

République Algérienne Démocratique et Populaire

Université Mentouri-Constantine

Faculté des Sciences
exactes

ANNEE : 2010

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté Par

M^{elle} Ouilia Souheila

Intitulé

**Graphe de liaisons hydrogène dans les
composés hybrides à matrice organique**

Pour obtenir le diplôme de Magistère

Spécialité : cristalochimie

Jury :

Mr D. A.ROUAGPrésident

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Mme A.CHEROUANA..... Rapporteur

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Mme L. BENDJEDDOU.....Examinatrice

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Mme F. BOUDJAADA..... Examinatrice

Maître de conférences. Université Mentouri-Constantine

Mr M.BOUDRAA..... Examineur

Maître de conférences. Université Mentouri-Constantine

À MES CHÈRES PARENTS

*MON FRÈRE ABDELLAH ET MES SCEURS NASSIMA, FARIDA, ZEINEB,
KHAOULA, HALLA ET MANEL*

À MES ANCIENNES AMIES NABILA ET CHAIMA

À ASSIA QUI M'A BEAUCOUP ENCOURAGÉE

À HASNA, CHAHRA, ASMA, RADJA ET LA CHÈRE INSAF

À NESRINE ET SOUFIANE QUI M'ONT BEAUCOUP AIDÉ

À TOUS LES MEMBRES DU LABO C6

À TOUS CEUX QUI ONT CONTRIBUÉ UN JOUR À MON ÉDUCATION

ET FORMATION,

JE DÉDIE CE TRAVAIL.

Remerciement

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de L'unité de Recherche Chimie Et Moléculaire Structurale (URCHEMS) à l'Institut de chimie à l'université Mentouri-Constantine.

Mes remerciements vont vers Mme.Cherouana, qui a dirigé mes travaux. J'apprécie énormément ses efforts, sa patience et son enthousiasme pour la recherche. Elle ma vraiment inspiré.

Je remercie les membres de mon jury, en premier lieu Mr Rouag, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury, et aussi Mme Bendjeddou, Mme Boudjaada, et Mr Boudraa, d'avoir accepté de juger mon travail. J'ai été particulièrement sensible à leur lecture attentive de mon mémoire ainsi qu'à la réelle attention qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens également à remercier toute la promotion de magistère de l'année 2007-2008.

Pour finir, je remercie tous les membres de L'URCHEMS pour l'ambiance décontractée qu'ils créent au quotidien.

Merci à l'ensemble des chercheurs du laboratoire.

Un merci tout particulier à mes amies pour leur agréable et joyeuse compagnie.

SOMMAIRE :

INTRODUCTION GENERALE.....	6
-----------------------------------	----------

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I : LA LIAISON HYDROGENE

I- Introduction.....	10
II- Nature de la liaison hydrogène.....	11
III- Propriétés de la liaison hydrogène.....	14
IV- Effet de la liaison hydrogène sur les propriétés physiques.....	16
V- Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène	20
VI- L'importance de la liaison hydrogène.....	21

CHAPITRE II: LES BASES AZOTEES

I- Généralités.....	26
II- Les bases azotées	27
III- Propriétés importantes des bases azotées	29

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I : LIAISONS HYDROGEN DANS LE COMPOSE CHLORURE DE GUANINIUM

MONOHYDRATE.

I- Introduction.....	37
II- Synthèse.....	37
III- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.....	39
IV- Unité asymétrique.....	41
V- Liaisons hydrogène dans le composé chlorure de guaninium monohydrate.....	43
V-1 Liaison hydrogène des différentes entités.....	43
V-2 Réseau de liaisons hydrogène.....	44
V.2.a- Liaison hydrogène de type N-H...N.....	44
V.2.b- Liaison hydrogène de type N-H...Cl.....	45
V.2.c- Liaisons hydrogène de type N-H...O.....	46
V.2.d- Liaisons hydrogène de type O-H...Cl.....	46

V.2.e- Liaisons hydrogène de type C-H...Cl et C-H...O.....	47
V.3- Graphe de modèle de liaison hydrogène de la structure.....	48
V.3.a- Graphe qualitatif.....	48
V.3.b- Graphe quantitatif.....	51
VI- Description de la structure.....	55
VII- Discussion de la structure.....	57
VIII- Conclusion.....	66

CHAPITRE II : LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE HEMITETRACHLOROUIVRE(II)

DE CREATINIUM.

I- Introduction.....	70
II- Définition.....	70
III- Synthèse.....	71
IV- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.....	71
V- Unité asymétrique.....	73
VI- Liaisons hydrogène dans le composé Hémitetrachloroivre (II) de créatinium.....	75
VI.1-Réseau de liaisons hydrogène.....	76
VI.1.a- Liaisons de type C- H...O.....	76
VI.1.b- Liaison de type N-H...Cl.....	77
VI.1.c- Liaisons de type C-H...Cl.....	78
VI.2- Graphe du modèle des liaisons hydrogène.....	78
VI.2.a- Graphe qualitatif.....	76
VI.2.b- Graphe quantitatif.....	80
VII- Description de la structure.....	81
VIII- Discussion de la structure.....	85
IX- Conclusion.....	88
CONCLUSION GENERALE.....	90
ANNEXES.....	93

INTRODUCTION GENERALE

La chimie et la biologie font partie de notre environnement quotidien, ces deux disciplines sont à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs. La pharmacie, l'agroalimentaire, l'environnement, la biotechnologie... constituent autant de domaines dans lesquels les professionnels de la chimie et de la biologie exercent leurs activités.

Un des exemples expliquant la relation entre la chimie et la biologie est le matériau hybride (composé d'intercalation, matériau mésoporeux...) qui couvre une large gamme de composés dont les applications potentielles peuvent être très diverses (catalyse, magnétisme, optique...) [1]. En effet, ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir combiner les propriétés provenant du composé organique et du composé inorganique, tout en pouvant laisser espérer une synergie entre ces deux propriétés.

Les matériaux hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, et interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les liaisons hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio inorganiques.

Afin de mieux comprendre la nature et les propriétés de ces composés hybrides ainsi que d'autres molécules biologiques; la cristallographie est la branche essentiellement interdisciplinaire qui recouvre des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, la biologie, la médecine, les sciences des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre. Ses méthodes de recherche se basent essentiellement sur les phénomènes de diffraction, que ce soit par rayons X, radiation synchrotrique, électrons ou neutrons [2, 3]. Cependant la microscopie optique, la calorimétrie, la spectroscopie de RMN ou la topographie de rayons X sont aussi souvent utilisées.

Ce que nous proposons dans le présent travail est d'apporter un plus à l'étude des structures cristallines des composés fondamentaux de l'ADN et des protéines (bases azotées et acides aminés), de leur réactivité, et surtout de leur mode d'interactions par le biais de liaisons hydrogène avec un anion minéral qui est soit le chlorure (Cl^-) ou le tetrachlorocuvre(II) $[(\text{CuCl}_4)^{2-}]$. Cette étude est basée sur l'établissement du graphe du modèle des liaisons hydrogène assurant l'empilement cristallin dans les différents composés sur la base de la théorie des graphes [4, 5, 6].

Ce travail est structuré en deux parties distinctes:

- La première partie, bibliographique, traite les bases azotées et les liaisons hydrogène. Nous présenterons la méthode de construction du graphe du modèle des liaisons hydrogène, utilisée pour décrire nos structures.

- La deuxième partie traite des résultats obtenus. Nous présenterons deux structures une à base de bases azotées et l'autre à base d'un dérivé d'acide aminé, qui sont:

- 1- Chlorure de guaninium monohydrate.
- 2- Hémitetrachlorocuvivre(II) de créatininium.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Référence :

[1]- J. Pérez. *Matériaux non cristallins et science du désordre*. P 390- 395.

[2]- M. Deleu, B. Wathelet, R. Brasseur, M. Paquot. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* (1998) 2 (4), 234–247.

[3]- G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, New York. 1997.

[4]- J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. Chang. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555-1573.

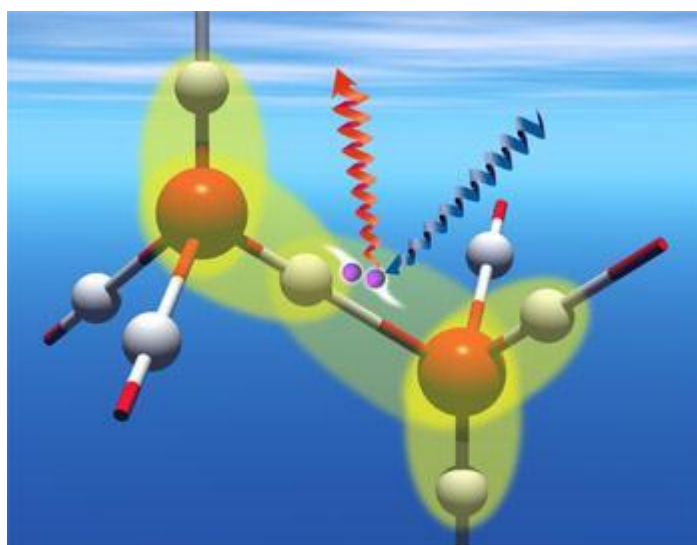
[5]- J. Bernstein, B. Ganter, J. Grell, U. Hengst, K. Kuske, R. Pöschel (1997). *Report Math-AL-17- 1997*. Université de technologie Dresden, Germany.

[6]- J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer. *Acta Cryst.* (1999). B55, 1030-1043.

PREMIÈRE
PARTIE

CHAPITRE I

LA LIAISON HYDROGÈNE



I - Introduction :

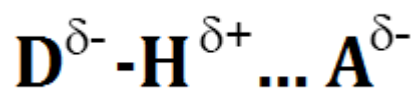
La liaison hydrogène est une interaction très étudiée en physique, et son importance est bien démontrée dans divers exemples de la vie réelle. Des milliers d'articles, de critiques et de livres ont été publiés depuis plus de 50 ans sur cette interaction. Nous nous limiterons dans ce chapitre à donner un résumé de ce qui a été reporté récemment dans la littérature vu le nombre important de références étudiant cette liaison.

Différentes approches de chimie quantique qui permettent de définir la structure, l'énergie, les spectres et les propriétés électroniques des liaisons hydrogène complexes ont été systématiquement présentées par Scheiner [1].

Actuellement, le terme « liaison hydrogène » comprend une grande partie dans les études des interactions trouvées dans les gaz, les liquides et les solides. Avec les progrès de techniques expérimentales et théoriques, il est possible de déterminer la nature des liaisons hydrogène plus rigoureusement [2].

II - Nature de la liaison hydrogène :

La liaison hydrogène est une interaction attractive de basse intensité (20 fois plus faible que la liaison covalente classique) entre un donneur de proton « D » et un accepteur de proton « A » d'une même molécule ou de deux molécules différentes [3]. La liaison hydrogène s'établit quand l'atome d'hydrogène est engagé entre un hétéroatome électronégatif « D » comme N, O et F, et un atome « A » présentant un excès d'électrons par rapport à l'atome « D » [1, 3-8].



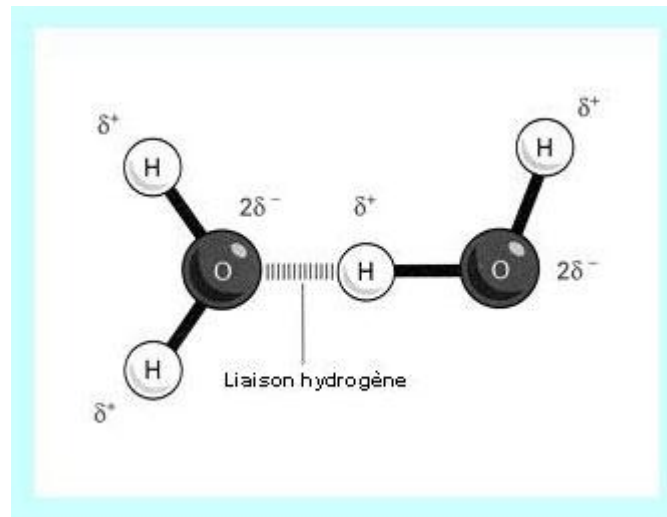


Figure 1 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

Cependant, l'expérience et les résultats théoriques ont montré que, même C-H peut être impliquée dans les liaisons hydrogène et les électrons π peuvent agir en tant qu'accepteurs de protons dans de nombreux systèmes chimiques [3, 8].

La liaison hydrogène est définie par trois variables

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

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles. Les propriétés de ces trois types sont mentionnées dans le tableau I.

Tableau I : Caractéristiques générales des liaisons hydrogène. Les informations numériques donnent seulement des intervalles de valeurs [2].

Paramètres de la liaison hydrogène	Forte	Modéré	Faible
Type d'interaction	Fortement covalente	Essentiellement électrostatique	électrostatique
Longueur de la liaison H...A (Å)	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	> 2.2
Longueur de D-H (Å)	0.08 – 0.25	0.02 – 0.08	< 0.02
A-H par rapport à H...A	A-H ~ H...D	A-H < H...D	A-H << H...D
Longueur de la liaison D – A (Å)	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	> 3.2
Angles des liaisons hydrogène (°)	170 – 180	> 130	> 90
Energies de la L.H (Kcal/mol)	15 - 40	4 - 15	< 4
Valence Vs en IR (cm ⁻¹)	25%	10 – 25%	< 10%

II.1 -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 D (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 D forme alors un moment dipolaire fort. L'atome accepteur A porteur d'un double non liant (polarisabilité très forte), est polarisé par le champ crée par le dipôle précédent. L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome A pourra s'approcher de D – H. Cela est facilité par la petite taille de H et par une dimension modeste de D et de A (ligne n=2 du tableau périodique des éléments). [9]

II.2 -Conditions pour former une liaison hydrogène :

Pour qu'une interaction dipôle-dipôle ait lieu et favorise la formation de la liaison hydrogène il faut que :

- L'atome d'hydrogène doit être lié à un atome très électronégatif tel que F, O ou N. Ainsi, quand l'électronégativité de l'atome porteur est grande, la force de la liaison hydrogène est grande. Par exemple, électronégativité de F, O et N, diminue de la façon F > O > N, par conséquent, les forces de liaisons H diminue dans le sens :

$$F - H \dots F [10] > O - H \dots O [11] > N - H \dots N [12].$$

- La taille de l'atome électronégatif ne doit pas dépasser une certaine limite car la force d'attraction de l'atome diminue quand sa taille augmente. Par exemple N et Cl ont la même électronégativité mais la liaison hydrogène formée dans le cas de H-Cl est plus faible que celle formée dans le cas de N-H à cause de la grande taille de l'atome de Cl.

III - Propriétés de la liaison hydrogène :

III.1 -Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur :

Dans le cas de la liaison hydrogène, les atomes se rapprochent plus que ne le permet la somme de leurs rayons de Vans Der Waals, ceci implique une distance plus courte que celle d'une interaction type Van Der Waals. Par exemple la distance H...O est d'environ 1,9 Å dans la liaison $\text{>N-H}\dots\text{O=C}<$, alors que la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de 2,6 Å. Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons hydrogène sont comprises entre 2,8 et 3,1 Å. Les résultats sont résumés dans le tableau II.

