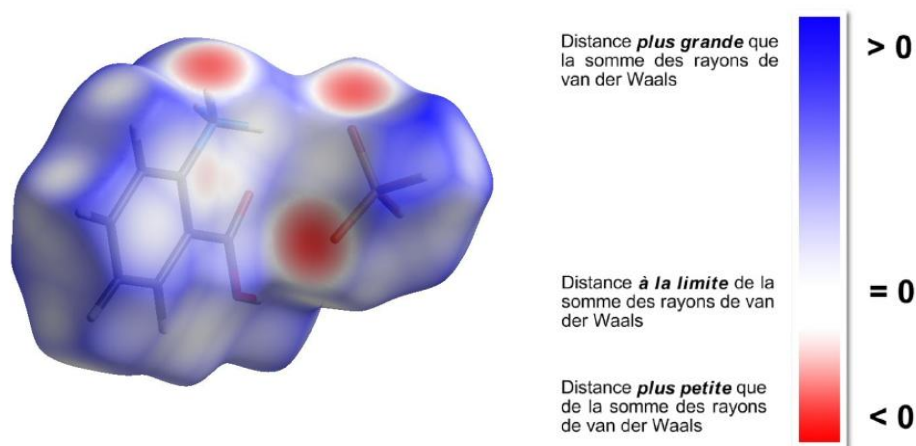


Figure 1 : Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du cristal (2-CAHP) et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface ^[8].

De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupe d'atomes) situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces atomes. La situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui est à la limite de la somme des rayons de van der Waals. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

II.3- Note sur les longueurs de liaisons C-H, N-H et O-H

Les longueurs des liaisons C-H, N-H et O-H obtenues à partir de structures élucidées par la diffraction des rayons-X, sont plus petites que les valeurs obtenues par diffraction des neutrons. Le logiciel "Crystal Explorer 7.5"^[1], employé pour générer *les surfaces d'Hirshfeld*, normalise les longueurs de liaisons C-H, N-H et O-H en tenant compte des grandeurs issues de la diffraction des neutrons. Ainsi, ce programme considère une valeur arbitraire de 1.083 Å pour n'importe quelle liaison C-H. Par diffraction des rayons-X, la longueur des liaisons C-H varie de 0.950 à 1.000 Å. Il s'agit là d'une différence importante de près de 14 %. Il en est de même pour les liaisons N-H et O-H, dont les longueurs ont les valeurs 1.009 et 0.983 Å ^[9]. Cette normalisation est motivée par le désir de générer des surfaces représentatives quel que soit la méthode employée pour déterminer les structures ^[10].

Cette façon de procéder fait ressortir des contacts impliquant des atomes d'hydrogène dont la distance séparant les atomes observés est plus grande que la somme des rayons de van der Waals de ces atomes. En conséquence, *les surfaces d'Hirshfeld* font apparaître des contacts rapprochés qui ne sont pas observés lorsque le traitement se fait avec un logiciel tel "Mercury 3.9" qui illustre les longueurs de liaisons C-H telles que mesurées par diffraction de rayons-X. Lorsque l'analyse *des surfaces d'Hirshfeld* fera apparaître des contacts qui ne sont pas observés en d'autres circonstances, nous définirons ceux-ci comme étant des contacts rapprochés limites.

III- Les empreintes 2D des surfaces de Hirshfeld

L'empreinte 2D *des surfaces d'Hirshfeld* constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire ^[11,12]. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples (d_i , d_e) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements.

Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions moléculaires dans le cristal. À chaque point de *la surface d'Hirshfeld* est associée une valeur de d_i et d_e . Un graphique à deux dimensions est obtenu en rapportant tous les points correspondant à une paire unique (d_i , d_e) (Figure 2).

La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique. Par défaut, les points sont de couleur bleue. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ceux-ci. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse.

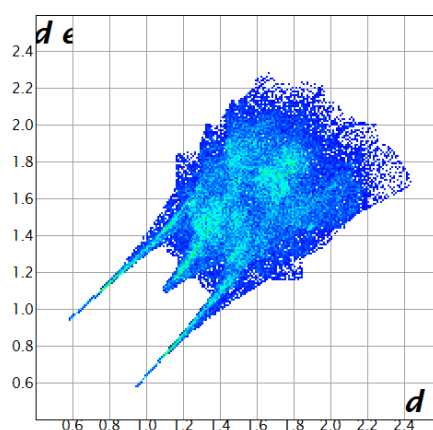


Figure 2 : Empreintes digitales des interactions intermoléculaires observées dans le composé (2-CAHP) ^[8].

Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Cela permet de mettre en évidence des interactions non covalentes de type C-..., π , halogène...halogène, C-halogène...H et empilement π ayant lieu dans les arrangements étudiés.

Lors de l'étude de ce type de graphique, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de d_i et d_e avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire (d_i , d_e), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point. Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués.

Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié. Ce critère est exprimé par l'équation (3) ^[7].

$$d_i + d_e \leq r_i^{vdW} + r_e^{vdW} \quad (3)$$

IV- Utilisation des surfaces d'Hirshfeld dans cette thèse

Le but principal du travail effectué dans la cadre de cette thèse a été d'étudier les interactions intermoléculaires dans les structures cristallographiques des composés hybrides à transfert de protons qui seront présentées dans les chapitres qui vont suivre. Nous procéderons à une comparaison entre une série des composés hybrides à base d'acide anthranilique, dont les composants sont susceptibles d'interagir ensemble via les liaisons hydrogène. Les pages qui vont suivre présenteront tous d'abord notre structure cristallographique 2-carboxyanilinium hypophosphite $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$ (2-CAHP), les surfaces d'Hirshfeld seront analysées afin d'identifier et caractériser les interactions intra- et intermoléculaires ainsi que les contacts ayant lieu dans ce cristal. De plus, une telle étude sera accomplie pour les composés hybrides comprenant uniquement des molécules d'acide anthranilique afin de pouvoir comparer les diverses surfaces obtenues.

Références

- [1] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, CrystalExplorer17. University of Western Australia, 2017.
- [2] Hirshfeld, F. L., *Theoretica Chimica Acta*, 44, 129-138, 1977.
- [3] Spackman, M. A.; Byrom, P. G., *Chemical Physics Letters*, 1997, 267, 215-220, 1997.
- [4] McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S., *Acta Cryst*, B60, 627-668, 2004.
- [5] Spackman, M. A.; Jayatilaka, D., *Cryst. Eng. Comm*, 11, 19-32, 2009.
- [6] McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A., *Chemical Communications*, 3814-3816, 2007.
- [7] Raymond.F, Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C60 et C70 avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés, Thèse de Philosophie Doctorat (Ph. D.) en chimie, Université de Montréal, 2010.
- [8] F. Allouche et al. *Journal of Molecular Structure* 1179 - 756e763, 2019.
- [9] Direm.A, Composés à transfert de protons : synthèse, structure et étude des différentes interactions interatomiques, Thèse de Doctorat en Chimie, Université Constantine, 2016.
- [10] McKinnon, J. J.; Spackman, M. A., Frequently Asked Questions, http://hirshfeldsurface.net/wiki/index.php/Frequently_Asked_Questions, 3 juillet 2009
- [11] Parkin, A.; Barr, G.; Dong, W.; Gilmore, C. J.; Jayatilaka, D.; McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Wilson, C. C., *Cryst. Eng. Comm.*, 9, 648-652, 2007.
- [12] Spackman, M. A.; McKinnon, J. J., *Cryst. Eng. Comm*, 4, 378-392, 2002.

Données cristallographiques : résolution structurale sur monocristal du composé présenté dans le manuscrit.

- ✓ Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.
- ✓ Numérotations des atomes, paramètres de position atomique et paramètres d'agitation thermique $U(eq)$.
- ✓ Angle de torsion.
- ✓ Longueurs de liaisons et angles de liaisons caractéristiques.
- ✓ Liaison Hydrogène.

Toutes les structures cristallines présentées dans le manuscrit ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données ont été collectées sur un diffractomètre de type κ -CCD Oxford-Xcalibur Sapphire2 équipé d'un tube avec anticathode au molybdène et un monochromateur de graphite (radiation $MoK\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Les structures ont été résolues par les méthodes directes grâce au programme SHELXS-97. Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres carrés en matrice complète avec le programme SHELXL-97. Les corrections d'absorption empiriques des données expérimentales ont été obtenues à partir des programmes WinGX.

Dans la mesure du possible, les atomes ont été affinés avec des paramètres d'agitations thermiques anisotropes. Les atomes d'hydrogène n'ayant pas été trouvés sur la carte différentielle de Fourier, nous avons introduit les contraintes pour les liaisons C-H et O-H distance, respectivement égales à $0,93 \text{ \AA}$ et $0,82 \text{ \AA}$.