Tableau II : Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques.

	Distance D...A (Å)		Exemples
$-\text{O-H}\dots\text{O}<$	2.8 ± 0.1	Liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau.	A new chain-like cadmium(II) coordination polymer containing chains of water molecules [13].
$-\text{O-H}\dots\text{O=C}<$	2.8 ± 0.1	Liaisons hydrogènes entre molécules biologiques et la molécule d'eau.	Redetermination of guaninium chloride dihydrate [14].
$>\text{N-H}\dots\text{O}<$	2.9 ± 0.1		
$>\text{N-H}\dots\text{O=C}<$	2.9 ± 0.1	Liaisons très importantes dans Les structures des molécules biologiques.	A chain of edge-fused rings built from a three-centre N-H... (N,O) hydrogen bond [15]
$>\text{N-H}\dots\text{N}\equiv$	3.1 ± 0.2		

III. 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 ou l'ADN.

III. 3- D'autres propriétés de la liaison hydrogène :

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 créé 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 kJ/mol (22,5 kJ/mol pour un dimère d'eau), alors que celle d'une liaison de Van der Waals est entre 1 et 4 kJ/mol, pour plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes.

Cette énergie de liaison hydrogène 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 conditionnée par l'évolution dynamique du réseau de liaisons hydrogène. [9]

La liaison hydrogène joue un rôle important dans les solvants, et possède une énergie intermédiaire entre celle des liaisons dipôle-dipôle, et celle des liaisons covalentes. Le tableau III suivant donne quelques valeurs de cette énergie pour les molécules dont un atome d'oxygène, d'azote ou de fluor interagit avec l'hydrogène. [16]

Tableau III : énergies intermédiaire de différentes liaisons hydrogènes.

Liaison	O-H...O	C-H...O	N-H...O	O-H...N	N-H...N	N-H...F
Energie (Kj/mol)	24	11	10	20	25	21

La liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux. Sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. [17]

IV - Effet de la liaison hydrogène sur les propriétés physiques :

La liaison hydrogène a un effet important sur de nombreuses propriétés physiques comme :

IV. 1- Association :

Les interactions électrostatiques faibles des liaisons hydrogène intermoléculaires, permettent à deux ou plusieurs molécules d'un composé d'exister comme des agrégats ou des molécules associées.

On le voit dans les molécules d'eau, qui subissent une association moléculaire. Les alcools et les acides carboxyliques existent aussi en tant que groupes moléculaires par le biais de liaisons hydrogène type O-H...O (fig.2). Les effets de ces associations moléculaires se reflètent dans l'augmentation de la taille et de la masse moléculaire du composé.

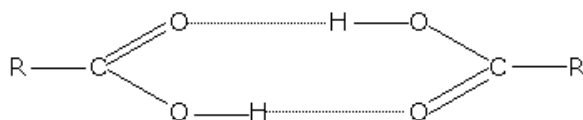


Figure 2 : Association moléculaire d'un dimère d'acide carboxylique.

IV. 2- Points d'ébullition plus élevés:

Les liaisons hydrogène exercent une influence très importante sur diverses propriétés physiques. Considérons, par exemple, le point d'ébullition des hydrures covalents des groupes 4A, 5A, 6A, 7A (fig. 3). On remarque que, dans le cas du groupe 4A, le point d'ébullition de CH_4 est la plus bas de la série, comme il se doit, alors que, dans les autres groupes, l'hydrures dont la masse molaire est la plus faible a un point d'ébullition anormalement élevé, à cause de très fortes liaisons hydrogène qui existent entre les plus petites molécules pour lesquelles les liaisons D-H sont les plus polaires. Il faut donc fournir une quantité d'énergie plus grande pour rompre ces interactions et former ainsi les molécules isolées caractéristiques de l'état gazeux. Dans l'état liquide, ces molécules sont maintenues ensemble, même à haute température. Ce qui explique la valeur très élevée de leur point d'ébullition. [18]

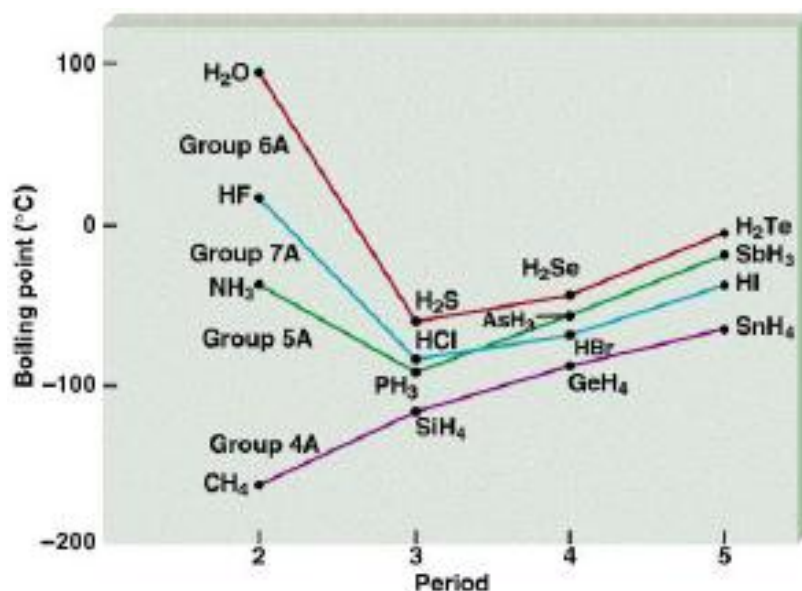


Figure 3 : Points d'ébullition des hydrures.

IV. 3 - Influence sur l'état physique :

La liaison hydrogène influe aussi sur l'état physique de la substance (solide, liquide ou gaz).

Dans la colonne VI les éléments oxygène (O), soufre (S), sélénium (Se), et tellure (Te) se combinent avec l'hydrogène pour donner respectivement H_2O , H_2S , H_2Se et H_2Te .

Si on compare les températures de fusion (θ_f) et d'ébullition (θ_{eb}) de ses différents composés, on obtient le tableau suivant :

Tableau III : Températures de fusion et d'ébullition des hydrures de la colonne VI.

	Colonne IV	Hydrures	θ_f (°C)	θ_{eb} (°C)
Période2	O	H ₂ O	0	100
Période3	S	H ₂ S	-85	-60
Période4	Se	H ₂ Se	-66	-42
Période5	Te	H ₂ Te	-49	-2

On observe que les températures de fusion et d'ébullition de l'eau sont anormalement élevées. En effet, si on extrapole les valeurs observées pour les trois composés H₂S, H₂Se et H₂Te, on devrait observer pour l'eau:

- $\theta_f = -120^\circ\text{C}$ au lieu de 0°C .
- $\theta_{eb} = -75^\circ\text{C}$ au lieu de 100°C .

A la température ambiante, l'eau devrait être un gaz.

On constate donc que l'eau présente une cohésion exceptionnelle comparée à celle de ses homologues. C'est cette cohésion qui retarde le passage de l'état solide à l'état liquide, puis à l'état gazeux. Elle est assurée par les liaisons hydrogène.

L'électronégativité de ces éléments dans la même colonne VI du tableau périodique décroît lorsque l'on passe d'une période à l'autre, quand le rayon de l'atome augmente. Ainsi le soufre n'est plus assez électronégatif pour polariser la liaison S – H dans H₂S, de sorte qu'il n'est plus possible de former une liaison hydrogène, et il reste à l'état gazeux dans la température ambiante [19].

IV. 4 – Solubilité :

La liaison hydrogène influe également sur la solubilité des substances. Les composés covalents ne se dissolvent pas dans l'eau en général, mais ceux qui peuvent former une liaison hydrogène avec l'eau, se dissolvent facilement. Par exemple, les alcools comme

l'éthanol, l'ammoniaque, les amines, les aldéhydes et les cétones sont solubles dans l'eau, cette propriété est due à la formation de liaisons hydrogène avec des molécules d'eau.

IV.5 - L'eau un liquide inhabituelles :

L'eau est la substance la plus courante sur la terre. Elle a une structure intéressante et c'est ce qui explique ses nombreuses propriétés inhabituelles. L'un des plus importants est sa capacité à dissoudre une variété de composés. Elle dissout les composés ioniques, de nombreux composés polaires organiques et inorganiques. L'eau a également un haut point de vaporisation, point de fusion élevée, un large intervalle de rester liquide (de 0 ° C, point de congélation, jusqu'à 100 ° C, point d'ébullition).

Le comportement intéressant de l'eau avec ses nombreuses propriétés inhabituelles peuvent être expliquées sur la base des liaisons hydrogène.

IV.6 - coopération entre les halogènes et la liaison hydrogène:

Qingzhong Li Jianbo Cheng et ses collaborateurs à l'Université de Yantai [20] ont réalisé une étude théorique sur une interaction intermoléculaire, connue sous le nom de liaison halogène. Ils ont constaté qu'un halogène et une liaison hydrogène peuvent coopérer, ou travailler ensemble, pour renforcer mutuellement leurs forces.

Les chercheurs ont étudié l'interaction d'un halogène sur une liaison hydrogène dans des systèmes à trois corps, comprenant chacun une molécule NH₃, Un dihalogène et une molécule HF (fig.4).

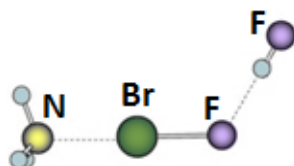


Figure 4 : Système à trois corps étudié par Qingzhong Li Jianbo Cheng et al.

Leurs calculs ont montré que tous les systèmes présentent une coopération positive : les forces de la liaison l'halogène et la liaison hydrogène se renforcent mutuellement. L'amélioration de la liaison hydrogène en raison de l'halogène est plus prononcée que celle de l'halogène en raison de la liaison hydrogène. Même que l'influence de la liaison hydrogène sur l'halogène est plus petite, elle est encore plus grande que l'influence entre deux liaisons hydrogène, tels que celles d'un système à trois corps comprenant CH₃ et deux molécules de HCN.

Les résultats aident à donner une image plus claire du rôle de la coopération et la concurrence des halogènes et les liaisons hydrogène, qui est essentielle pour la compréhension de la reconnaissance moléculaire, et la construction d'un cristal et les systèmes biologiques.

V - La théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène:

Une des plus fortes et des plus importantes interactions assurant la cohésion des structures des composés organiques est la liaison hydrogène. Ce type d'interaction est régi par des forces intermoléculaires dont les propriétés énergétiques et géométriques sont moins bien comprises que celles des interactions classiques.

Les moyens pour caractériser, comprendre et prévoir les conséquences d'une telle interaction sont restés longtemps énigmatiques. Le besoin d'une méthode systématique pour l'établissement du modèle de liaisons hydrogène (connectivité) a poussé Etter à proposer une méthode d'établissement d'un graphe de liaisons hydrogène [21].

Cette méthode a été bien décrite et développée par Etter, McDonald et Bernstein en 1990 [22], puis par Etter et par Bernstein en 1991 [23]. Et par Bernstein et ses collaborateurs en 1995 [24], avec comme support de leur méthode des exemples de son application à des composés déjà étudiés et contenant des liaisons hydrogène [24- 25].

L'utilisation de la méthode préconisée par Etter et par Bernstein, nécessite la connaissance et la compréhension de la coopération du système de liaisons hydrogène dans la structure cristalline, c'est-à-dire la structure des liaisons hydrogène dans le cristal. Afin d'établir cette structure on doit tout d'abord passer par la connectivité (fig.5) puis aller à la géométrie. On fait référence à la connectivité en parlant du modèle des liaisons hydrogène dans un cristal (hydrogen bonding pattern).

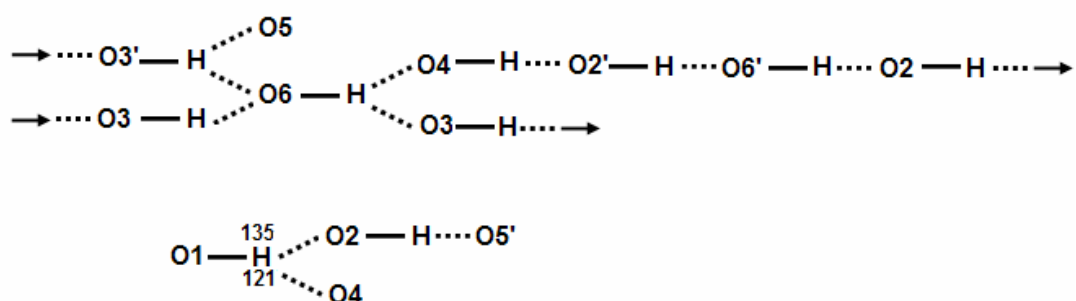


Figure 5: Exemple de modèle de liaisons hydrogène dans la cellulose (Jeffrey et Saenger, 1991).

Cette méthode permet l'identification du type particulier de la structure des liaisons hydrogène dans le cristal en utilisant des lettres et des chiffres :

1- Tous les modèles de liaisons hydrogène peuvent être décrits sous forme de chaînes (C), cycles (R), chaînes finies (D), et liaisons hydrogène intramoléculaires (S).

2- Le nombre de donneurs (d) et d'accepteurs (a) peut être déterminé et le nombre de liaisons hydrogène symétriquement indépendantes dans le modèle peut être dénombré (n).

3- La combinaison de ces symboles forme le graphe des liaisons hydrogène $G_a d(n)$ (où $G = C, R, D$ ou S).

L'établissement du graphe du modèle des liaisons hydrogène passe par plusieurs étapes:

1- Repérage des différentes liaisons hydrogène symétriquement indépendantes.

2- Identification du motif de chaque liaison en utilisant les notations décrites ci-dessus.

3- Détermination du graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène.

4- Détermination du graphe binaire ou deuxième niveau du modèle des liaisons hydrogène en combinant les différentes liaisons. Le graphe binaire de base est celui mettant en jeu le plus petit degré et le graphe binaire complexe est celui mettant en jeu le plus grand degré.

Remarque: Selon la complexité des structures, on peut passer à des niveaux supérieurs en combinant plusieurs liaisons hydrogène.

Cette méthode d'étude des liaisons hydrogène dans un empilement cristallin permet de décrire les réseaux plutôt compliqués d'une façon sténographique, facilitant ainsi la comparaison des différents composés et leur catalogage dans des banques de données.

Elle apporte aussi, un plus considérable dans l'élucidation de la relation entre les phénomènes observés au niveau d'une structure cristalline et les liaisons hydrogène (désordre, variation des paramètres de la maille....).

VI - L'importance de la liaison hydrogène :

La réalisation de l'importance des liaisons hydrogène pour l'organisation structurale de macromolécules biologique est venu bien avant la détermination à résolution atomique de protéine et les structures d'acides nucléiques qui ont été rendue possible par les méthodes de cristallographie aux rayons X.