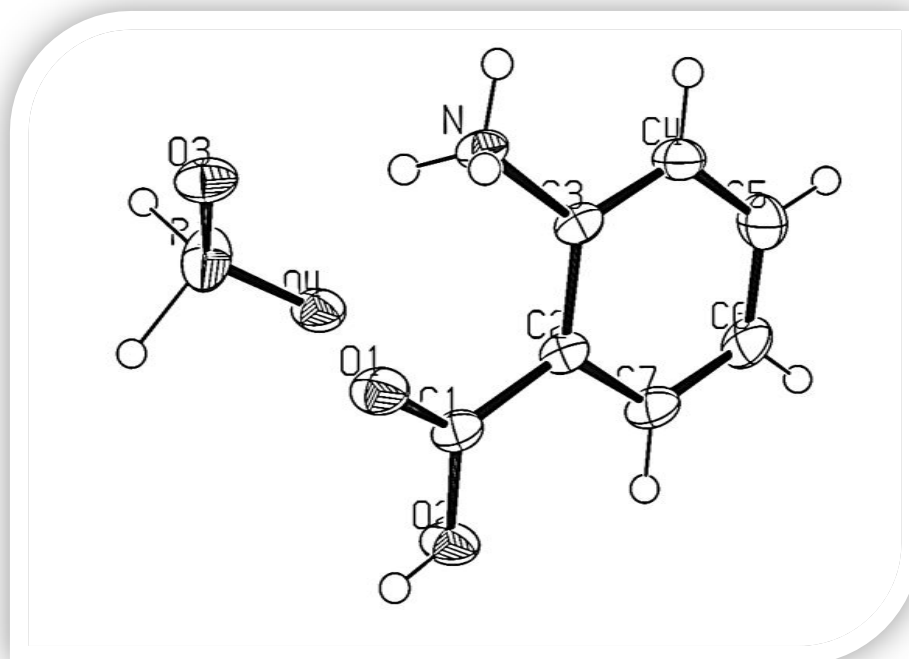
Résolution structurale du composé 2-carboxyanilinium hypophosphite.

Tableau B.1. Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le composé (2-CAHP).

Empirical formula	$C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$	
Formula weight	203.13 g/mol	
Temperature	293 (2) K	
Wavelength (MoK α)	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 4.812 (7) \text{ \AA}$	$\alpha = 106.21 (13)^\circ$
	$b = 9.528 (1) \text{ \AA}$	$\beta = 102.11 (12)^\circ$
	$c = 9.789 (14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.69 (13)^\circ$
Volume	420.143 \AA^3	
Z	2	
Density (calculated)	1.643 g cm^{-3}	
Absorption coefficient μ	0.308 mm^{-1}	
F(000)	228	
Crystal size	0.30 0.13 0.6 mm	
Theta range for data collection	2.75 to 32.7143°	
Index ranges	$-7 \leq h \leq 5, -14 \leq k \leq 14, -13 \leq l \leq 14$	
Reflections used	4546	
Independent reflections	2999	
Absorption correction type	integration	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2669/0/158	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.064	

Tableau B.2. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

$$(U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$$

Atome	x	y	z	U(eq)
P1	0.18558(19)	0.30951(7)	0.0417(2)	0.0417(2)
H1P	-0.036(9)	0.333(5)	-0.135(4)	0.088(13)
H2P	0.392(10)	0.355(5)	-0.111(5)	0.101(14)
O4	0.2433(4)	0.38987(18)	0.10168(18)	0.0352(4)
O3	0.1948(3)	0.14688(17)	-0.10255(18)	0.0309(4)
N1	0.3323(4)	0.02334(19)	0.15446(18)	0.0234(4)
H0A	0.4764	-0.0323	0.1395	0.035
H0B	0.3002	0.0744	0.0899	0.035
H0C	0.1765	-0.0334	0.1441	0.035
O1	0.7701(3)	0.17216(17)	0.11863(16)	0.0301(4)
H3	0.545(6)	0.395(3)	0.724(3)	0.035(8)
C1	0.7737(4)	0.2639(2)	0.2342(2)	0.0235(4)
O2	0.9299(4)	0.38756(17)	0.27798(18)	0.0326(4)
C2	0.6052(4)	0.2417(2)	0.3382(2)	0.0220(4)
C3	0.4036(4)	0.1235(2)	0.3011(2)	0.0212(4)
H4	0.126	0.021 (3)	0.37493	0.034 (7)
C4	0.2606(5)	0.1002(2)	0.4014(2)	0.0284(5)
H5	0.2231 (6)	0.1772(3)	0.6105 (3)	0.042 (7)
C5	0.3166(6)	0.1944(3)	0.5420(2)	0.0347(5)
H6	0.5447	0.3786	0.6731 (3)	0.039 (8)
C6	0.5109(5)	0.3133(3)	0.5798(2)	0.0322(5)
H7	0.7884(5)	0.4154 (4)	0.5069 (3)	0.0348
C7	0.6547(5)	0.3357(2)	0.4797(2)	0.0286(5)

Tableau B.3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P1	0.0752(6)	0.0177(3)	0.0284(3)	0.0034(2)	0.0078(3)	0.0027(3)
O4	0.0393(9)	0.0282(8)	0.0328(9)	-0.0030(7)	0.0127(7)	-0.0091(7)
O3	0.0277(8)	0.0201(7)	0.0392(9)	-0.0004(6)	0.0077(7)	-0.0001(6)
N1	0.0212(8)	0.0200(8)	0.0236(8)	-0.0011(6)	0.0037(7)	-0.0033(7)
O1	0.0309(8)	0.0258(8)	0.0281(8)	-0.0046(6)	0.0112(7)	-0.0050(7)
C1	0.0213(10)	0.0196(9)	0.0249(10)	0.0005(7)	0.0029(8)	--0.0002(8)
O2	0.0353(9)	0.0241(7)	0.0320(8)	-0.0053(6)	0.0125(7)	-0.0111(7)
C2	0.0190(9)	0.0197(9)	0.0235(9)	0.0006(7)	0.0040(8)	0.0026(8)
C3	0.0193(9)	0.0177(8)	0.0224(9)	0.0007(7)	0.0026(7)	0.0028(7)
C4	0.0266(11)	0.0257(10)	0.0301(11)	0.0040(9)	0.0060(9)	-0.0045(9)
C5	0.0388(13)	0.0393(13)	0.0274(11)	0.0077(10)	0.0141(10)	0.0018(11)
C6	0.0358(12)	0.0327(11)	0.0206(10)	-0.0034(8)	0.0051(9)	0.0010(10)
C7	0.0271(11)	0.0232(10)	0.0272(10)	-0.0036(8)	0.0025(8)	-0.0038(9)

Tableau B.4. Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé (2CAHP).

P1 – O4	1.4731(17)	C2 – C3	1.393(3)
P1 – O3	1.4924(16)	C2 – C7	1.393 (3)
P1 – HP1	1.25(4)	C2 – C1	1.484(3)
P1 – HP2	1.35(5)	C4 – C3	1.374(3)
O2 – C1	1.303(3)	C4 – C5	1.386(3)
O2 – H2	0.82	C4 – H4	0.93
O1 – C1	1.218(2)	C5 – C6	1.375(4)
N – C3	1.452(2)	C5 – H5	0.93
N – H0A	0.89	C7 – C6	1.372(3)
N – H0B	0.89	C7 – H7	0.93
N – H0C	0.89	C6 – H6	0.93

Tableau B.5. Angles de liaison (°) autour du composé (2CAHP).

O4 – P1–O3	120.34(11)	C3 – C4 – H4	119.9
O4 – P1–HP1	117.9(18)	C5 – C4 – H4	119.9
O3 – P1 –HP1	104.1(19)	O1 – C1 – O2	123.0(2)
O4 – P1– H2P	107.5(19)	O1 – C1 – O2	122.41(19)
O3 – P1– H2P	102.3(18)	O2 – C1 – C2	114.61(17)
HP1– P1–H2P	102(3)	C4– C3 – C2	120.89(18)
C1– O2– H2	109.5	C4– C3 – N	117.91(18)
C3 –N– H0A	109.5	C2– C3 – N	121.18(18)
C3 – N– H0B	109.5	C6–C5 – C4	119.8(2)
H0A– N– H0B	109.5	C6– C5– H5	120.1
C3 – N– H0C	109.5	C4– C5– H5	120.1
H0A– N –H0C	109.5	C6– C7– C2	121.5(2)
H0B – N –H0C	109.5	C6 –C7– H7	119.2
C3 – C2– C7	117.7(2)	C2 –C7– H7	119.2
C3 – C2– C1	121.68(17)	C7– C6 – C5	119.9(2)
C7– C2– C1	120.51(19)	C7 – C6 – H6	120.1
C3 –C4– C5	120.2(2)	C5 – C6 –H6	120.1

Tableau B.6. Angles de torsion ($^{\circ}$) au sein du composé (2-CAHP).