Basée sur la combinaison de la diffraction de fibre de rayons X et les résultats des analyses de petites molécules de la structure cristalline, Watson, Crick et Franklin ont dérivé de la topologie de la double hélice d'ADN de la même manière que Huggins, puis Pauling, Corey, Branson avaient modelé le repliement spatiale des polypeptides à partir des résultats d'analyses de la structure cristalline des acides aminés.

Les liaisons hydrogène paires de bases de Watson-Crick ont ensuite été montré à être une caractéristique de toutes les structures de doubles hélices connues d'origine naturelle des acides nucléiques et la base pour le codage des génériques dans tous les organismes vivants. De même, parmi les liaisons hydrogène polypeptide proposé des régimes de cautionnement, la α -hélice et β -feuillet plissé, se sont révélés être les caractéristiques les plus récurrentes qui stabilisent les structures secondaires des protéines.

Toutes les recherches structurelles ultérieurement fait sur les protéines et acides nucléiques ont renforcé le concept que, bien que les liaisons hydrogène sont des interactions faibles, ils sont la plus importante d'interaction atomique déterminant le pliage en trois dimensions de ces macromolécules biologiques.

Les liaisons hydrogène ont des propriétés fonctionnelles qui sont indispensables aux processus vitaux. Ils sont des interactions faibles par rapport aux liaisons covalentes ou ioniques, et peuvent donc être mit sous tension (activé) ou hors tension (désactivé) avec des énergies qui sont dans la fourchette des fluctuations thermiques à des températures de vie.

Cela signifie que les processus qui exigent une reconnaissance et réaction rapide d'intermoléculaires peuvent se produisent facilement. Les interactions fortes, avec des énergies de collage bien au-delà de ceux qui sont atteints par des liaisons hydrogène, entraverait sérieusement la circulation de l'information biologique et événements.

_ D'autre part, la faiblesse de la liaison individuelle est telle qu'il n'est souvent pas suffisant pour assurer la force et la spécificité nécessaire pour les processus biologiques. Si les donneurs et les accepteurs des liaisons hydrogène sont disposés dans des géométries particulières, l'interaction des liaisons hydrogènes deviennent très spécifiques, avec des points forts additif et souvent coopérative.

Pour la description de ces propriétés, les notions de la structure de liaison hydrogène sont importants, et pour tout ce la les liaisons hydrogène sont essentiels pour maintenir les molécules à l'état actif pour que les réactions biologiques se réalise [26].

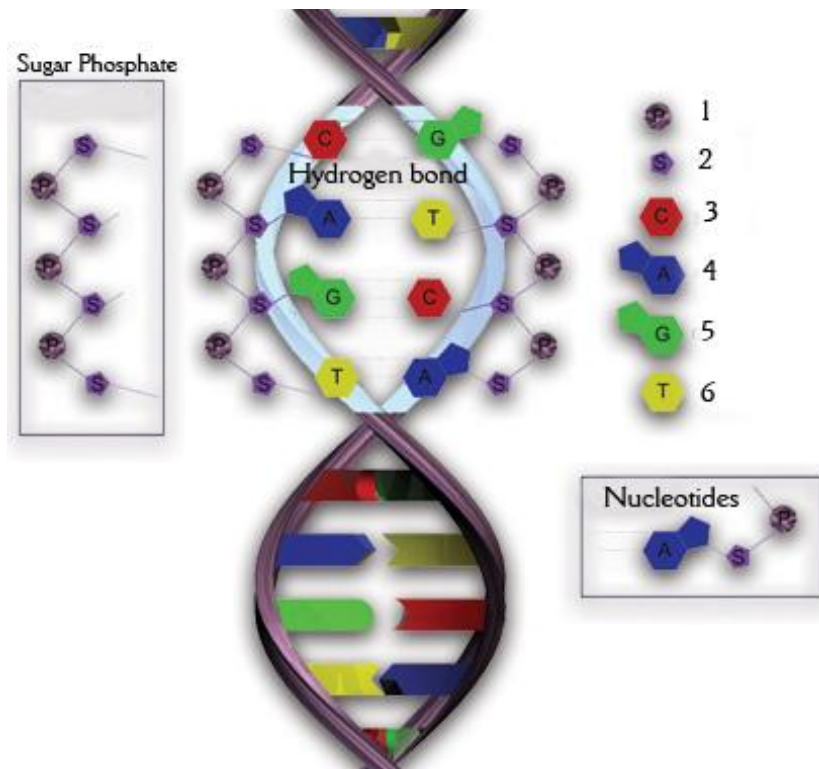
REFERENCES :

- [1] S. Scheiner. (1997). *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*. Oxford University Press, Oxford.
- [2] S. J. Grabowski. (2006). *Hydrogen bonding: new insights*, Springer.
- [3] J. Gerschel. (1995). *Liaisons intermoléculaire, les forces en jeu dans la matière condensée*. EDP Sciences Edition. P 11-12.
- [4] L. Pauling. (1960). *The Nature of the Chemical Bond* Cornell University Press. Ithaca. New York.
- [5] G. R. Desiraju and T. Steiner (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press, Oxford.
- [6] G. A. Jeffrey and W. Saenger. (1991). *Hydrogen Bonding in Biology and Chemistry*. Springer - Verlag, Berlin.
- [7] G. A. Jeffrey. (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, New York.
- [8] V. I. Bakmutov. (2008). *Dihydrogen bonds: principles, experiments, and applications*.
- [9] F. Cavillon. *Thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille. France*.
- [10] M. R. Silva, J. A. Paixão, A. M. Beja and L. A. Veiga. *Journal of Fluorine Chemistry* Volume 107, Issue 1, January 2001, Pages 117-120.
- [11] C. Glidewell, J. N. Low, J. M. S. Skakle and J. L. Wardell. *Acta Cryst.* (2003). C59, o124-o126.
- [12] A. Czapik, H. Konowalska and M. Gdaniec. *Acta Cryst.* (2010). C66, o128-o132.
- [13] X. Lin, Y. Q. Wang, R. Cao, F. Li and W. H. Bi. *Acta Cryst.* (2005). C61, m292-m294.
- [14] C. L. Thomas, and D. A. Tocher. *Acta Cryst.* (2005). E61, o1023–o1025.
- [15] J. Galvez. J, Quiroga. J, Cobo. J. N. Low and C. Glidewell. *Acta Cryst.* (2008). C64, o385-o387.
- [16] F. Elie. *Liaison hydrogène et autres liaisons chimiques*. aout 2004.
- [17] Y. Maréchal (CEA Grenoble). *Propriétés des liaisons hydrogène*.
- [18] S. S. Zumdahl. J. M. Gagnon, M. Rouleau (1997). *Chimie générale*. 2^e édition. P 345.
- [19] P. Goudet, P.J. Yindoula (2008). *Matière et énergie dans les systèmes: manuel de chimie-biochimie alimentaire*. P 37 et 38.
- [20] Q. L. Cheng, Q. Lin, W. Li, J. Cheng, B. Gong, J. Sun. (2008). *ChemPhysChem*. Vol. 9. P. 2265–2269.

- [21] M.C. Etter (1990). *Decoding hydrogen-bond patterns*. *Accts. Chem. Res.* 23: 120-126.
- [22] M.C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein. (1990). *Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals*. *Acta Cryst.* B46: 256-62.
- [23] J. Bernstein, (1991). *Polymorphism of L-glutamic acid. Decoding the a-b phase relationships using graph-set analysis*. *Acta Cryst.* B47: 1004-10.
- [24] J. Bernstein. R. E Davis, L. Shimoni. & N. L. Chang. (1995). *Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph-set analysis in crystals*. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 34: 1555-73.
- [25] M.C. Etter, (1991). *Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry*. *J.Phys.Chem.* 95: 4601-10.
- [26] W. Saenger, (1984). *Principles of nucleic acid structure*, Springer-Verlag, New York.

CHAPITRE II

LES BASES AZOTÉES



I-Généralités :

La liaison hydrogène joue un rôle important dans les processus biologiques au niveau moléculaire, ne serait-ce que par son implication dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel [1]. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques [2]. En particulier, elle retient les différents segments d'une protéine [3], lui donnant ainsi sa forme et par la même ses fonctions, et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque James D. Watson et Francis H. Crick découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases (fig.1), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN [4]. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie ».

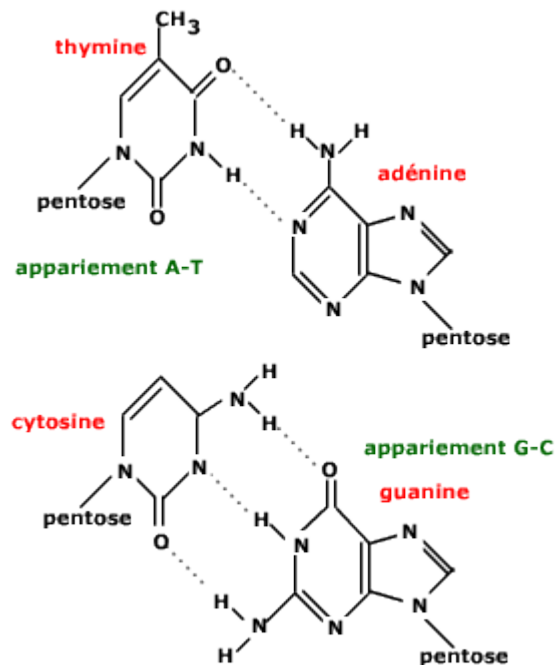


Figure 1 : Appariements de Watson-Crick.

Le médecin suisse MIESCHER isola en 1869, à partir de leucocytes de pus de plaies infectées, une substance organique remarquablement riche en phosphore qu'il baptisa nucléine. Sa nature chimique fut élucidée par les travaux initiateurs de KOSSEL à partir de 1882 jusqu'à ceux de LEVENE en 1927. Il s'agissait de l'acide désoxyribonucléique dont l'abréviation est ADN.

À la fin des années 20, Phoebus Levine (1869-1940) avait déterminé que l'ADN contenait un glucide appelé désoxyribose, du phosphore et des bases azotées. Ces molécules peuvent s'assembler pour former des nucléotides. Comme nous le verrons, l'ADN est un polymère de nucléotides dont ils s'associent entre eux par l'intermédiaire d'un acide phosphorique pour former les longues chaînes (ou brins) linéaires de l'ADN ou de l'ARN.

En 1953, dans la revue Nature, un court article présenté par Francis Crick et James Watson a révolutionné la biologie :

"Nous souhaitons suggérer une structure pour le sel de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Cette structure présente de nouvelles caractéristiques qui sont d'un intérêt biologique considérable."[5]

L'ADN qui est l'abréviation de l'acide désoxyribonucléique est une molécule retrouvée dans toutes les cellules vivantes. Elle sert de support à l'hérédité (information génétique). L'ADN se transmet en totalité ou en partie lors des processus de reproduction et une partie (gènes) détermine la synthèse des protéines. [6.7]

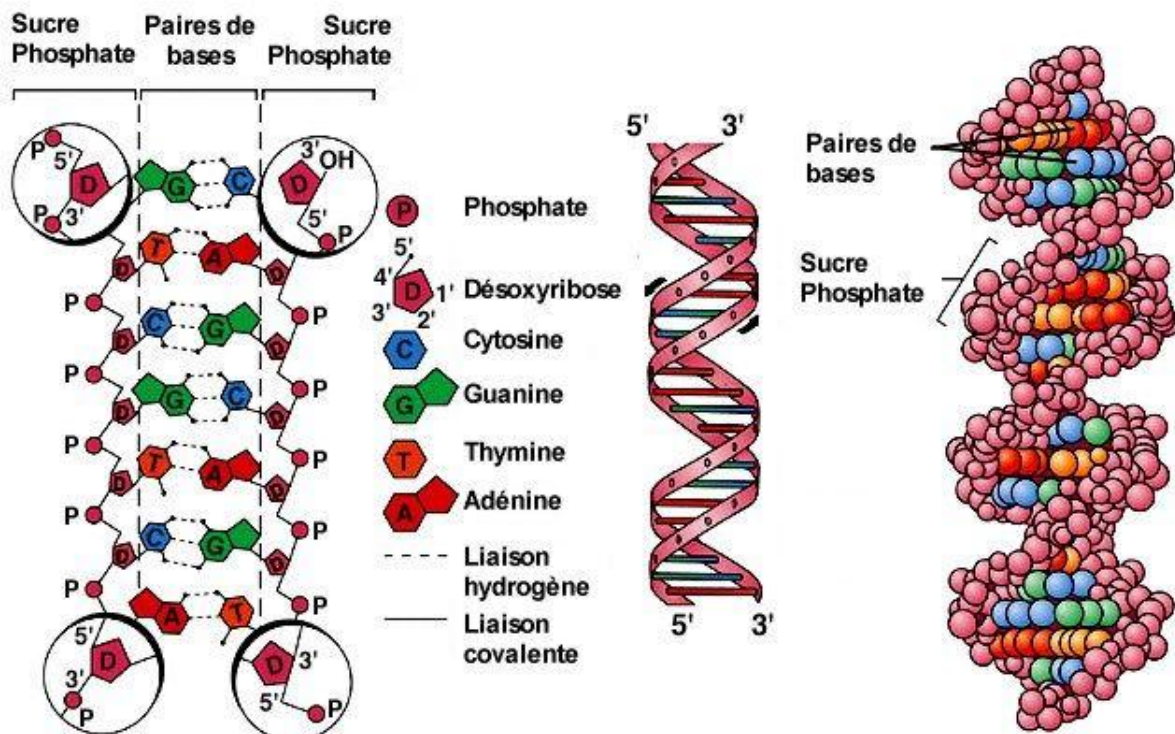


Figure 2 : Structure de l'ADN avec la présentation des liaisons hydrogène qui relie les deux hélices.

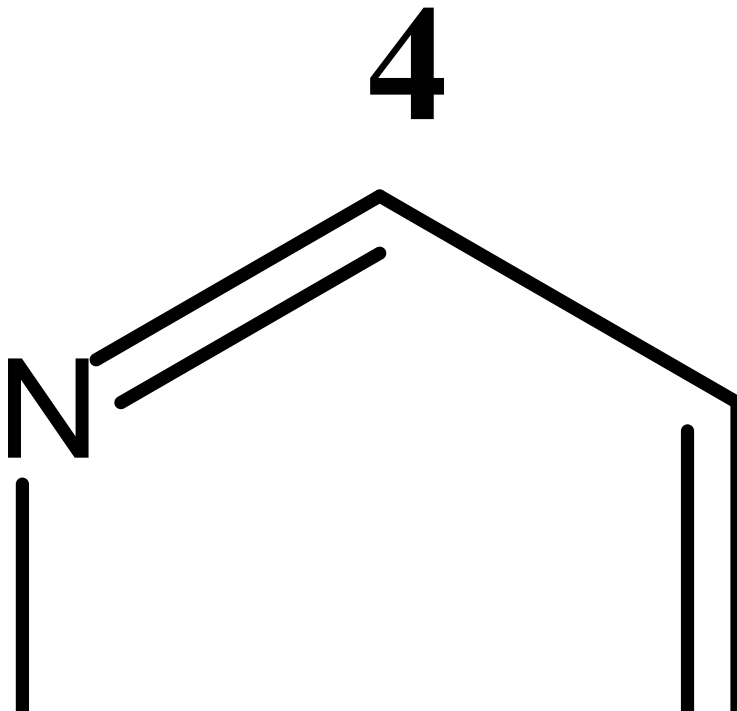
II -Les bases azotées :

Appelées ainsi car elles sont capable de s'associer à un proton H^+ en solution acide. Les bases azotées sont des molécules aromatiques dont le noyau est soit une purine (bases puriques comme la guanine et l'adénine), soit une pyrimidine (bases pyrimidiques comme la cytosine, la thymine et l'uracile). [8]

Cinq bases majeures, partagées en deux séries, entrent dans la composition des nucléotides et leurs polymères. Elles vont conférer aux composés biologiques dont elles font partie des propriétés capitales.

➤ Les bases pyrimidiques et les bases puriques :

Les dérivés *oxy* ou/et *amino* de la pyrimidine et de la purine forment les deux familles de base des nucléotides naturels.



Les noms courants des différentes bases n'ont aucun lien avec la nomenclature classique de la chimie organique, certains font référence à leurs conditions de découverte (thymine : thymus de veau).

Les nucléotides de l'ADN, comme ceux de l'ARN ne comportent que quatre de ces bases azotées :

- deux puriques communes aux deux types d'acides nucléiques.
- une pyrimidique commune: la cytosine.
- une pyrimidique spécifique: l'uracile pour l'ARN et son dérivé méthylé, la thymine pour l'ADN.

Les bases azotées sont complémentaires deux à deux, une purique s'associant toujours à une pyrimidique: l'adénine s'associant avec la thymine et la guanine avec la cytosine pour former ce qu'on appelle un « brin » d'ADN. Les bases azotées complémentaires sont reliées entre-elles par des liaisons hydrogène.

III. Propriétés importantes des bases azotées :

Leurs formules chimiques indiquent :

- Les hétérocycles azotés sont susceptibles d'ionisation.
- Les doubles liaisons créent des systèmes conjugués pour lesquels certaines propriétés physiques sont remarquables (spectre, hydrophobicité, empilement (stacking)).

III.1.La conjugaison des doubles liaisons :

La résonance entre de nombreux atomes délocalise les électrons π des doubles liaisons avec les conséquences suivantes :

- La molécule est fortement stabilisée dans une configuration plane.
- La molécule existe sous différentes formes tautomères.

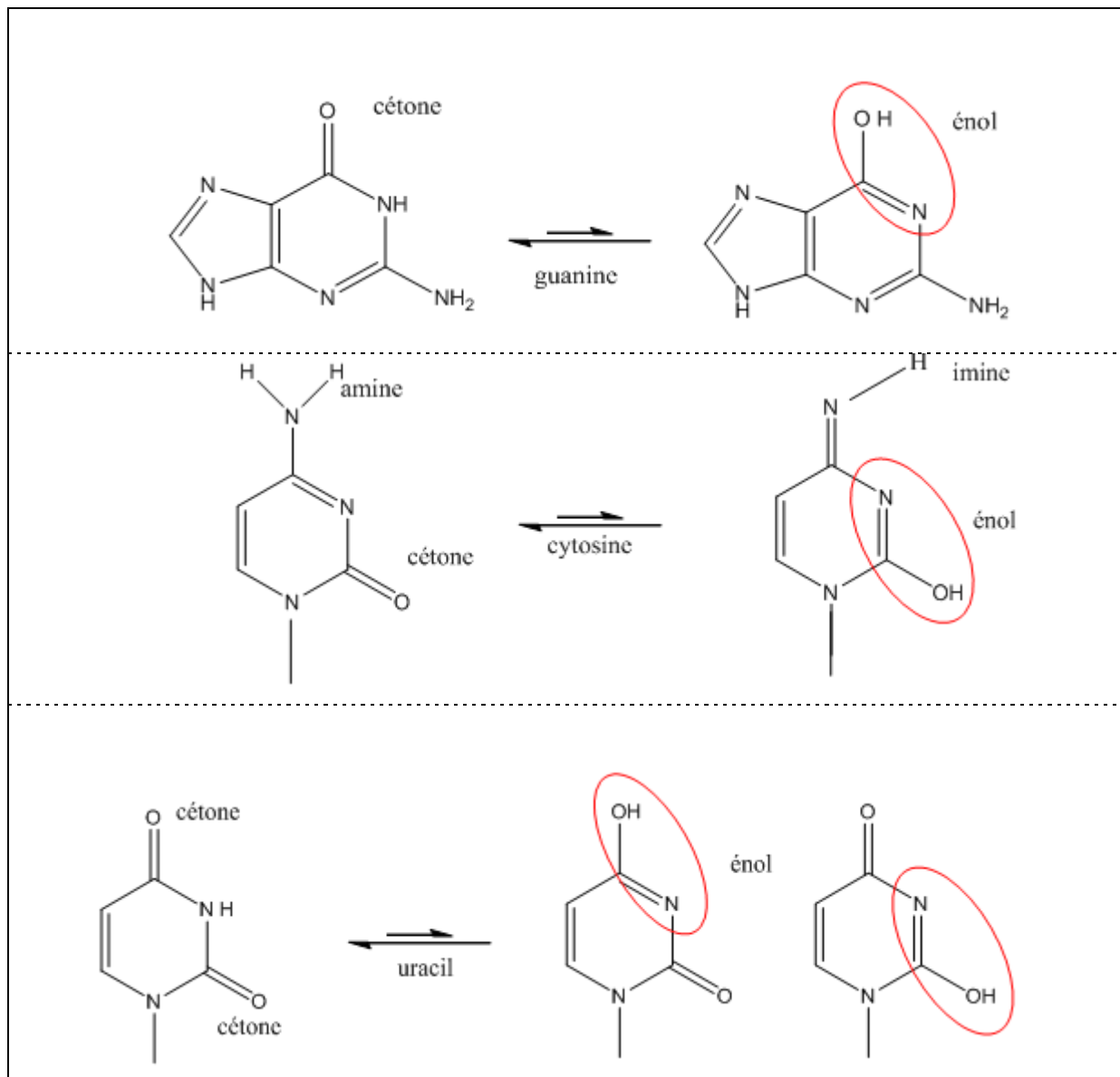


Figure 3 : La conjugaison des doubles liaisons dans les bases azotées.

Equilibres tautomériques à pH7 des différentes bases liées à un ose (nucléoside ou nucléotide) :

- Forme **lactame** à gauche (cétone).
- Forme **lactime** à droite (énol).

Les formes prépondérantes à pH7 sont les formes lactame (céto) et amino.

III.2. Les propriétés spectrales :

Les hétérocycles des différentes bases ainsi que leurs dérivés, nucléosides ou nucléotides, présentent des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet, spectres dépendant du pH. L'aire de ces spectres dans cette région est plus élevée pour les purines (à deux cycles): leurs absorptions sont donc plus importantes. Ces propriétés optiques sont communément utilisées pour la détection, le dosage et le contrôle de pureté d'acides nucléiques.

La fluorescence de ces bases est par contre inutilisable: l'émission se situe dans la région UV 300-320 nm et elle est très faible (400 fois plus faible que celle du tryptophane pour les purines et 2500 fois pour les pyrimidines).

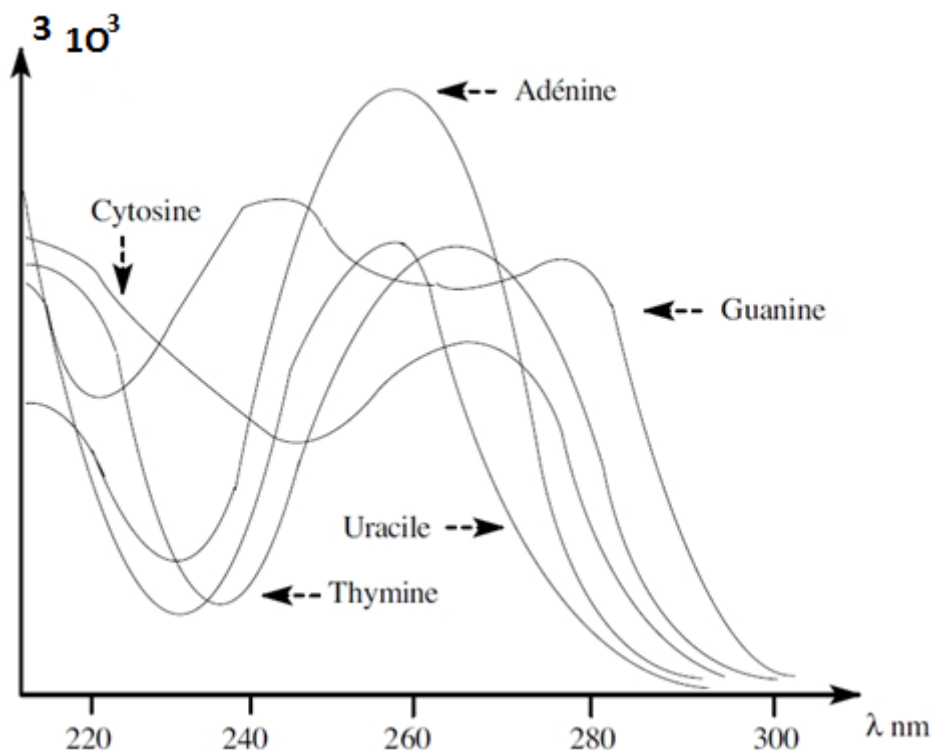


Figure 4 : Courbe d'absorption dans l'UV des bases azotées (pH=7).

III.3- Les transformations chimiques des bases :

1) La lente désamination est spontanée dans les cellules (100 fois moins importante pour les purines par rapport aux pyrimidines) :

Cytosine \longrightarrow uracile

5- méthylcytosine \longrightarrow thymine

Adénine \longrightarrow hypoxanthine

guanine \longrightarrow xanthine

2) Les radiations altèrent les bases :

- L'irradiation dans l'ultraviolet ouvre les liaisons de deux bases superposées et les pontes par des liaisons covalentes.
- Les radiations ionisantes (rayons X ou gamma) ouvrent les cycles et les cassent.

3) de nombreux agents chimiques réagissent avec les bases :

- L'acide nitreux (HNO_2) et l'hydrogénosulfite de sodium HNO_3 ont une action désaminante. Ils font partie des conservateurs dans l'industrie alimentaire.
- Les espèces réactives de l'oxygène (peroxydes, radicaux libres) font subir des dommages oxydatifs.

III.4- Les différents groupes ionisables des acides nucléiques :

Les différents groupes ionisables des acides nucléiques sont de trois types et d'un type particulier correspondant aux formes tautomères de l'équilibre forme céto et forme éno (lactame et lactime). La nature de l'ose n'a aucun effet pour ces phénomènes d'ionisation.

III.4.1 -Les azotes des cycles des bases pyrimidiques et puriques :

Lorsque les bases puriques ou pyrimidiques sont liées à un ose (liaison N-osidique), la protonation d'un azote du cycle correspond au cas plus simple des bases de type pyrrole ou pyridine. Il faut noter que la conjugaison des liaisons du doublet libre de l'azote avec les doublets des électrons π aboutit à la règle simple suivante:

- La protonation d'un azote d'un cycle empêche la protonation des autres atomes azotes.
- L'uracile et la thymine n'ont aucun atome azote protoné.

III .4.2 - Les groupes amino liés aux cycles des bases :

Les groupements amino liés au cycle peuvent être protonés et ce plus facilement qu'un azote du cycle. Le doublet de l'azote de ce groupement amino peut se conjuguer partiellement avec les électrons du cycle, empêchant la protonation des autres azotes.

III.4.3 - Les formes tautomères (lactame et lactime) :

Nous avons vu (page 3) que la présence d'un groupement céto lié à un cycle entraînait l'existence de formes tautomères par le passage de la forme céto en forme éno. Cette dernière fonction peut libérer un proton à pH basique (acide faible de pK d'environ 9,2 à 9,5), entraînant l'apparition d'une charge négative.

III.4.4- En guise de conclusion :

Les bases puriques et pyrimidiques, liées à un ose (liaison N-osidique), portent des groupes ionisables qui peuvent libérer des protons :

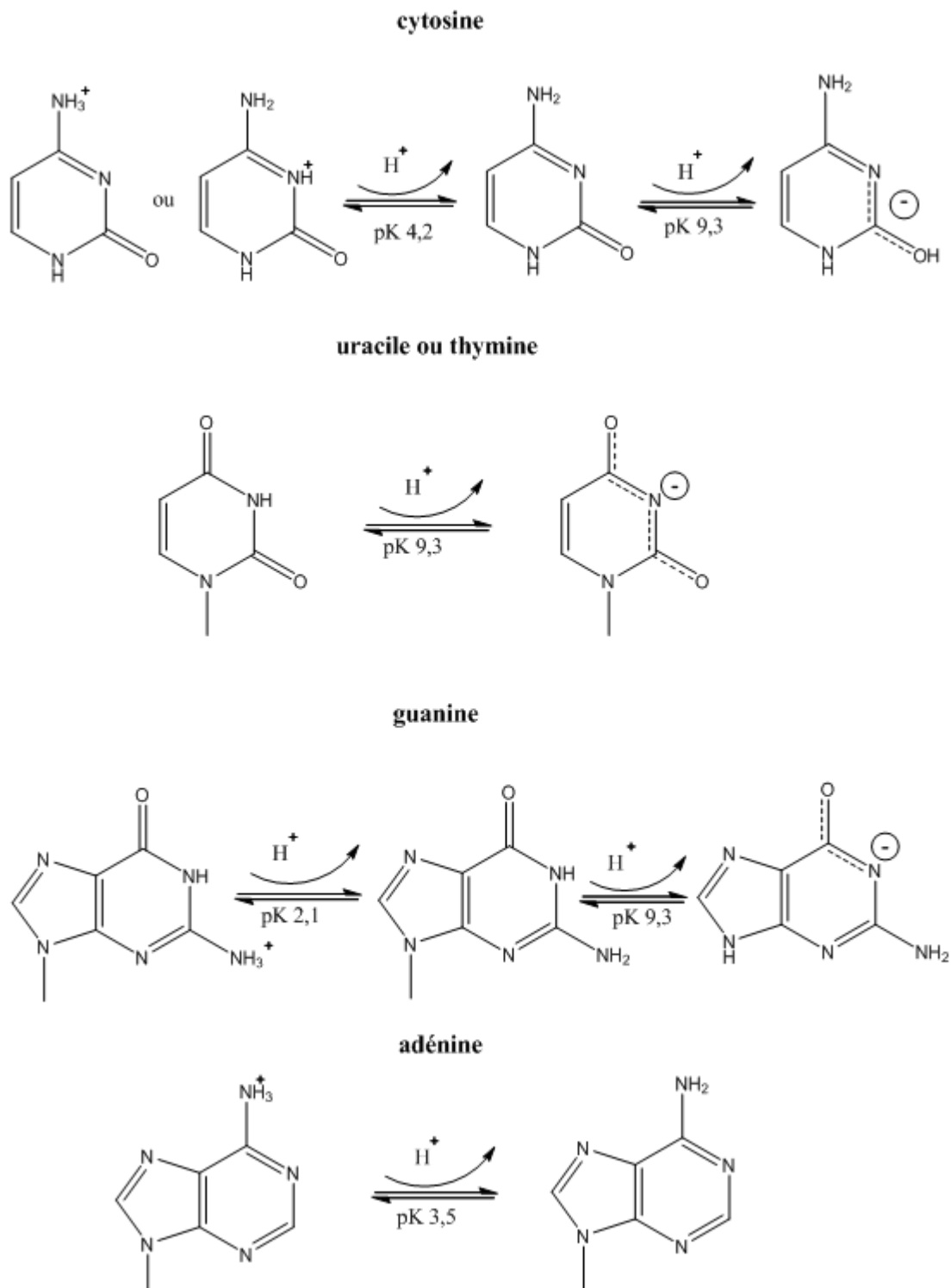


Figure 5 : Ionisation des bases azotées.