Angles dièdres ($^{\circ}$)	Valeur
C3 — C2 — C1 — O1	-8.9(3)
C7 — C2 — C1 — O1	167.9(2)
C3 — C2 — C1 — O2	172.61(19)
C7 — C2 — C1 — O2	-10.6(3)
C5 — C4 — C3 — C2	-0.3 (3)
C5 — C4 — C3 — N	-178.65(19)
C7 — C2 — C3 — C4	-0.5(3)
C1 — C2 — C3 — C4	176.41(19)
C7 — C2 — C3 — N	177.85(17)
C1 — C2 — C3 — N	-5.3(3)
C3 — C4 — C5 — C6	1.5(4)
C3 — C2 — C7 — C6	0.0(3)
C1 — C2 — C7 — C6	-176.9(2)
C2 — C7 — C6 — C5	1.2(3)
C4 — C5 — C6 — C7	-2.0(4)

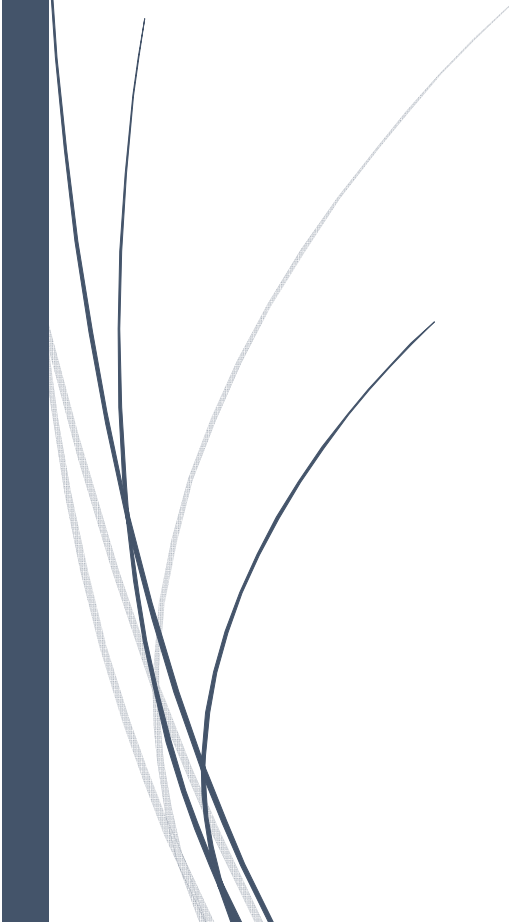
Tableau B.7. Les liaisons hydrogène du composé (2-CAHP).

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A ($^{\circ}$)
O2-H2...O4i	0.82	1.704	2.523	177.42
N-H0A ... O3ii	0.89	1.971	2.860	176.71
N-H0B...O3	0.89	2.149	3.021	166.32
N-H0C...O3iii	0.89	1.983	2.867	172.58

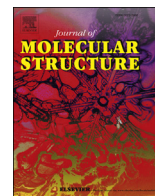
Symétries codes : (i): x1, y, z; (ii): x1, -y, -z; (iii): x, -y, -z.



PUBLICATION



*Etude « théorique et expérimentale » d'un
nouveau composé hybride riche en liaisons
Hydrogène : 2-carboxyanilinium
hypophosphite*



Theoretical and experimental study of new hybrid compound rich in hydrogen bonding: 2-carboxyanilinium hypophosphite

F. Allouche ^{a, b}, W. Selmi ^{c, *}, M.F. Zid ^c, T. Benlecheb ^a

^a Laboratory of Sensors, Instrumentations and Process (LCIP) University of Abbes Laghrour, 40000 Khenchela, Algeria

^b University Mantouri Constantine 25000, Algeria

^c University of Tunis El Manar, Faculty of Sciences, Laboratory of Materials Crystal Chemistry and Applied Thermodynamics, El Manar II, 2092, Tunis, Tunisia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 July 2018

Received in revised form

14 November 2018

Accepted 22 November 2018

Available online 23 November 2018

Keywords:

Organic–inorganic hybrid material

Hydrogen bonds

Anthranilic acid

Crystal structure

DFT

ABSTRACT

A novel organic-inorganic hybrid material 2-carboxyanilinium hypophosphite was synthesized by slow evaporation. The crystal structure was determined by X-ray at room temperature in the centrosymmetric triclinic space group P-1 with the following parameters: $a = 4.812$ (7), $b = 9.527$ (16), $c = 9.789$ (14), $\alpha = 106.21$ (13), $\beta = 102.11$ (12), $\gamma = 90.69$ (13), and $Z = 2$. The X-ray crystal structure of the title compound ($C_7H_8NO_2^+$, $H_2PO_2^-$) show extensive stacking interactions, the anions and cations were associated via hydrogen bonding giving a one-dimensional network structure. In the former crystal, the cations, anions molecules are linked into layers by two types of hydrogen bonds: $N-H\cdots O$ and $O-H\cdots O$. The optimized geometric parameters, normal mode frequencies and corresponding vibrational assignments of the present compound were theoretically examined by the DFT/B3LYP method with the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets. The FT-Raman and FT-IR spectra of the compound were determined and compared to the theoretical spectra. The results revealed that the deviation of the theoretical wavenumbers from the experimental values was very small.

© 2018 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Hybrid materials have received attention in recent research because of their ability to combine specific properties of organic-inorganic frameworks including the formation of weak interactions [1]. In fact, regarding the nature (molecular, ionic, hydrogen bonding, etc ...) of organic and inorganic components, many combinations may be achieved to elaborate interesting materials with special properties in several areas fields of new materials science [2,3], such as nonlinear optical (NLO) [4,5] ion-exchange, adsorption, molecular recognition, catalysis, magnetism [6–8] luminescence, photography and drug delivery, etc [9,10]. These materials have recently attracted further interest due to their attractive potential for application as insulators in the electronics industry. They offer promising opportunities for the development of efficient conductors, ferroelectrics, and semiconductors in a wide range of electronic applications [11,12]. So, it is very helpful to search simple molecules to understand the configuration and the function of hybrid materials.

* Corresponding author.

E-mail address: selmiwafa88@gmail.com (W. Selmi).

Short hydrogen bonds play an important role in the function of several biological systems [13–15], and may also be found in compounds such as *p*-carboxyphenylammonium dihydrogenmonophosphate monohydrate, *m*-carboxyphenylammonium perchlorate [16], *p*-carboxyanilinium dihydrogen phosphate [17], *o*-carboxyanilinium dihydrogen phosphite [18].

Crystallographic investigations of anthranilic acid date back at least to 1877, when Haushofer [19] published a description of the orthorhombic modification generally known today as polymorph I. Anthranilic acid (2-aminobenzoic acid) is an important organic compound constituent of lenticular pigments present in the eye lenses of human and certain diurnally active animals [20]. This compound is also the biochemical precursor of the anion acids tryptophan, phenyl-alanine, and tyrosine and is present as part of the core structure of certain alkaloids and synthetic drugs, anti-inflammatory and antagonistic actions on antidepressants are well known. Genotoxicity, chemical carcinogenic activity, and mutagenic response of human cells versus *o*-aminobenzoic acid have been evaluated. The structure-activity relationships of the anthranilic acid molecule with respect to potential genetic actions have been studied [21].

In order to investigate the influence of hydrogen bonds on the structural features, we have synthesized a new compound. The main purpose of the present study is to examine the hydrogen bonding engineered in our systematic investigation of hybrid materials with regard to the development of useful organic-inorganic hybrid materials, including phosphoric acid. This study reports the synthesis and structural characterization of the $(C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-)$ compound by X-ray diffraction. The experimental vibrational spectral properties of the compound (FT-IR and Raman) were determined and compared with the theoretical vibrational frequencies calculated by DFT/B3LYP methods using the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets.

2. Experimental

2.1. Crystal chemistry

Crystals of 2-carboxyanilinium hypophosphite were prepared by slow evaporation of a mixed solution of 2-aminobenzoic acid and hypophosphorous acid H_3PO_2 in a 1:1 stoichiometric ratio at room temperature. After several days, colorless, transparent, and lamellar monocrystals started to be formed in the solution.

2.2. X-ray data collection

A single crystal with dimensions of $0.3 \times 0.13 \times 0.06 \text{ mm}^3$ was picked after examination under a polarizing microscope for the crystallographic measurements. Data were collected on an Oxford Xcalibur Sapphire 2 area diffractometer, equipped with graphite monochromatic $Mo K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. The structure was solved by Direct method using SHELXS-97 and refined against F^2 on all data by full-matrix least-squares methods using SHELXL [22]. The anisotropic refinement was applied for all non-hydrogen atoms. The hydrogen atoms of the aromatic ligand bonded to carbon and oxygen were inserted at calculated positions with C–H and O–H bond lengths constrained to 0.93 Å and 0.82 Å respectively. The H-atom of the hypophosphite was localized in difference Fourier maps and was refined with a P–H distance of 1.39 Å.

The crystal data, collected reflections and parameters of the final refinement are reported in Table 1. Software packages were used to prepare molecular graphics and materials using Diamond 3 [23] and Mercury [24].

2.3. IR and Raman measurements

The IR absorption spectrum was measured from 400 to 4000 cm^{-1} , by a Fourier transform spectrograph (Bruker Equinox 55) using the KBr pellet technique. The resolution was approximately 2.5 cm^{-1} . The Raman spectrum was measured in back scattering geometry in the $4000\text{--}80 \text{ cm}^{-1}$ range using a HORIBA JOBIN YVON spectrometer. The HeNe laser was used as an excitation source: excitation wavelength was 514 nm.

2.4. Computational details

DFT computations of the title compound are carried out with Gaussian09 software package [25] with the Becke's three parameter hybrid exchange functional with Lee–Yang–Parr correlation functional (B3LYP) [26]. The basis sets 6-31G (d,p), 6-311G (d,p) [27] augmented by 'd' polarization functions for heavy atoms and by 'p' polarization functions for hydrogen atoms. Diffuse functions for both hydrogen and heavy atoms were used to predict the molecular structure and vibrational wave numbers. Full geometry optimizations were carried out without symmetry constraints. The absence of imaginary wave numbers on the calculated vibrational spectrum

Table 1
Crystallographic data for $(C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-)$.

Crystal data	
Chemical formula	$C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$
Formula weight (g/mol)	203.13
T (K)	293 (2)
Crystal size (mm)	0.30 0.13 0.06
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a (Å)	4.812 (7)
b (Å)	9.528 (1)
c (Å)	9.789 (14)
α (°)	106.21 (13)
β (°)	102.11 (12)
γ (°)	90.69 (13)
Z	2
V (Å³)	420.143
D (g cm⁻³)	1.643
Absorption coefficient μ (mm⁻¹)	0.308
F (000)	228
Data collection	
Diffractometer	Oxford Diffraction Kappa CCD
λ (MoKα)/Å	0.71073
No. Of reflections measured	4546
No. Of independent reflections	2999
Observed refl. ($I > 2\sigma(I)$)	1907
Rint	0.030
Final R1 values ($I > 2\sigma(I)$)	0.064
Final wR(F2) values ($I > 2\sigma(I)$)	0.1666
Goof = S	1.051
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å⁻³)	0.533, -0.522

confirms that our deduced structure corresponds to minimum energy. The assignments of the calculated wave numbers were added by the animation option of GaussView program [28], which gives a visual presentation of the vibrational Modes. To describe the character of each mode of vibrations numerically.

Raman intensities (I_i) can be calculated from Raman activities (S_i) obtained from Gaussian 09 program by the following equation derived from the intensity theory of Raman Scattering.

$$I_i = \frac{f(\nu_0 - \nu_i)^4 S_i}{\nu_i [1 - \exp(-hc\nu_i/k_b T)]}$$

where ν_0 is the excitation frequency in cm^{-1} , ν_i is the vibrational wavenumber, h , c and k_b are fundamental constants and f is the suitably chosen common normalization factor for all the peak intensities [29,30].

3. Results and discussion

3.1. Structure description

The 2-carboxyanilinium hypophosphite crystallizes in the triclinic system with the centrosymmetric P-1 space group. The lattice constants are $a = 4.812 (7) \text{ \AA}$, $b = 9.527 (16) \text{ \AA}$, $c = 9.789 (14) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.21 (13)^\circ$, $\beta = 102.11 (12)^\circ$, $\gamma = 90.69 (13)^\circ$, $V = 420.14 \text{ \AA}^3$. Elementary unit cell contains two formal molecules. The asymmetric unit is comprised by one 2-carboxyanilinium cation ($HOOC-C_6H_4-NH_3^+$) and one hypophosphite anion ($H_2PO_2^-$). Atoms numbering scheme for 2-carboxyanilinium hypophosphite complex is presented in Fig. 1.

The comparison between observed and calculated bond lengths and bond angles for the title compound are presented in Tables 2 and 3 respectively.

As shown, the distance between carbon atoms of 2-carboxyanilinium cation correspond to sp^2 hybridisation and all bond lengths and angles of the organic cation are with the average

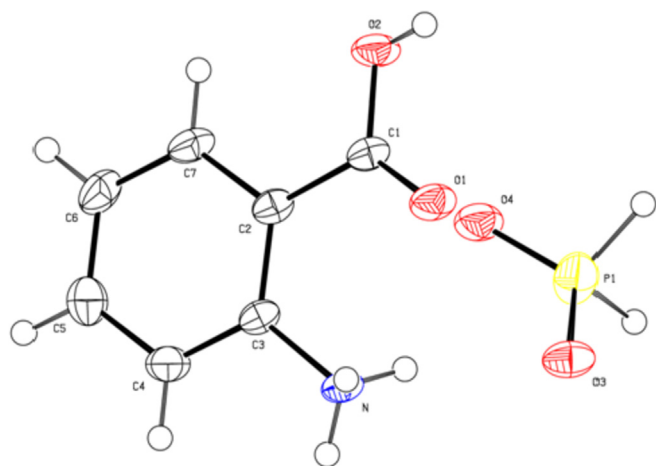


Fig. 1. ORTEP of the 2-carboxyanilinium hypophosphite ellipsoid is drawn at a 50% probability level.

of 1.382 Å and 120°. The distance of C–O and C=O of carboxylic acid group differ by 0.085 Å. The C–N bond length is equal to 1.452 (2) Å which confirm that protonation of the cation has occurred in the ammonium groups, while the angles in amino group indicate

the sp^3 hybridisation of nitrogen atom.

The $H_2PO_2^-$ anion has the shape of a slightly distorted tetrahedron, with an O–P–O angle equal of 120.34 [11]° and an P–O 0.019 Å difference in bond lengths. This difference can be explained by the repulsions between P–O and oxygen atom of 2-carboxyanilinium. In Table 4 the bond lengths of the hypophosphite ion observed in its different salts are presented. It can be clearly observed that the P–O bond lengths are found in the range of 1.473–1.52 and the values obtained in the present study are the shortest ones, which confirm the formation of hydrogen bond between the hypophosphite ion and the 2-carboxyanilinium cation (see Table 5).

All bond lengths and angles of $(H_2PO_2^-)$ tetrahedra and 2-carboxyanilinium cation are in good agreement with those presented in literature [31].

The perspective view (Fig. 2) shows that the packing is formed by layers of organic cations and inorganic anions stacked along the a axis with a spacing of 4.260 (3) Å, which indicate that there are no stacking types of interactions in the presented system.

The hydrogen bonds between organic cations and inorganic anions form layers parallel to (100) along c axis which allows the stabilization of the structure. Hydrogen bonds can be observed by the projection of the structure in the (bc) and (ab) plans (Fig. 3).

O3 bond with three H atoms of the ammonium group was observed allowing the formation of N–H...O hydrogen-bonding

Table 2
Optimized geometrical parameters of 2-carboxyanilinium on B3LYP/6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) levels along with experimental.

Bond lengths	Value (Å)			Bond angles	Value (°)		
	Exp	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)		Exp	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
C1–C2	1.484 (3)	1.474 (1)	1.474 (5)	C3–C2–C7	111.70 (2)	119.3 (1)	119.3 (1)
C2–C3	1.393 (3)	1.402 (1)	1.416 (8)	C3–C2–C1	121.68 (2)	120.6 (1)	120.4 (9)
C3–C4	1.374 (3)	1.408 (5)	1.405 (8)	C7–C2–C1	120.51 (2)	120.1 (8)	120.1 (7)
C4–C5	1.386 (3)	1.388 (7)	1.384 (6)	C3–C4–C5	120.2 (2)	120.7 (9)	120.7 (9)
C5–C6	1.375 (4)	1.402 (7)	1.398 (8)	O1–C1–O2	123.0 (2)	120.3 (5)	120.5 (4)
C6–C7	1.372 (3)	1.387 (3)	1.383 (2)	O1–C1–C2	122.41 (2)	125.7 (8)	125.8 (5)
C7–C2	1.393 (3)	1.410 (6)	1.406 (6)	O2–C1–C2	114.61 (2)	113.8 (7)	113.6 (1)
C3–N	1.452 (2)	1.399 (8)	1.397 (1)	C4–C3–C2	120.89 (2)	118.7 (4)	118.6 (7)
C1–O1	1.218 (2)	1.227 (1)	1.218 (5)	C4–C3–N	117.91 (2)	118.7 (7)	118.8 (3)
C1–O2	1.303 (3)	1.356 (9)	1.353 (7)	C2–C3–N	121.18 (2)	122.4 (1)	122.4 (3)
				C6–C5–C4	119.8 (2)	120.7 (3)	120.7 (7)
				C6–C7–C2	121.5 (2)	121.2 (9)	121.3 (3)
				C7–C6–C5	119.9 (2)	119.1 (3)	119.1 (1)

Table 3
Optimized geometrical parameters of hypophosphite anion on B3LYP/6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) levels along with experimental.

Bond lengths	Value (Å)			Bond angles	Value (°)		
	Exp	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)		Exp	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
P1–O4	1.473 (2)	1.607 (8)	1.601 (4)	O4–P1–O3	120.3 (2)	116.2 (3)	116.2 (4)
P1–O3	1.492 (2)	1.500 (2)	1.492 (2)	O4–P1–HP1	117.9 (2)	102.4 (1)	104.1 (1)
P1–H1P	1.25 (4)	1.411 (4)	1.413 (2)	O3–P1–HP1	104.1 (2)	115.1 (1)	115.3 (3)
P1–H2P	1.35 (5)	1.412 (9)	1.415 (1)	O4–P1–H2P	107.5 (2)	103.6 (5)	102.1 (1)
				O3–P1–H2P	102.3 (2)	114.1	114.1 (4)
				HP1–P1–H2P	102 (3)	103.6 (5)	103.2 (9)

Table 4
Comparison of the geometrical parameters of the hypophosphite ion found in its various salts.