A un pH voisin du pH physiologique (6,5), les bases puriques ou pyrimidiques ne portent aucune charge.

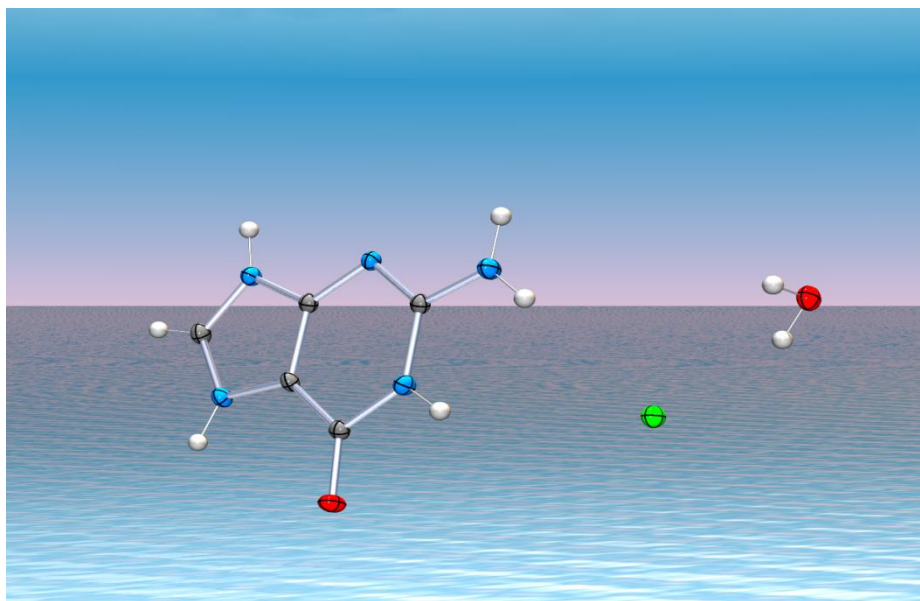
REFERENCES :

- [1] A. Geffri. (1994), vol. 322 (23 ref.), pp. 21-25.
- [2] R. Chidambaram and M. Ramanadhama. Volume 174, Issues 1-4 (1991) Pages 300-305.
- [3] D. Voet et J. G. Voet. Biochimie. P. 260.
- [4] H. Lodish, A. Berk, P. Matsudaira, J. Darnell, C. A. Kaiser, P. L. Masson. *Biologie moléculaire de la cellule*. P.104-105.
- [5] F. Crick et J. Watson (1953), *Nature* – Vol 171, page 737.
- [6] L. M. Prescott, J. P. Harley, D. A. Klein, C.M. Bacq-Calberg, J. Dusart. (2003). *Microbiologie*. 2^e édition française. De Boeck Université.
- [7] A. J. F. Griffiths, C. Sanlaville. (2001). *Analyse génétique moderne*. Traduction de la 1^{re} édition américaine. De Boeck Université.
- [8] J. Etienne, J Etienne-Decant, E. Clauser, C. Housset, P. Roingard. (2006). *Biochimie génétique, biologie moléculaire*. 9^e édition. MASSON.

DEUXIÈME
PARTIE

CHAPITRE I

LES LIAISONS HYDROGÈNE DANS LE COMPOSÉ CHLORURE DE GUANINIUM MONOHYDRATE



I- Introduction :

Le composé étudié dans ce chapitre contient la base azotée guanine, composant de la double hélice d'ADN et d'ARN et constituant ainsi le pilier de l'information génétique. Un nombre d'analogues synthétiques de la base purique ont été explorés et définis comme des inhibiteurs métaboliques efficaces utilisés en chimiothérapie. Leurs mécanismes d'action sont peu connus. Ces composés sont utilisés comme mimes et substituant compétitifs des purines et pyrimidines naturelles [1, 2, 3]. La base purique guanine entre dans la composition de plusieurs cofacteurs enzymatiques sous forme d'esters phosphoriques ou nucléotides (exemple: Guanosine-5'-monophosphate = GMP). Des études sur l'enzyme ribonucléase T1 [4], comprenant une guanine dans son site de liaison, ont montré que la guanine tenait un rôle important dans la reconnaissance du substrat ceci est dû aux liaisons établies par la guanine avec les acides aminés du site catalytique de la protéine.

Dans le but d'étudier les interactions qu'établissent cette base purique et surtout les liaisons hydrogène, une série de synthèse utilisant la guanine a été réalisée. Cette série de synthèse a abouti à quatre composés contenant la guanine avec différents acides minéraux: Guaninium dinitrate dihydrate [5], guaninium perchlorate dihydrate [6], guaninium sulfate monohydrate [7] et chlorure de guaninium monohydrate, objet de cette étude.

II-Synthèse :

Une série de synthèses a été effectuée dont le but d'élaborer des composés hybrides en utilisant des bases azotés et des acides aminés avec des différents acides minéraux, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.

Tableau I : résultats des synthèses réalisées pour l'obtention des composés hybrides contenant des bases azotées.

Réactions faites dans des solutions aqueuses sous température ambiante	Résultats des synthèses	Système cristallin et paramètres de maille
Créatinine + HNO ₃	Hydrogen bonding in creatinium nitrate [8]	Orthorhombique (Pbca) a = 16.6509(3) Å b = 9.7336(2) Å c = 8.9989(3) Å
Adénine + HNO ₃ Adénine + Cytosine + HNO ₃ Adénine + Créatinine + HNO ₃ Adénine + L-leucine + HNO ₃ Adénine+DL-lysine monohydrochloride+HNO ₃	Structure of bisadeninium Dinitrate monohydrate, (C ₅ H ₇ N ₅ ⁺ .2NO ₃ ⁻) ₂ .H ₂ O [9]	Monoclinique (P2 ₁ /m) a = 11.705(2) Å b = 6.363(1) Å, β = 104.241°(6) c = 11.280(1) Å
Adénine + Thymine + HClO ₄	Diprotonated adeninium diperchlorate hydrate at 120°K [10]	Triclinique (P -1) a = 7.7777(2) Å, α = 88.703(2)° b = 8.5114(2) Å, β = 70.074(2)° c = 11.0871(3) Å, γ = 64.789(2)°
Cytosine + guanine + HNO ₃ Cytosine + DL-acide aspatrique + HNO ₃ Cytosine + Créatinine + HNO ₃	Cytosinium nitrate [11]	Monoclinique (Cc) a = 14.676(2) Å b = 7.435(2) Å, β = 111.79(2)° c = 7.574(2) Å
Thymine + HNO ₃ Thymine + Créatinine + HNO ₃ Thymine + L-leucine + HNO ₃ Thymine + guanine + HNO ₃ Thymine + DL-tyrosine + HNO ₃ Thymine + DL-asparagine monohyd+ HNO ₃	Thymine monohydrate [12]	Monoclinique (P2 ₁ /c) a = 6.077 Å b = 27.682 Å, β = 94.19° c = 3.816 Å
L-glutamine + L- phenylalanine + HNO ₃ DL-lysine monochloride+DL-tyrosine + HNO ₃ L-histidine+acide aminobenzoïque + HNO ₃ L-glutamine + guanine + HClO ₄ 3-aminobenzoïque + HClO ₄ L-leucine + HNO ₃ L-alanine + HNO ₃ DL-asparagine monohydrate 98%+ HNO ₃ L-glutamine + HNO ₃ L-leucine + L-acide aspatrique + HNO ₃ L-acide aspatrique+HNO ₃	Pas de cristallisation	
L-histidine+acide aminobenzoïque+ HNO ₃ L-Phalnine + cytosine+ H ₃ PO ₄ Cytosine + L-alanine + HNO ₃ Cytosine + HNO ₃ Cytosine + Thymine + HNO ₃ acide aminobenzoïque+ L-Phalnine + HNO ₃ Guanine + L-glutamine + HClO ₄ Guanine + L-acide aspatrique + HNO ₃ Guanine + adénine + HNO ₃	Mauvaise cristallisation	

Le composé chlorure de guaninium monohydrate (**CGM**) a été obtenu après plusieurs semaines, par évaporation lente d'une solution aqueuse de guanine et d'acide chlorhydrique. Les cristaux se présentent sous forme de losange jaune. La guanine n'étant pas soluble dans l'eau, elle n'est dissoute que dans une eau acidifiée par l'acide chlorhydrique.

III-Conditions d'enregistrement et affinement de la structure :

L'affinement des paramètres de la maille et la collecte des données d'un cristal jaune soigneusement sélectionnée, a été effectué après l'enregistrement des intensités diffractées et collectées sur un diffractomètre à quatre cercles de type Xcallibur muni d'un détecteur bidimensionnel CCD Sapphire2, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau II :

<i>Données cristallographiques</i>	<i>Conditions d'enregistrement</i>
$C_5 H_6 N_5 O_2^+ \cdot Cl^- \cdot H_2O$ Mr = 205.61 Radiation $K\alpha$ du Mo. Monoclinique .P2 ₁ /n. a = 4.4281 Å. b = 10.0420 (1) Å. c = 18.2260 (2) Å. β = 95.8404 (1) °. θ = 3.0 – 32.8°. Paramètres de maille à partir de 28725 réflexions. μ = 0.45 mm ⁻¹ T = 100 (2) °K V = 806.249 (1) Å ³ . Z = 4. Dx = 1.694 g Cm ⁻¹ . F ₀₀₀ = 424	Diffractomètre Oxford Xcallibur Détecteur bidimensionnel Sapphire 2 CCD. Mode de balayage : ϕ . Correction d'absorption : Aucune. 28725 réflexions mesurées. 2776 réflexions indépendantes. 2301 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$. Rint = 2.94 % Θ_{max} = 32.8 ° h = -6 → 6 k = -15 → 14 l = -26 → 25

L'ensemble de traitements nécessaires pour la résolution structurale a été réalisé par le biais des programmes disponibles dans l'interface WINGX [13].

La localisation des atomes et l'affinement de la structure qui a conduit à des facteurs de reliabilité $R = 3.31\%$ et $R_w = 9\%$ ont été effectués via le programme Sir92 [14] et Shelxl 97 [15] respectivement. Les résultats de l'affinement sont confinés dans le tableau II.

Les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes autre que les atomes d'hydrogène sont définis anisotropes. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différence. Les paramètres des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène et d'azotes sont affinés avec leurs facteurs d'agitations thermiques isotropes tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$ (N ou O). Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone sont affinés en mode rigide avec $C-H = 0.95 \text{ \AA}$ et $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$ (C).

Les tableaux I et III en annexe I regroupent les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique.

Tableau III : Affinement de la structure :

Affinement en F^2
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$
$R_w(F^2) = 0.090$
$S = 1.059$
2776 réflexions
139 paramètres.
$(\Delta/\sigma) \text{ max} = 0.001$
$\Delta/\rho \text{ max} = 0.61 \text{ e \AA}^{-3}$
$\Delta/\rho \text{ min} = -0.29 \text{ e \AA}^{-3}$
$W = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0517P)^2 + 0.2638P]$
Où $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

IV-unité asymétrique:

La structure étudiée est formée d'une entité cationique qui est la guaninium $C_5H_6N_5O^+$ monoprotonée, une entité anionique qui est l'ion chlorure Cl^- , et une molécule d'eau H_2O (fig.1).

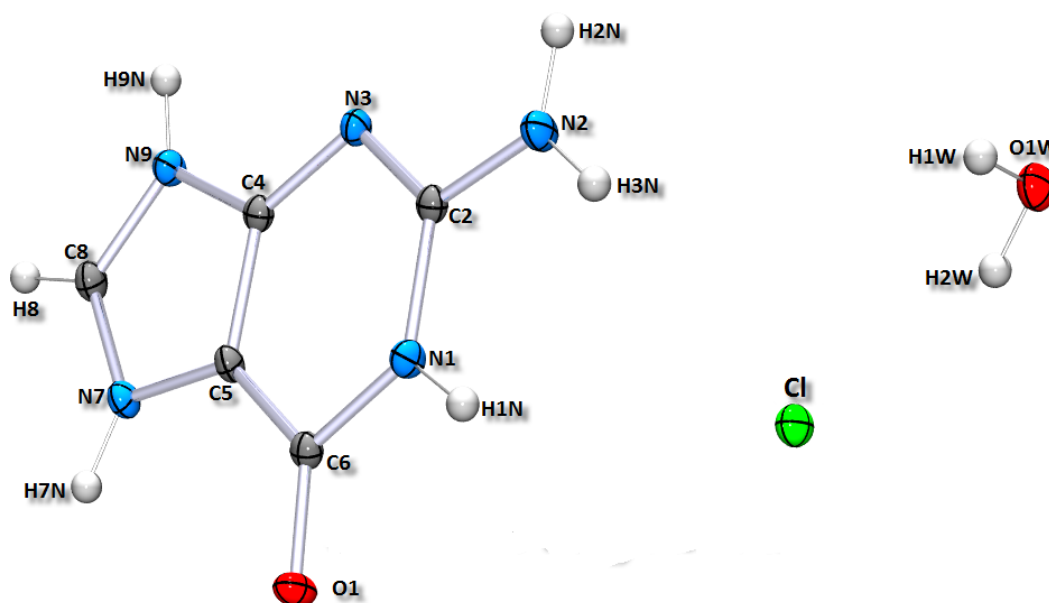


Figure 1: Unité asymétrique du composé chlorure de guaninium monohydrate.

▪ Protonation du cation guaninium :

La structure du cristal guaninium monohydrate a été déterminée en 1951 par *Broomhead* [16] utilisant l'enregistrement photographique technique. Broomhead n'avait aucune possibilité de localiser la position des atomes d'hydrogène et a donc suggéré quatre tautomères pour le cation guaninium monohydrate (fig. 2).