	Present study $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-$	Natalia & Kuratieva 2005 $Pb(H_2PO_2)_2$	Takao & Yichi 1969 $CaNa(H_2PO_2)_3$
P–O (3)	1.473 (2)	1.474 (13)	1.485 (8)
P–O (4)	1.492 (2)	1.531 (12)	1.487 (11)
P–H (1 P)	1.25 (4)	1.28 (7)	–
P–H (2 P)	1.35 (5)	1.30 (7)	–
O–P–O	120.34 (11)	118.1 (5)	118.6 (6)
H–P–H	102.3 (18)	–	–

Table 5
Hydrogen bonding distances (Å) and angles (°).

D–H ... A	d (D–H)	d (H ... A)	d (D ... A)	<DHA
O2–H2...O4i	0.82	1.704	2.523	177.42
N–H0A ... O3ii	0.89	1.971	2.860	176.71
N–H0B...O3	0.89	2.149	3.021	166.32
N–H0C...O3iii	0.89	1.983	2.867	172.58

Symmetry codes: (i): x+1, y, z; (ii): x+1, -y, -z; (iii): x, -y, -z.

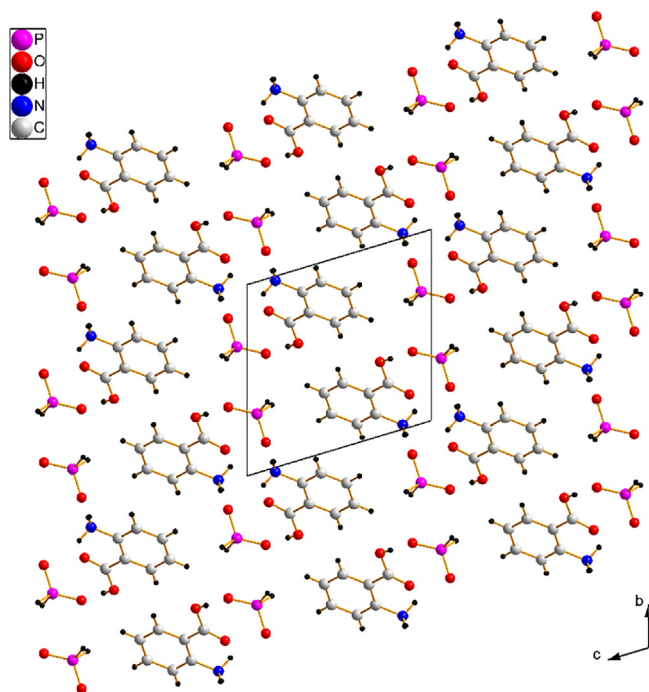


Fig. 2. Packing of the 2-carboxyanilinium hypophosphite viewed along the *a* axis showing the alternative layers of organic cations and inorganic anions.

interactions with distances equal to 1.982 (2), 2.149(2) and 1.971 (1) Å respectively forming graphs set motifs of types $R_4^2(8)$ and $R_4^4(20)$ (Fig. 4). Another hydrogen bond O–H...O distance is equal to 1.704 (1) via O4 of the carboxylic group of the organic cation and the O2

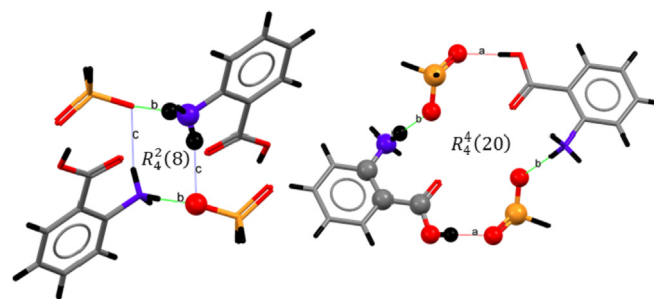


Fig. 4. Fragments of the title compound showing hydrogen bonding interactions.

of the hypophosphite anion. The two oxygen atoms in the hypophosphite anion played a double role as acceptor and donor.

3.2. Geometrical parameters

Density Functional Theory (DFT) calculations were carried out to generate a theoretical interpretation of the structural and vibrational properties of the title compound. The optimized geometry of the title compound model is presented in Fig. 5.

The values of the selected bond lengths and bond angles were compared to their calculated counterparts, and the results are summarized in (Tables 2 and 3). The comparison between obtained and calculated geometrical parameters indicate that optimized bond lengths and angle values are slightly different for 2-carboxyanilinium. While for hypophosphite anion, one can note a large difference between experimental and calculated bond lengths. The bond length of P1–O4 (1.473 Å) is lower than that of P1–O3 (1.492 Å), although for DFT the bond lengths range from 1.607 to 1.492 Å. A remarkable difference between the bond length of P1–O4 experimental and calculated by the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets can be observed. This difference can be justified by the presence of the hydrogen bond interaction. The crystal structure does exhibit intramolecular interactions, as it can be seen the strong N–H...O intramolecular hydrogen bonding. It can be noted that the intramolecular hydrogen bonds (N–H...O) were formed between the proton donating ammonium group (–NH₃) of 2-carboxyanilinium and the accepting hypophosphite oxygen atom (–O–). When the calculations were performed in “gas phase”, the proton get closer to the oxygen of the hypophosphite than from

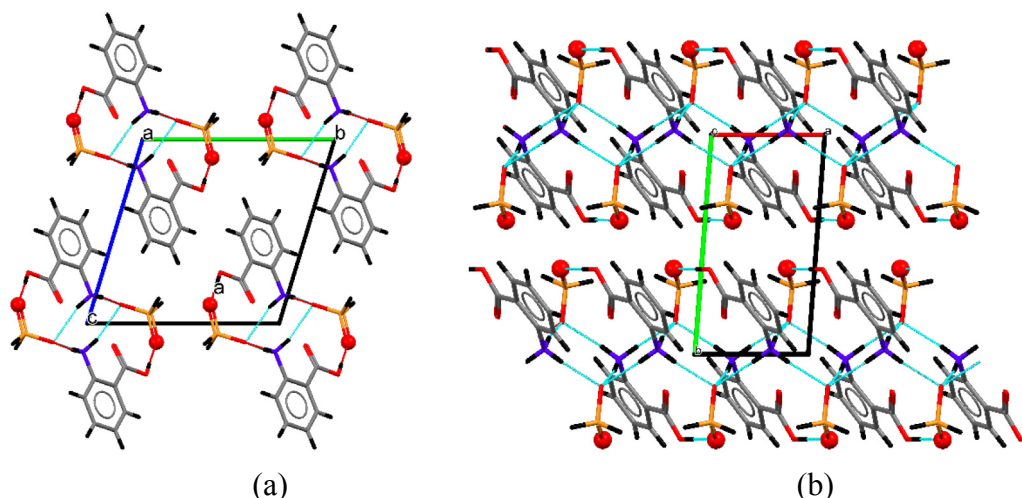


Fig. 3. Fragments of the molecular structure of the title compound showing hydrogen bonding interactions (a) along an axis and (b) in the (ab) plan.

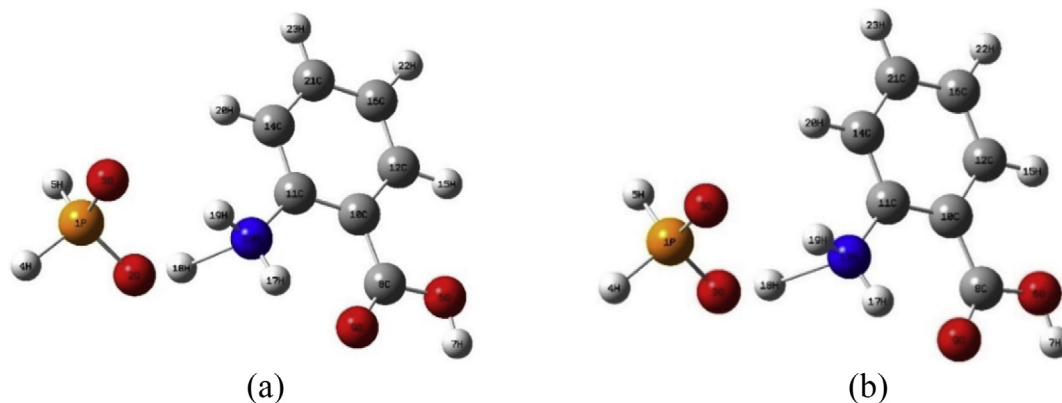


Fig. 5. The optimized geometry of the title compound for the B3LYP/6-31G (d,p) (a) and B3LYP/6-311G (d,p) (b) basis sets.

ammonium, due to the overwhelming dominance of electrostatic forces for this reason we found a difference in bond length of P1–O4.

The DFT calculations indicate the present of strong intra-molecular interactions (N–H···O) formed between the 2-carboxyanilinium and hypophosphite.

3.3. Frontier molecular orbital and energy

Molecular orbital and their optical properties, can reflect the biological activity and the kinetic stability of the title compound [32]. High chemical reactivity and low kinetic stability are associated with a molecule having a small frontier HOMO-LUMO energy gap [33]. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest occupied molecular orbital (LUMO) orbitals of the title compound are displayed in Fig. 6. From this plot it is clear that LUMO is localized over the entire 2-carboxyanilinium cation except the hypophosphite anion while the HOMO is localized in small part in the hypophosphite anion. This observation indicate that there is a charge transfer process in the compound. The HOMO and LUMO energy calculated for the basis sets 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) are equal to -1.607 , -6.381 and -1.833 , -6.528 respectively. The band gap energy for the title compound are found to be 4.77 and 4.69 eV. This finding suggest that the title compound is kinetically highly stable.