Le site le plus favorable pour la protonation de la molécule de la guanine N (7), a été déterminé par *R. Taylor et ses collaborateurs* en 1982 [17] en utilisant des données de structures à base du cation guaninium extraites de la base de données la Cambridge Structural Database (CSD).

L'influence de la protonation de la guanine se ressent au niveau des liaisons et des angles autour de l'atome protoné. Ceci se traduit par l'augmentation de l'angle C5-N7-C8.

Ils ont constaté d'importants changements dans la géométrie du squelette de la purine produite par l'influence de la protonation, notamment les changements dans l'angle C5-N7-C8. Sa valeur est de $104,2(3)^\circ$ dans la neutre guanine molécule et $108.0(2)^\circ$ dans la molécule protonée. Les distances et les angles des liaisons présentées dans le présent travail sont en accord avec les résultats ci-dessus, à savoir la valeur de l'angle C5 - N7- C8 108.34° .

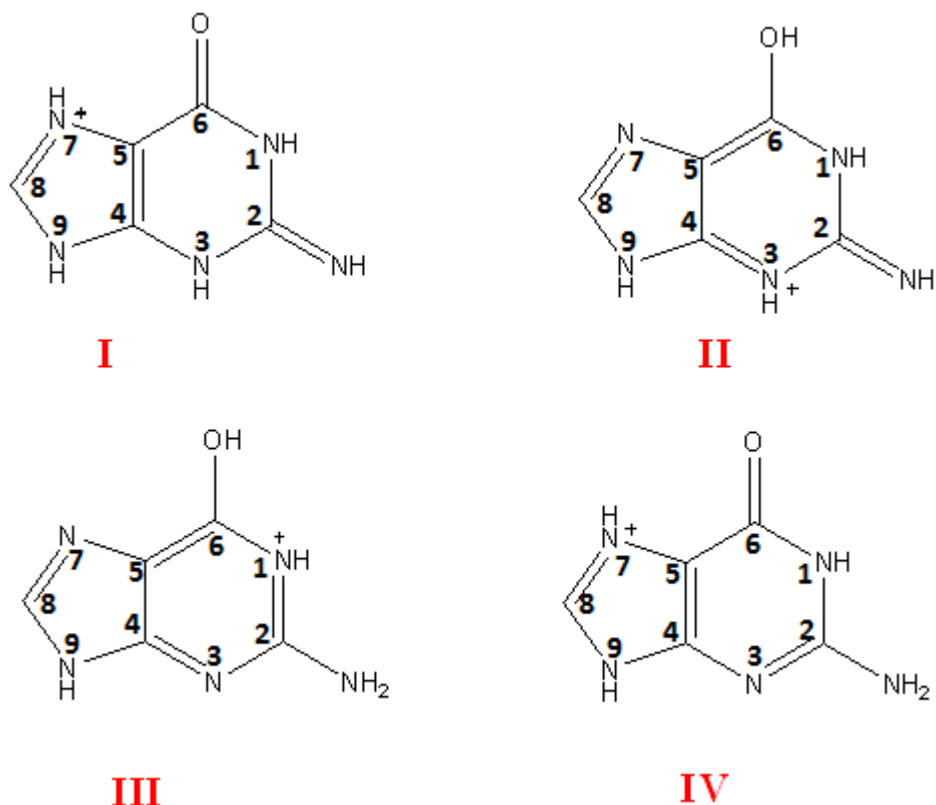


Figure 2 : les quatre tautomères proposés par Broomhead

Le même type de protonation est observé dans des composés contenant le même cation comme : Guaninium monohydrate [18], Bis (guaninium) Hydrogenphosphate 2.5-Hydrate [19], chlorure de guaninium dihydrate [20], (guaninium phosphite monohydrate, guaninium phosphite dihydrate, guaninium phosphate monohydrate) [21], Anhydrous guanine [22].

Mais il existe où le cation guaninium est diprotoné comme dans les composés: dichlorure de guaninium [23] guaninium sulfate monohydrate [7], guaninium dinitrate dihydrate [24].

V- Liaisons hydrogène dans le composé CGM :

La structure se présente sous forme de couches formées par une succession de dimères cationiques où la jonction entre ces couches est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O, N-H...N, N-H...Cl et O-H...Cl établies par les différents entités en tant qu'accepteurs et donneurs respectivement. (Tableau III).

Tableau III : liaisons hydrogène du composé :

	D	H	A	Code de sym	D - H	H...A	D...A	D - H...A
a	N1	H1N	O1W ⁱ	2_546	0.871(12)	1.866(13)	2.7322(13)	173(15)
b	O1W	H1W	Cl ⁱⁱ	1_455	0.843(15)	2.273(15)	3.1154(9)	178.4(17)
c	N2	H2N	N3 ⁱⁱⁱ	3_566	0.854(13)	2.150(13)	3.0032(13)	177.8(14)
d	O1W	H2W	Cl	_	0.847(14)	2.381(15)	3.1680(9)	154.8(15)
e	N2	H3N	Cl ⁱⁱ	1_455	0.855(10)	2.618(14)	3.2730(11)	134.3(14)
f	N7	H7N	O1 ^{iv}	3_756	0.871(13)	1.864(13)	2.7304(13)	172.9(14)
g	N9	H9N	Cl ^v	3_666	0.851(13)	2.297(13)	3.1480(10)	177.5(13)
h	C8	H8	Cl ^{vi}	4_554	0.95	2.7600	3.5761(12)	144.00
i	C8	H8	O1W ^v	3_666	0.95	2.4200	3.0622(14)	125.00

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

V.1-liaison hydrogène des différentes entités :

Cette structure comporte quatre types de liaisons hydrogène (fig.3) :

- **Cation – anion:** le cation forme trois liaisons avec l'anion Cl⁻ : N9 – H9N...Cl, C8 – H8...Cl et N2- H3N...Cl.
- **Cation – cation:** le cation forme deux liaisons hydrogène avec deux cations symétrique; la liaison N7–H7N...O1 et la liaison N2– H2N...N3. Cette dernière, par l'effet du centre d'inversion (i) se présente sous forme de cycle donnant ainsi naissance à des dimères cationiques.
- **Cation – molécule d'eau:** le cation est lié à l'oxygène de la molécule d'eau par deux liaisons hydrogène modérées; N1 – H1 ...O1W, C8 – H1W...O1W.
- **Molécule d'eau – anion:** la molécule d'eau forme deux liaisons modérées avec deux anions Cl⁻: O1W – H1W...Cl et O1W – H2W...Cl.

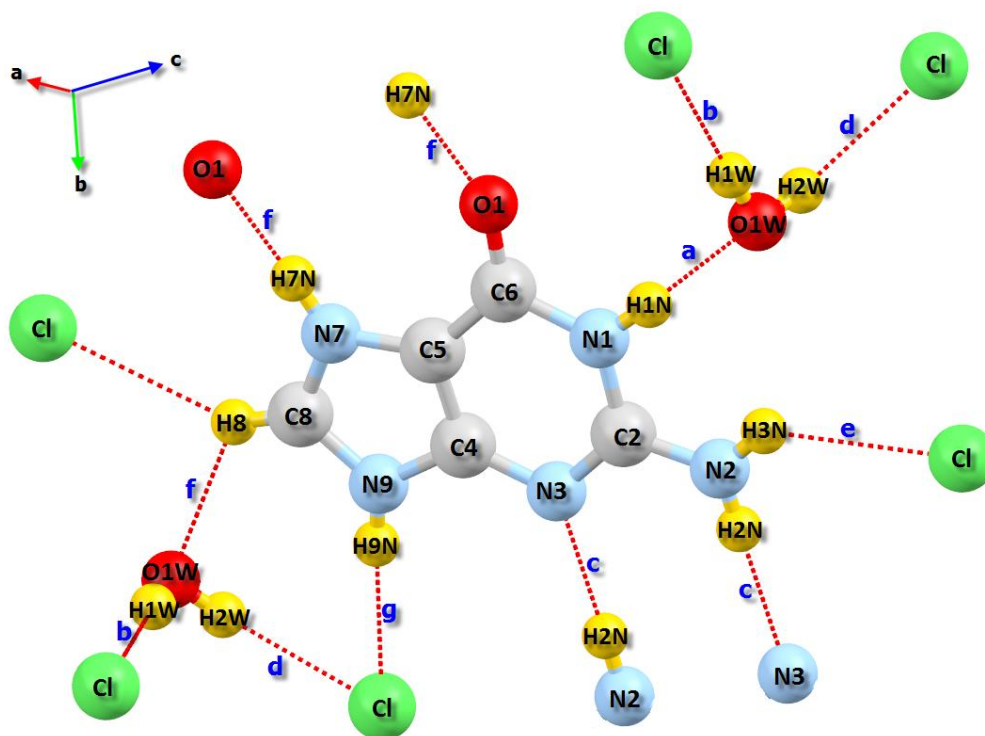


Figure 3 : Les différents liaisons hydrogène établies par le cation.

V.2 -réseau de liaisons hydrogène :

V.2.a- liaisons hydrogène de type N-H...N :

La seule liaison de ce type est finie, elle lie l'atome N2 de la fonction amine du cation guaninium et l'atome N3 du cation contigu par la liaison N2–H2N...N3. Par l'effet du centre d'inversion, cette liaison se présente sous forme d'un cycle donnant naissance à des dimères cationiques (fig. 4).

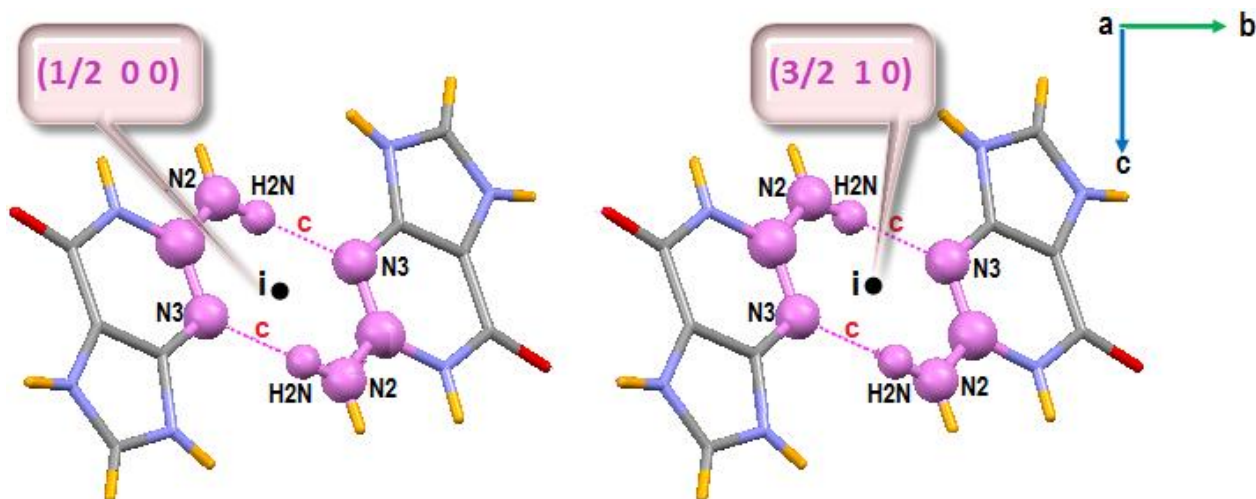


Figure 4 : Liaisons de type N-H...N.

V.2.b- Liaison de type N-H....Cl :

La structure contient deux liaisons de ce type: N2 - H3N...Cl et N9 - H9...Cl. Chaque atome de chlore est ponteur entre deux cations symétriques liés, assurant ainsi la jonction entre les chaînes de dimères cationique suivant l'axe c (fig.5).

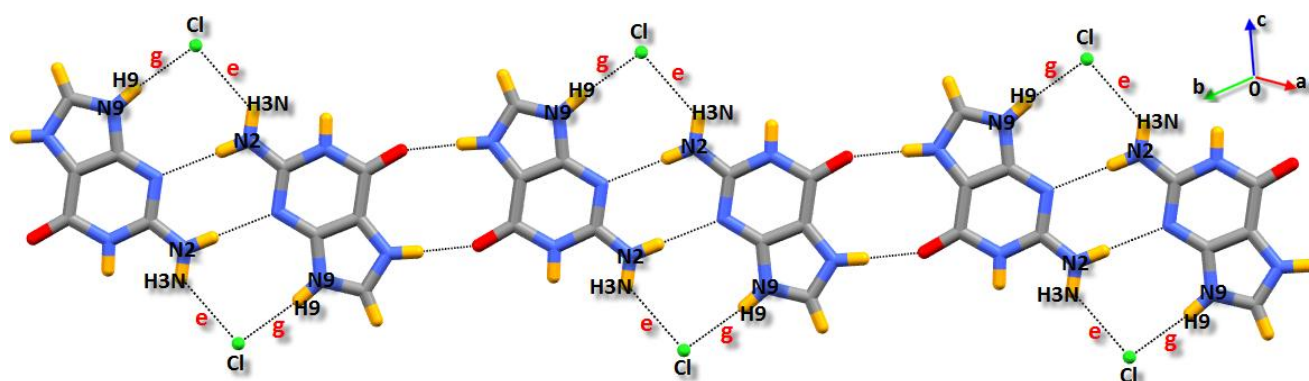


Figure 5 : Liaison N - H...Cl dans le composé CGM.

V-2-c- Liaison de type N-H....O :

Les deux liaisons de ce type sont finies et sont entre deux cations dans le premier cas et entre un cation et une molécule d'eau dans le deuxième cas. La première liaison met en jeu l'hydrogène de l'atome N7 du premier cation et l'oxygène de la fonction oxo O1 du deuxième cation formant ainsi la liaison N7-H7N...O1. Comme pour la liaison N-H...N interactions, cette liaison se présente sous forme de cycle par l'effet du centre d'inversion (i) reliant les dimères cationiques et permettant ainsi leur enchaînement suivant l'axe \vec{a} . La deuxième liaison, N1-H1N...O1W, est établie par l'hydrogène de l'atome N1 du cation et l'oxygène de la molécule d'eau O1W (fig.6).