3.4. Molecular electrostatic potential map

The molecular electrostatic potential [34] (MEP) reflect the electrostatic potential regions of the molecule displaying the molecular size and shape as well as positive, negative and neutral electrostatic potential using simple color coding. The blue and red colors indicate the positive and negative potentials, respectively. The MEP is used to determine the electrophilic and nucleophilic attacks during the reactions as well as hydrogen bonding interactions [35]. The MEP map of compound is shown in Fig. 7. The negative electrostatic potential is usually associated to the lone pair of electronegative atoms. The MEP map indicate clearly that the negative region is localized over the hypophosphite anion and the maximum positive region is localized in the 2-carboxyanilinium.

3.5. Mulliken atomic charges

The distribution of Mulliken atomic charges [36] of the 2-carboxyanilinium hypophosphite obtained by the different basis sets are tabulated in Table 6 and the comparison of different basis sets are represented in graphical form in Fig. 8. Our interest here is the comparison of different basis sets, in order to describe the electron distribution of our compound and to assess the effect of the basis sets choice on the calculated charge. By applying the B3LYP/6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets, a change in the charge distribution

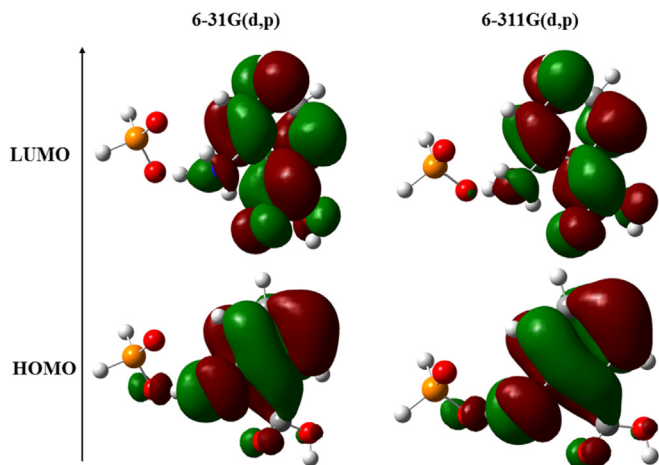


Fig. 6. Frontier molecular orbitals of the title compound for the B3LYP/6-31G (d,p) and B3LYP/6-311G (d,p) basis sets.

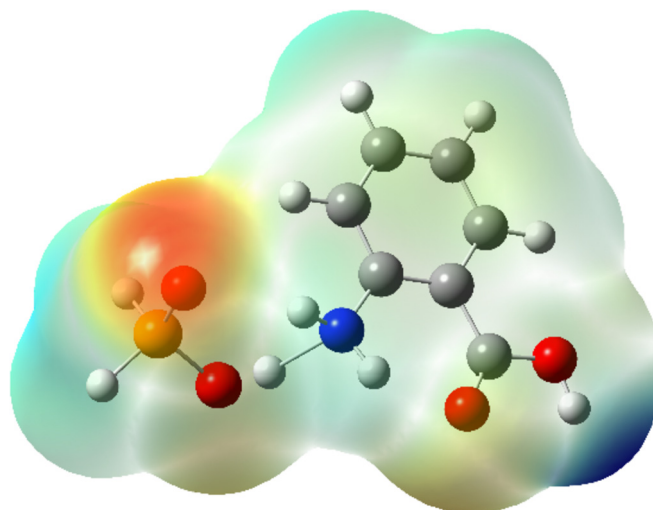


Fig. 7. Molecular electrostatic surface of the 2-carboxyanilinium hypophosphite.

Table 6
Mulliken charges of the 2-carboxyanilinium hypophosphite for 6-31G (d,p), and 6-311G (d,p) basis sets.

Atoms	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	Atoms	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
P1	0.97	1.10	C4	-0.02	-0.73
O3	-0.56	-0.67	N	-0.56	-0.87
O4	-0.63	-0.74	C5	-0.07	0.49
H1P	-0.05	-0.04	H4	0.10	0.15
H2P	-0.07	-0.05	C6	-0.09	-0.02
O1	-0.33	-0.47	H0A	0.25	0.36
H1	0.25	0.38	H0B	0.32	0.47
C1	0.47	0.81	H0C	0.25	0.37
O2	-0.38	-0.50	H5	0.13	0.15
C2	-0.20	0.82	C7	-0.08	-0.51
C3	0.13	-0.75	H6	0.09	0.13
H7	0.10	0.13			

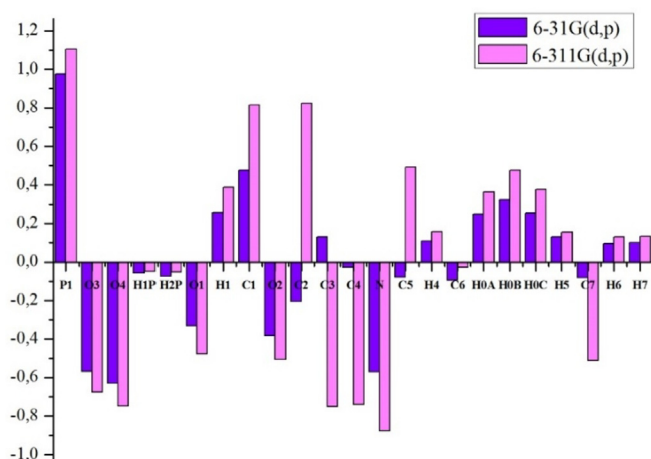


Fig. 8. Graphical form of Mulliken charges of the 2-carboxyanilinium hypophosphite for the B3LYP/6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets.

can be noted. In fact, each atom in the title compound takes partial charge corresponding to its electronegativity. The low electronegativity atoms hold partial positive charges and the atoms with the high electronegativities hold partial negative charges [37]. However, the results can be better observed when they are presented in graphical form (Fig. 8). Distribution of the charges in this compound is also influenced by the carboxylic group. Based on the calculated charge distribution obtained by various ways, it is found that atom C1 is positively charged because this atom is attached to the oxygen atoms, while the C2, C3 and C5 carbon atoms have different charge as a function of sets chosen.

3.6. Vibrational assignments

The comparison of theoretical IR and Raman spectra with experimental FT-IR and FT-Raman spectra are illustrated in Figs. 9 and 10. The vibrational assignments of all the fundamental modes of the 2-carboxyanilinium hypophosphite along with the theoretical IR and Raman intensities as well as the descriptions of the normal modes characterized by PED are reported in Table 7. This compound consists of 23 atoms, which undergo 63 normal modes of vibrations. Since the 2-carboxyanilinium hypophosphite belongs to C_i symmetry group, all these vibrations are also active in Raman spectroscopy.

The carboxylic group is characterized by the OH stretch, C=O stretch, OH out-of-plane deformation and by the C–O stretch and OH in-plane deformation [38,39]. The O–H stretching vibrations

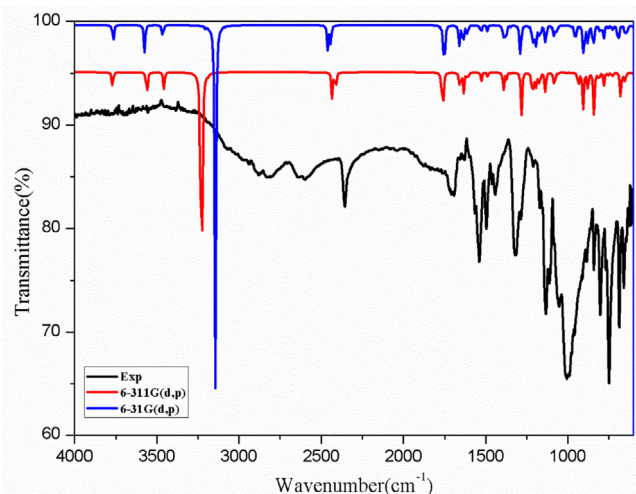


Fig. 9. The experimental and calculated IR spectra for the 2-carboxyanilinium hypophosphite by the B3LYP/6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets.