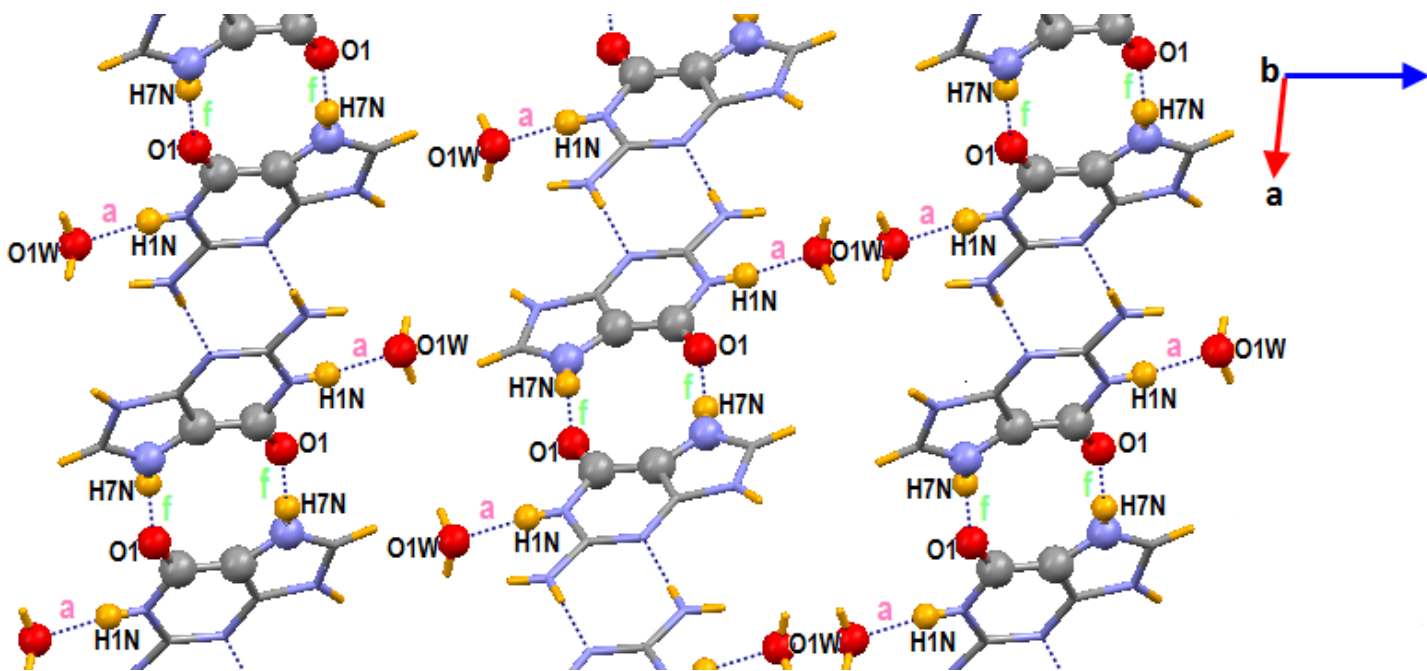


Figure 6: Liaisons de type N-H...O dans le composé CGM.

V -2-d : liaisons hydrogène de type O - H...Cl :

Chaque anion chlorure Cl^- est ponteur entre deux molécules d'eau par le biais des deux liaisons hydrogène $\text{O1W-H1W}\dots\text{Cl}$ et $\text{O1W-H2W}\dots\text{Cl}$ créant ainsi des chaînes infinies anion-molécule d'eau qui se déploient en zigzag suivant l'axe a (fig.7).

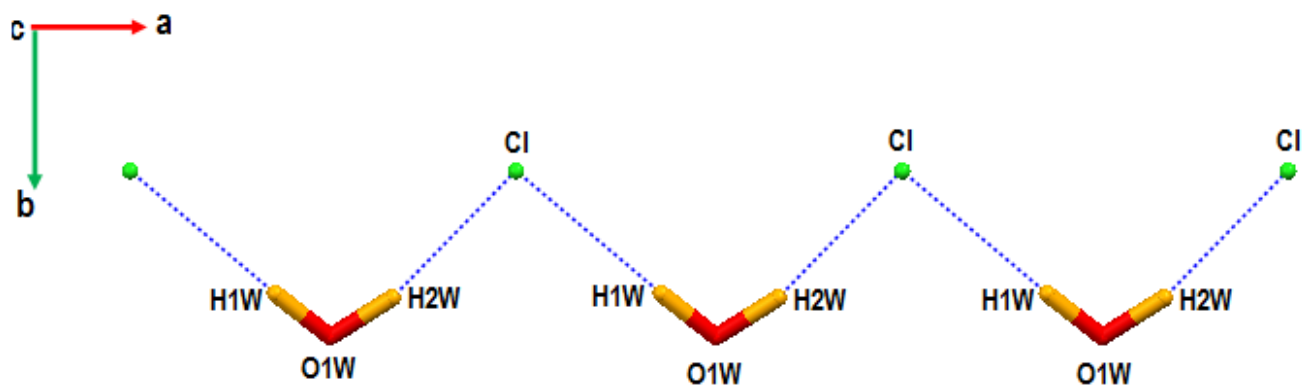


Figure 7 : L'enchaînement des liaisons O-H...Cl.

V -2-e : liaisons hydrogène de type C -H...Cl et C-H...O:

L'atome d'hydrogène H8 établit une liaison à trois centres avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau O1W et l'anion Cl^- (fig. 8).

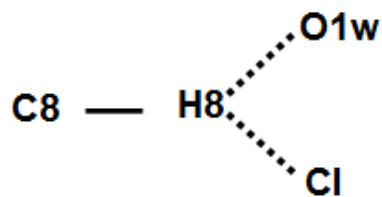


Figure 8: Liaisons C-H...Cl et C-H...O dans le composé.

V.3- graphe du modèle des liaisons hydrogène :

V.3.a- graphe qualitatif :

Afin de bien comprendre le réseau de liaisons hydrogène formant l'édifice cristallin du composé CGM, les atomes peuvent être réduits à des points, les liaisons covalentes à des traits et les liaisons hydrogène à des pointillés. On peut présenter le groupe des motifs des liaisons hydrogène établies par le cation comme la fig. 9.

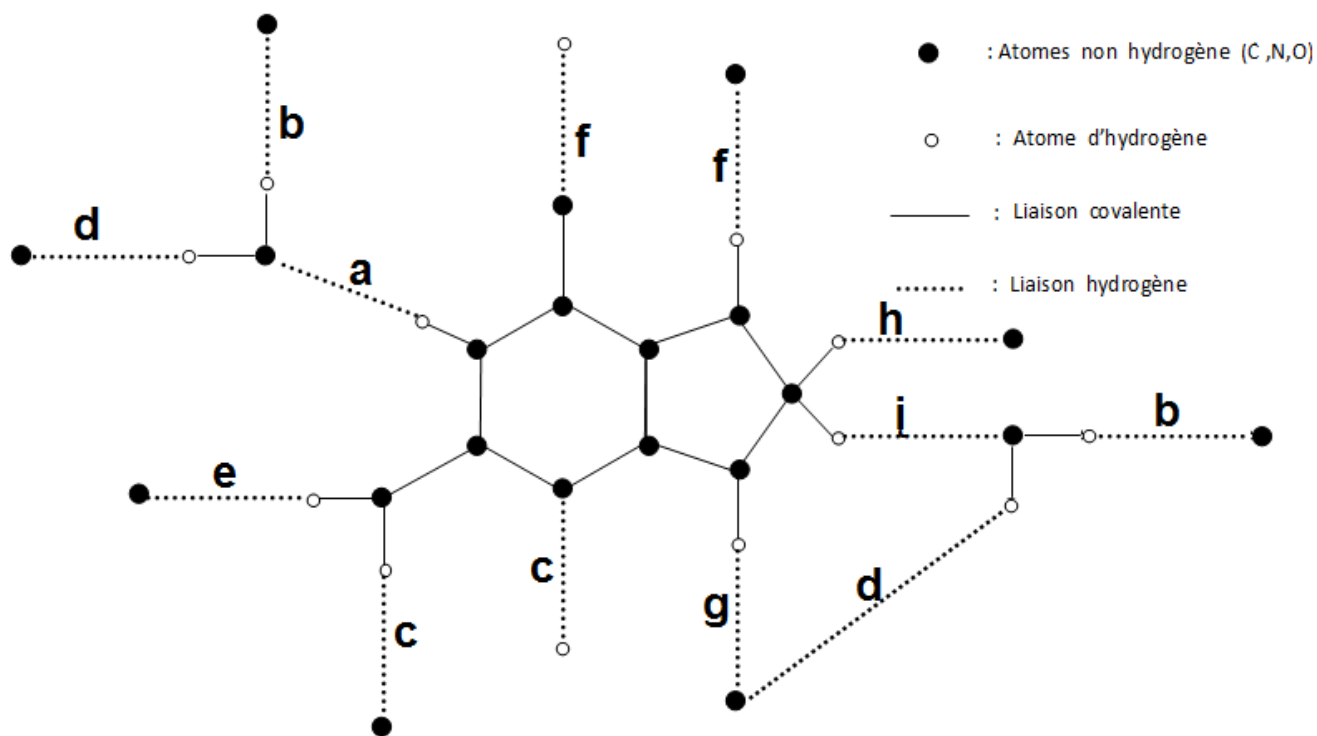


Figure 9 : Graphe qualitatif du composé CGM.

La décomposition des liaisons hydrogène présentées dans la fig.9 donne des motifs du type **D** (chaîne finies) pour toutes les interactions entre les trois entités: cation, anion et molécule d'eau fig.10. Les deux interactions cation – cation se présentent sous forme de cycle par l'effet du centre d'inversion (i) à (0 0 0). Le graphe unitaire qualitatif du composé CGM s'écrit donc :

$$N1 = D(\vec{a}) D(\vec{b}) D(\vec{d}) D(\vec{e}) D(\vec{g}) D(\vec{h}) D(\vec{i}) R(\vec{c}) R(\vec{f}).$$

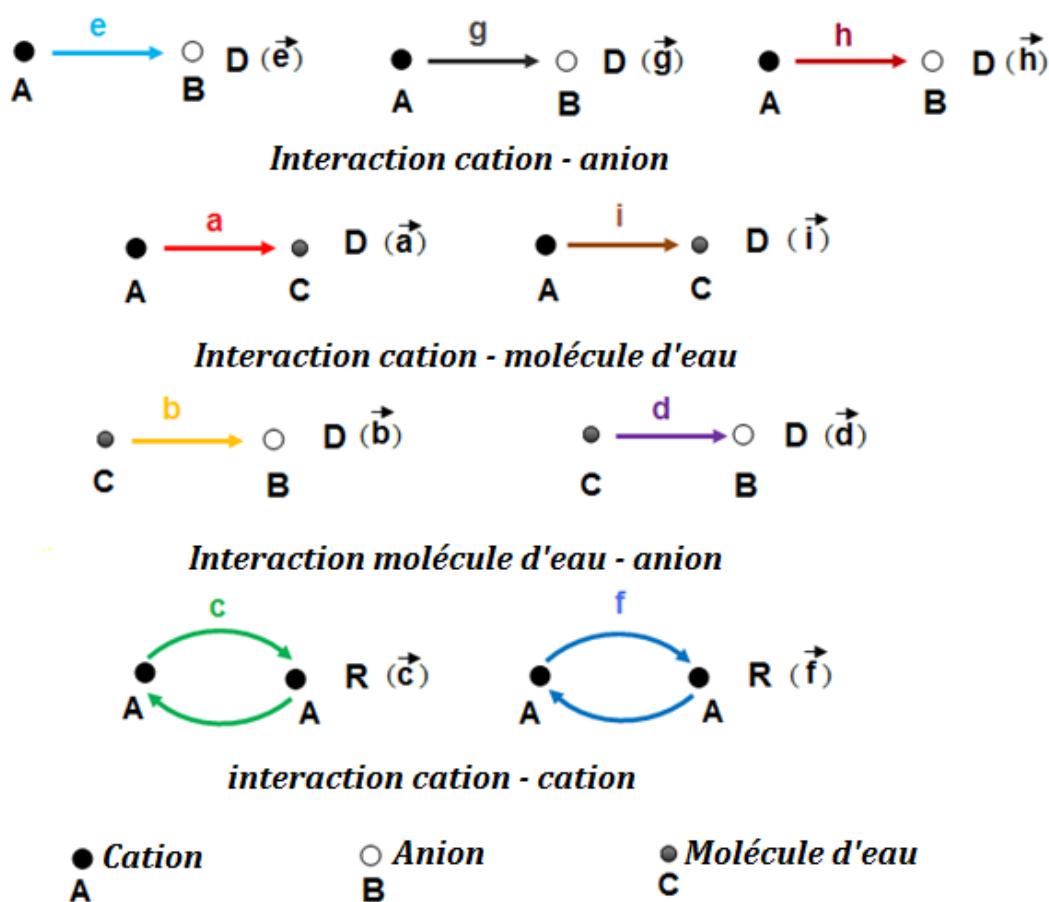


Figure 10: Détail des liaisons hydrogène dans le composé CGM.

❖ **passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif :**

Décrire le motif d'une liaison hydrogène ne se limite pas à donner l'allure de cette dernière, il est important de donner en plus le nombre d'atomes impliquant cette liaison et ceci, en détaillant le nombre d'atomes donneurs, le nombre d'atomes accepteurs et le nombre d'atomes la formant. Un calcul simple en prenant en compte les liaisons covalentes permet le passage du graphe qualitatif (qui ne donne que l'allure de la liaison) au graphe

quantitatif (qui donne le détail des atomes impliqués dans cette liaison). L'exemple suivant explique les étapes suivies pour faire ce passage.

■ **Calcul du degré de la chaîne finie $D(\vec{g} \vec{f} \vec{g})$:**

- ❖ Il y'a deux combinaisons des liaisons hydrogène : $\vec{g} \vec{f}$ et $\vec{f} \vec{g}$.
- ❖ Le nombre de liaisons covalentes entre \vec{g} et \vec{f} est **4** (voire tableau V annexe I).
- ❖ Il y a **5** liaisons covalentes entre \vec{f} et \vec{g} .
- ❖ Le nombre de liaisons hydrogène engagées dans cette chaîne est **3**.
- ❖ le calcul du degré de cette chaîne est le suivant :

$$n = 4 + 5 + 3 = 12$$

■ **calcul du nombre d'accepteurs dans la chaîne $D(\vec{g} \vec{f} \vec{g})$:**

Le nombre d'atomes accepteurs $\langle a \rangle$ est le nombre des liaisons hydrogène de la chaîne moins le nombre des liaisons hydrogène qui partagent le même accepteur.

Partager le même accepteur, c'est à dire, les flèches des deux liaisons sont tête – à – tête et le nombre de liaisons covalentes entre elles est égal à 0.

Dans l'exemple $D(\vec{g} \vec{f} \vec{g})$; on n'a pas de liaisons de ce type, et donc on obtient :

$$a = 3 - 0 = 3$$

■ **calcul du nombre de donneurs dans la chaîne $D(\vec{g} \vec{f} \vec{g})$:**

De la même façon on calculera le nombre de donneurs avec une simple différence.

Le partage du même donneur se fait quand l'orientation est queue à queue.

$$d = 3 - 0 = 3$$

Et donc le graphe quantitatif de la chaîne $D(\vec{g} \vec{f} \vec{g})$ s'écrit : **$D_3^3(12)$** .

La combinaison binaire de ces liaisons donne différents types de graphes: chaînes finies, infinis et cycles (tableau IV annexe I).