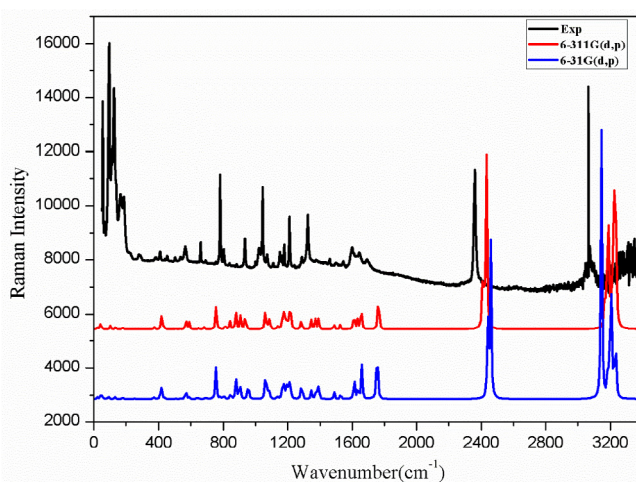


Fig. 10. The experimental and calculated Raman spectra for the 2-carboxyanilinium hypophosphite by the B3LYP/6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets.

are extremely sensitive to hydrogen bonding. The carboxylic group absorbs strongly in the region of 3500–3000 cm^{-1} , whereas the existence of intermolecular hydrogen bond formation can decrease the O–H stretching frequency in the range of 3400–2600 cm^{-1} . In our present study, the broad band at 3200–2800 cm^{-1} in FT-IR spectrum is assigned to O–H stretching vibration [40] while the computed scaled wavenumber of this mode with the basis sets 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) are observed at 3445 and 3441 cm^{-1} respectively. The P–O...H–O and P–O...H–N stretching mode are calculated at 2630, 2504, 2628 and 2500 for the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets respectively. The O–H stretching of the 2-carboxyanilinium cation is observed at 3061 cm^{-1} in Raman and at 3143 and 3226 cm^{-1} for 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets respectively. As expected, the OH in-plane deformation [41] is observed in the range of 1400–1200 cm^{-1} . In the IR experimental and in theoretical spectra we observed this mode at 1442 and 1429 cm^{-1} for both basis sets.

The C=O stretching vibration [42] give rise to a band in the region of 1600–1800 cm^{-1} . In the present case the carboxylic stretching modes are observed at 1704 and at 1686 cm^{-1} for the IR and Raman spectra. The corresponding theoretical values

Table 7
Calculated wavenumbers (scaled), IR, Raman bands and assignments of the 2-carboxyanilinium hypophosphite.

Experimental (cm ⁻¹)		B3LYP/6-31G (d,p) (cm ⁻¹)		B3LYP/6-311G (d,p) (cm ⁻¹)		Assignments
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3200–2800	3061	3445	3143	3441	3226	νO–H
2693	2361	2630	2462	2628	2435	νP–O...H–O
2596	–	2504	2444	2500	2407	νP–O...H–N
1442	1323	1429	1341	1429	1336	δO–H
1704	1686	1811	1759	1808	1752	νC = O
–	–	3195	3144	3183	3061	νC–H
1335	1317	1363	1385	1340	1375	δC–H in plane
1219	1213	1337	1320	1333	1360	
1276	1180	1320	1283	1230	1282	
1000	1035	1045	949	1043	930	δC–H out plane
883	930	1043	894	606	900	
847	777	719	875	–	869	νC–C
1540	1638	1655	1663	1650	1661	
1494	1594	1608	1615	1429	1636	
1442	1544	1442	1603	1379	1612	
1319	1458	1363	–	–	–	
1116	1207	1135	1286	1136	1280	
997	1182	1085	1213	1059	1213	
–	1163	953	1163	934	1170	
–	1145	–	–	–	–	
–	3080	3366	3147	3361	3195	
1544	1594	1655	1661	1650	1663	δN–H
2357	2361	2459	2465	2430	2434	
–	–	2441	2434	2410	2403	νP–H
1168	1072	1171	1078	1170	1077	
–	1041	1070	1053	1080	1066	
1045	1022	1289	955	1289	920	νP–O
1006	930	947	912	958	906	
–	796	–	875	–	881	–

are, 1811, 1808 (IR) and 1759, 1752 cm⁻¹ (Raman) for the basis sets 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) respectively.

For the title compound, the C–H calculated stretching vibrations are noted at 3195 and 3183 cm⁻¹ in IR and at 3144 and 3186 cm⁻¹ in Raman. The C–H stretching vibration in the FT-Raman spectrum is observed at 3061 cm⁻¹ which is in good agreement with the literature [43]. The observed C–H in-plane bending vibrations are located at 1335, 1319 and 1276 cm⁻¹ in FT-IR and 1317, 1213 and 1180 cm⁻¹ in FT-Raman spectra. The calculated C–H in-plane bending vibrations in IR are observed at 1363, 1337, 1320 and 1208 for the 6-31G (d,p) basis set and at 1340, 1333 and 1230 cm⁻¹ for the 6-311G (d,p) basis set. The experimental ring C–H out-plane bending vibrations [44] are observed at 1000, 883 and 847 cm⁻¹ for IR spectrum and at 1035, 930 and 777 cm⁻¹ for Raman spectrum.

The C–C ring stretching in the IR bands identified at 1540, 1494, 1442 and 1319 cm⁻¹ can be assigned to C–C stretching vibrations and the pics at 1594, 1544 and 1458 cm⁻¹ in FT-Raman spectrum are attributed to the C–C stretching mode. The calculated C–C bending vibrations in FT-Raman spectra are located at 1655, 1608, 1442 and 1363 cm⁻¹ for the basis set 6-31G (d,p) and at 1650, 1429 and 1379 cm⁻¹ for 6-311G (d,p). The computed spectral data matched well with the reported values [45–47].

In the IR and Raman spectra, the NH₃ stretching modes [48] appear between 3550 and 2880 cm⁻¹. The corresponding calculated values of the stretching modes of NH₃ for the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) are predicted at 3366 and 3361 cm⁻¹. Moreover, the NH₃ deformation [49] is identified in the IR/Raman spectra at 1544 and 1594 cm⁻¹. The values related to this vibration mode in IR/Raman spectra are calculated at 1655/1661 cm⁻¹ and at 1650/1663 for the both basis sets respectively.

The strong bands at 2357 and 2361 cm⁻¹ are attributed to the P–H stretching vibrations of the PH₂ groups of the hypophosphite ligand in IR and Raman spectra [50]. The peaks at 1168 and

1055 cm⁻¹ are assigned to the H–P–H scissoring and deformation bending vibrations, respectively.

The –PO₂ asymmetric and symmetric stretching vibrations occur at 1045 and 1006 cm⁻¹. The vibrational bands calculated for basis sets 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) appear at 1291, 1213, 903 and 1281, 1214, 904 cm⁻¹, are assigned to the vibrations for PO₂ group.

4. Conclusion

This paper reports the results of the syntheses of 2-carboxyanilinium hypophosphite by slow evaporation, X-ray characterization, vibrational properties and optical analysis was investigated. Density functional theory (DFT) investigation on geometries and vibrational wavenumbers of the title compound was carried out using B3LYP methods with 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets. The crystal structure formed by (H₂PO₂)⁻ anions and (C₇H₈NO₂)⁺ are connected together with N–H...O and O–H...O hydrogen bonds. Both the experimental and theoretical geometries confirmed the presence of the intramolecular hydrogen bond which generate 1-D layers along c axis. The calculated results showed that the optimized geometry reproduce the crystal structure and the theoretical vibrational frequency values were in good agreement with their experimental counterparts. The HOMO and LUMO energy gap value (4.7 eV) explain the eventual charge transfer interactions and the chemical activity of title compound. The MEP and Mulliken atomic charges predicts the most reactive part in the title compound are calculated.

Supplementary material

The cif file of the title compound have been assigned CCDC number 1852747 and can be obtained free of cost on application to

CCDC 12 Union Road, Cambridge CB21 EZ, UK. (Fax: (+44) 1223 336–033; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgements

We thank Dr Ali Boudjada from Laboratoire de Cristallographie Departement of Physique University Mentouri Constantine Algeria, for providing diffraction facilities and IR and Raman measurements.

References

- [1] F. Allouche, T. Benlecheb, *Sci. Technol. A Sci. Exact.* 40 (2014) 75–79.
- [2] R.K.O. Siegel, E. Freisinger, S. Metzger, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12000–12007.
- [3] L.J. Baker, G.A. Bowmaker, P.C. Healy, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 989–998.
- [4] C.R. Kagan Mitzi, D. B. C.D. Dimitrakopoulos, *Science* 286 (1999) 945–947.
- [5] M.L. Mirad, C. Ben Nasr, M. Rzaigui, *J. Chem.* 7 (3) (2010) 887–893.
- [6] C. B. Aakeroy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999) 18815–1819.
- [7] J.P. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2638–2684.
- [8] C.L. Hill, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1–2.
- [9] J.F. Bringley, M. Rajeswaran, *Acta Crystallogr.* E62 (2006) m1304.
- [10] J.T. Wang, R.F. Savinell, J. Wainright, M. Litt, H. Yu, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 193.
- [11] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* 265 (1994) 1684.
- [12] S.F. Nelson, Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1854.
- [13] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48.
- [14] F. Hussain, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, M.T. Pope, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 761.
- [15] Y. Shen, J. Liu, J. Jiang, B. Liu, S. Dong, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9744.
- [16] N. Benali-Cherif, A. Abouimrane, K. Sbai, H. Merazig, A. Cherouana, L. Benjeddou, *Acta Crystallogr.* E58 (2002) 160–161.
- [17] L. Benjeddou, A. Cherouana, F. Berrah, N. Fenali-Cherif, *Acta Crystallogr.* E59 (2003) 574–576.
- [18] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche, K. Soudani, *Acta Crystallogr.* E63 (2007) o2272–o2274.
- [19] C. Haushofer, *Kristallogr. Mineral.* 1 (1877) 505.
- [20] S. Nie, C.G. Castillo, K.L. Bergbauer, J.F.R. Kuck, I.R. Nabiev, N.-T. Yu, *Appl. Spectrosc.* 44 (1990) 571.
- [21] M. Alcolea, *Palafoxet al./Vii. Spectrosc* 6 (1993) 95–105.
- [22] G.M. Sheldrick, *ActaCrystallogr* A64 (2008) 112.
- [23] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - H. Putz & K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- [24] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 466–470.
- [25] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* B37 (1988) 785.
- [27] S.Y. Ebrahimipour, I. Sheikhshoae, M. Mohamadi, S. Suarez, R. Baggio, M. Khaleghi, M. Torzadeh, A. Mostafavi, *Spectrochim. Acta, Part A* 142 (2015) 410.
- [28] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView, Version 5*, Semichem. Inc. Shawnee Mission KS, 2009.
- [29] Raman spectroscopy: theory, in: G. Keresztury, J.M. Chalmers, P.R. Griffith (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy* vol. 1, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2002.
- [30] G. Keresztury, S. Holly, J. Varga, G. Besenyi, A.Y. Wang, J.R. Durig, *Spectrochim. Acta* 49 (1993) 2007–2026.
- [31] S. Marincean, R. Custelcean, R.S. Stein, J.E. Jackson, *Inorg. Chem.* 44 (1) (2005) 45.
- [32] A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736.
- [33] C. Panicker, V. Yohannan Varghese, H.T. Manjula, P.S. Sarojini, B.K. Narayana, B. War, J.A. Srivastava, S.K. Alsenoy, C.V. Al-saadi, A. Abdulaziz, *Spectrochim. Acta A.* 151 (2015) 198.
- [34] P. Bragieli, I. Radkowska, R. Belka, B. Marciniak, Z. Bak, *J. Mol. Struct.* 1154 (2018) 27.
- [35] S. Chandrasekar, V. Balachandran, H. stoekli Evans, A. Latha, *Spectrochim. Acta A.* 143 (2015) 136.
- [36] A. Kessentini, A. Ben Ahmed, T. Dammak, M. Belhouchet, *Spectrochim. Acta A.* 191 (2018) 241.
- [37] Y.S. Mary, H.T. Varghese, C.Y. Panicker, T. Thiemann, A.A. Al-Saadi, S.A. Popoola, C.V. Alsenoy, Y. Al Jasem, *Spectrochim. Acta A* 150 (2015) 533.
- [38] M. Karabacak, M. Cinar, Z. Unal, M. Kurt, *J. Mol. Struct.* 982 (2010) 22–27.
- [39] Y. Du, J. Xue, Q. Cai, Q. Zhang, *Spectrochim. Acta A.* 191 (2018) 377–381.
- [40] R.T. Ulahannan, C.Y. Panicker, H.T. Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, C.V. Alsenoy, J.A. War, S.K. Srivastava, *Spectrochim. Acta A.* 151 (2015) 184–197.
- [41] J.B. Bhagyasree, H.T. Varghese, C.Y. Panicker, J. Samuel, C.V. Alsenoy, K. Bolelli, I. Yildiz, E. Aki, *Spectrochim. Acta* 102 (2013) 99–113.
- [42] R.T. Ulahannan, C.Y. Panicker, H.T. Varghese, C.V. Alsenoy, R. Musiol, J. Jampilek, P.L. Anto, *Spectrochim. Acta A.* 121 (2014) 404–414.
- [43] P. Bragieli, I. Radkowska, R. Belka, B. Marciniak, Z. Bak, *J. Mol. Struct.* 1154 (2018) 27–38.
- [44] S. Muthu, S. Renuga, *Spectrochim. Acta* 132 (2014) 313–325.
- [45] W. Selmi, J. Abdelhak, M. Marchivie, G. Chastanet, M.F. Zid, *Polyhedron* 123 (2017) 441–452.
- [46] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, second ed., Academic Press, New York, 1975.
- [47] W. Wattanathana, N. Nootsuwan, C. Veranitisagul, N. Koonsaeng, S. Suramittr, A. Laobuthee, *J. Mol. Struct.* 1109 (2016) 201–208.
- [48] B. Singh, M. Shkir, S. AlFaify, A. Kaushal, N. Nasani, I. Bdkin, H. Shoukry, I.S. Yahia, H. Algarni, *J. Mol. Struct.* 1119 (2016) 365–372.
- [49] A. Kessentini, T. Dammak, M. Belhouchet, *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 818–827.
- [50] Brahim El Balia, M. Lachkar, R. Essehli, M. Dusek, J. Rohlicek, N. Mircescu, C. Haisch, *J. Mol. Struct.* 1123 (2016) 30–34.

RESUME

La structure cristalline d'un nouveau composé hybride organique-inorganique 2-carboxyanilinium hypophosphite a été déterminée par diffraction des rayons X et aussi par des calculs théoriques pour établir la configuration et la conformation stable du composé. Le composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec $Z = 2$, les paramètres de mailles sont : $a = 4.812 (7) \text{ \AA}$, $b = 9.527 (16) \text{ \AA}$, $c = 9.789 (14) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.21 (13)^\circ$, $\beta = 102.11 (12)^\circ$, $\gamma = 90.69 (13)^\circ$, $V = 420.43 \text{ \AA}^3$. La structure de $(C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-)$ montre des interactions importantes via les liaisons hydrogènes entre les anions et les cations et donne naissance à un réseau suivant les trois directions de l'espace. La jonction entre les couches anioniques et cationiques est assurée par des liaisons hydrogènes de type O-H...O et N-H...O. Une optimisation géométrique des paramètres et des fréquences vibrationnelles ont été réalisées à l'aide de la (DFT) (B3LYP) avec les bases 6-31G (d, p) et 6-311 (d,p). Les spectres FT-Raman et FT-IR du composé obtenu ont été déterminés et comparés aux résultats expérimentaux, montrant un bon accord. Une analyse de populations a été faite, parmi lesquelles les densités électroniques le moment dipolaire moléculaire, les OFM.

Mots clés : Organique-inorganique, Composés hybrides, liaisons hydrogènes, Anthranilique, DFT.

Abstract

The crystal structure of novel organic-inorganic hybrid material 2-carboxyanilinium hypophosphite has been determined using X ray diffraction data. We also determined the structure using theoretical calculations to establish the configuration and stable conformation of the compound. The compound crystallizes in the triclinic system with space group P-1 and cell parameters: $a = 4.812 (7) \text{ \AA}$, $b = 9.527 (16) \text{ \AA}$, $c = 9.789 (14) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.21 (13)^\circ$, $\beta = 102.11 (12)^\circ$, $\gamma = 90.69 (13)^\circ$, $V = 420.43 \text{ \AA}^3$ and $Z = 2$. The X-ray crystal structure of the title compound $(C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-)$ show extensive stacking interactions, the anions and cations were associated via hydrogen bonding giving a one-dimensional network structure. In the former crystal, the cations, anions molecules are linked into layers by two types of hydrogen bonds: N-H...O and O-H...O. The optimized geometric parameters, normal mode frequencies and corresponding vibrational assignments of the present compound were theoretically examined by the DFT/B3LYP method with the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets. The FT-Raman and FT-IR spectra of the compound were determined and compared to the experimental spectra that show a good agreement. A population analysis was done, electron density analysis, molecular dipole moment, FOM.

Key words: Organic-inorganic hybrid material, Hydrogen bonds, Anthranilic acid, DFT.

ملخص

في هذا الملخص نوضح البنية البلورية لمركب هجين عضوي-لا عضوي 2-كاربوكسي انيلينيوم هيبوفوسفيت التي تحصلنا عليها عن طريق الأشعة السينية وأيضاً عن طريق الحسابات النظرية كي نتحصل على جزئ مستقر , يتبلور المركب في المجموعة الفضائية P-1 في النظام تريكلينيك , ابعاد هذه الاخيرة هي كالتالي:

$a = 4.812 (7) \text{ \AA}$, $b = 9.527 (16) \text{ \AA}$, $c = 9.789 (14) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.21 (13)^\circ$, $\beta = 102.11 (12)^\circ$, $\gamma = 90.69 (13)^\circ$, $V = 420.43 \text{ \AA}^3$ مع $Z = 2$. يظهر هيكل المركب $(C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_2^-)$ ترابطات مهمة عبر روابط هيدروجينية بين الأنيونات والكاتيونات التي تشكل الشبكة البلورية. تترايط الطبقات الأيونية والكاتيونية بروابط هيدروجينية من النوع O-H...O و N-H...O. الدراسة النظرية تمت باستعمال (DFT) (B3LYP) مع القاعدتين 6-31G (d,p) و 6-311(d,p). تم تحديد أطراف FT-IR و FT-Raman للمركب ومقارنتهما بالنتائج النظرية. النتائج المتحصل عليها جد متطابقة مع تلك التي وجدناها تجريبياً. فيما يؤكد جودة البنية البلورية للمركب المدروس. الدراسة التحليلية الإلكترونية سمحت لنا بتعيين الكثافة الإلكترونية قيمة عزم ثنائي القطب، FOM

الكلمات المفتاحية: المركبات العضوية-لا عضوية، المركبات الهجينة، الروابط الهيدروجينية، حمض انترانيليك، DFT.