La figure ci-dessous donne un aperçu sur les principaux graphes de liaisons hydrogène pouvant décrire l'empilement de cette structure:

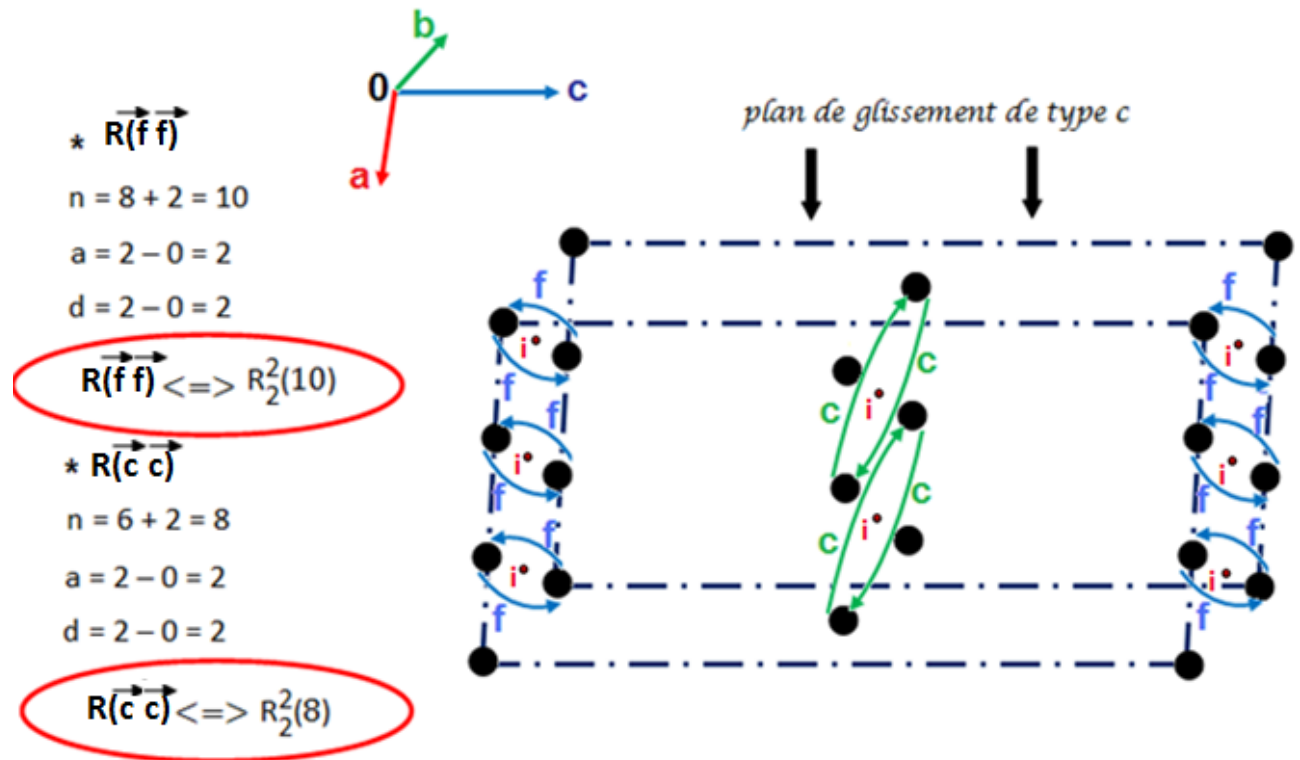


Figure 11 : Cycles responsables de la présence de dimères cationiques.

V.3.b- graphe unitaire (quantitatif) du modèle de liaisons hydrogène de la structure :

La structure cristalline du CGM est stabilisée par neuf liaisons hydrogène différentes dont sept se présentent sous forme de chaînes finies **D** et deux sous forme de cycle **R** (fig.12). Le graphe unitaire du composé est donc :

$$N1 = \text{D D D D D D D } R_2^2(8) R_2^2(10).$$

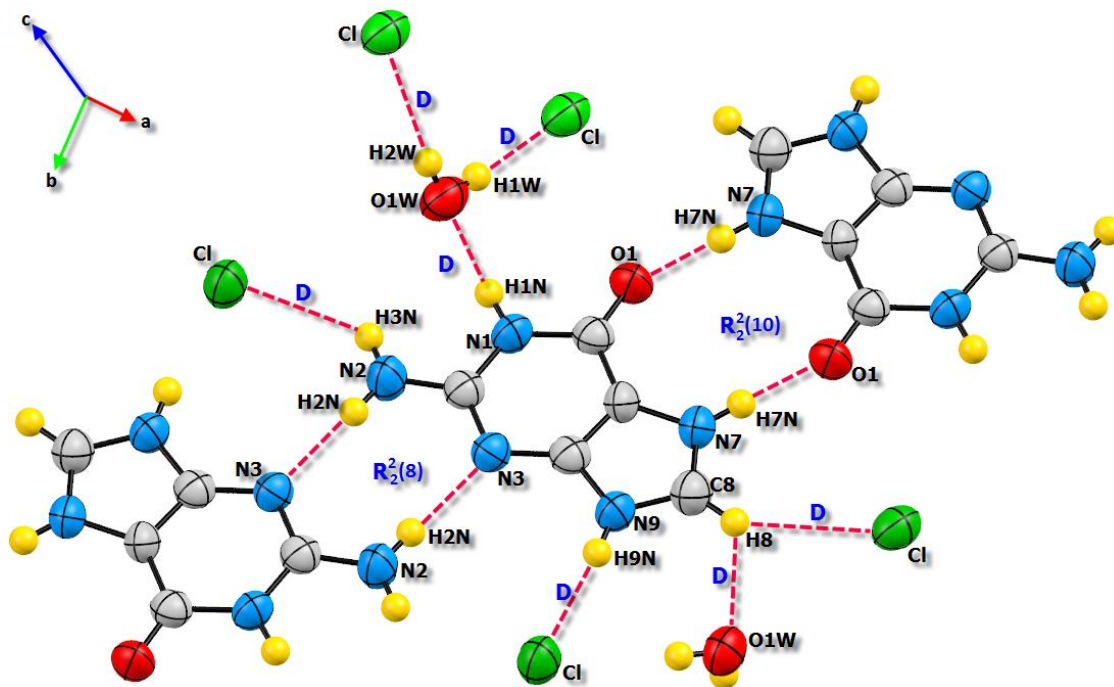


Figure 12 : Graphe unitaire du composé CGM.

La combinaison des différentes liaisons cation-cation, anion-cation, cation-molécule d'eau et anion-molécule d'eau génère des graphes binaires sous forme de chaînes finies ou infinies et de chaînes finies de cycles (tableau IV annexe I et fig. 13). Les chaînes finies de cycle mettent en jeu les liaisons cation-cation qui ont des motifs de type $R_d^a(n)$.

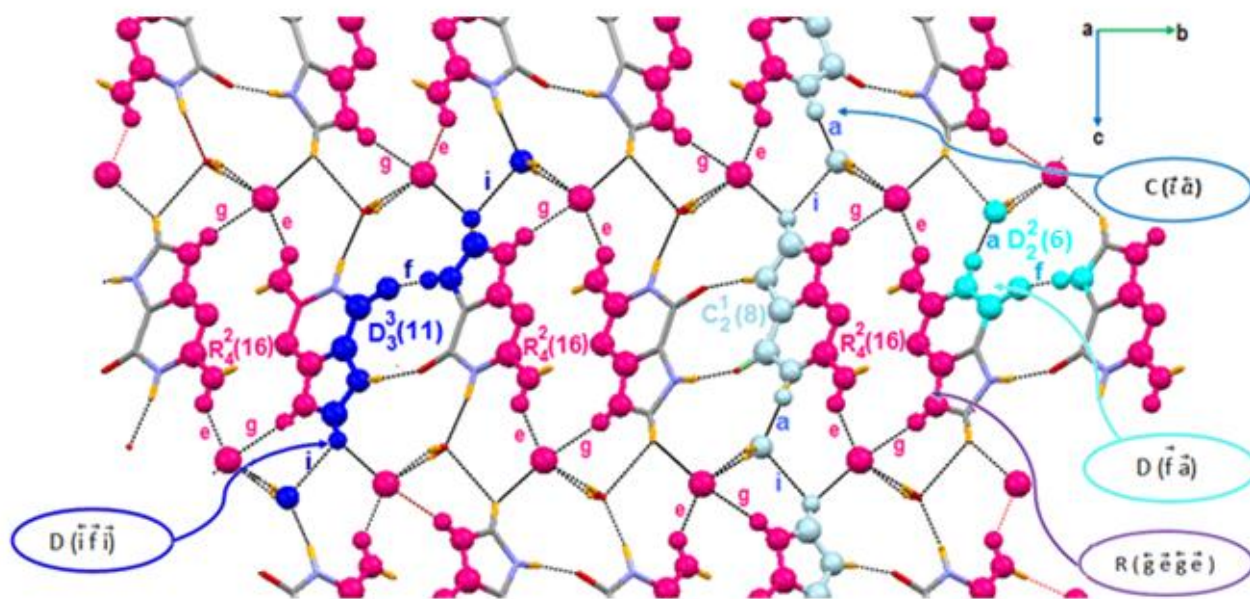
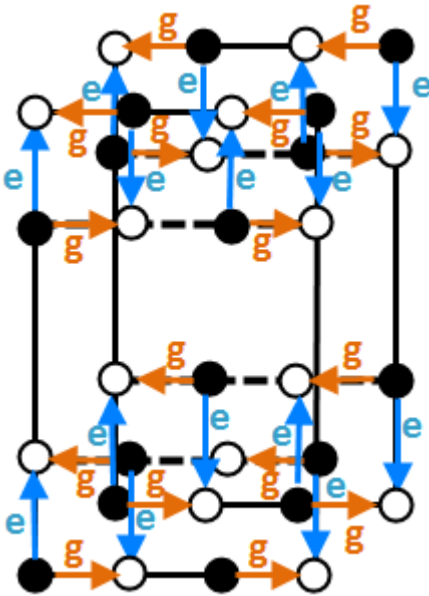
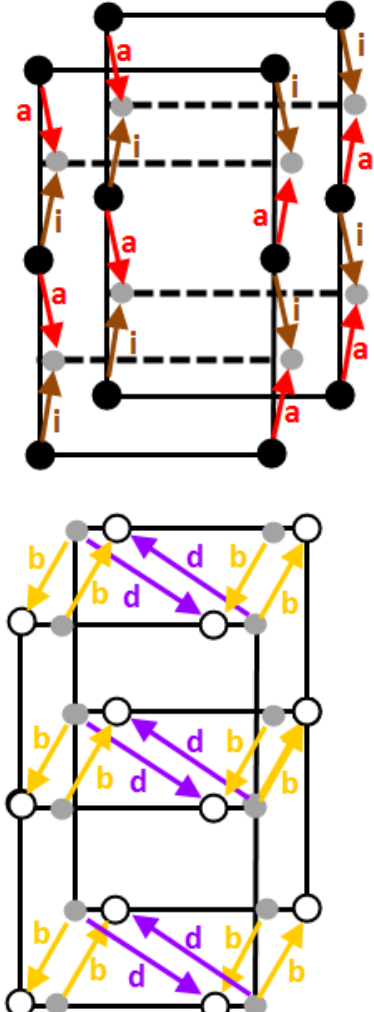


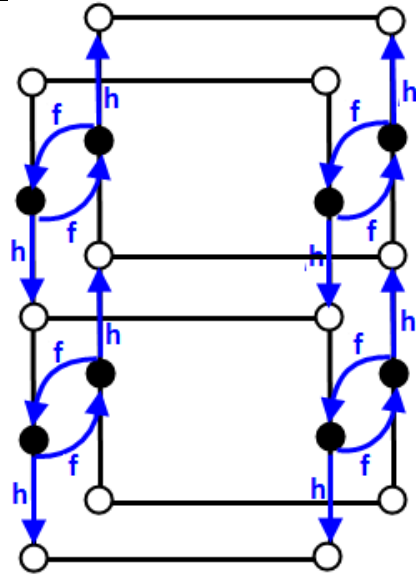
Figure 13 : Quelques motifs du graphe binaire.

<p>cycle</p>	<p>* $R(\bar{g} \ \bar{e} \bar{g} \ \bar{e})$</p> <p>$n = 6 + 0 + 6 + 0 + 4 = 16$ $a = 4 - 1 - 1 = 2$ $d = 4 - 0 = 4$</p> <p>$R(\bar{g} \ \bar{e} \ \bar{g} \ \bar{e}) \Leftrightarrow R_2^2(16)$</p>	
<p>Chaines infinies</p>	<p>* $C(\bar{i} \ \bar{a})$</p> <p>$n = 0 + 6 + 2 = 8$ $a = 2 - 1 = 1$ $d = 2 - 0 = 2$</p> <p>$C(\bar{i} \ \bar{a}) \Leftrightarrow C_2^1(8)$</p> <p>* $C(\bar{d} \ \bar{b})$</p> <p>$n = 2 + 0 + 2 = 4$ $a = 2 - 1 = 1$ $d = 2 - 0 = 2$</p> <p>$C(\bar{d} \ \bar{b}) \Leftrightarrow C_2^1(4)$</p>	

**Chaines
finies**

* $D(\overleftarrow{h} \overrightarrow{f} \overrightarrow{h})$
 $n = 3 + 5 + 0 + 3 = 11$
 $a = 3 - 0 = 3$
 $d = 3 - 0 = 3$

$D(\overleftarrow{h} \overrightarrow{f} \overrightarrow{h}) \Leftrightarrow D_3^3(11)$

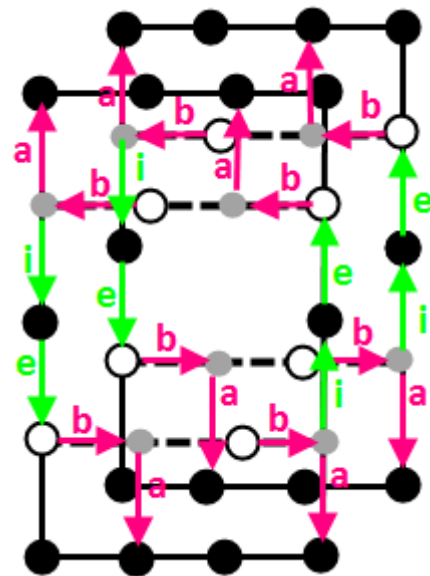


* $D(\overleftarrow{b} \overleftarrow{a})$
 $n = 1 + 0 + 2 = 3$
 $a = 2 - 0 = 2$
 $d = 2 - 0 = 2$

$D(\overleftarrow{b} \overleftarrow{a}) \Leftrightarrow D_2^2(3)$

* $D(\overleftarrow{i} \overleftarrow{e})$
 $n = 7 + 0 + 2 = 9$
 $a = 2 - 0 = 2$
 $d = 2 - 0 = 2$

$D(\overleftarrow{i} \overleftarrow{e}) \Leftrightarrow D_2^2(9)$



VI- Description de la structure :

Le cation guaninium est monoprotoné au niveau du site N7 de la guanine. Les deux entités cationiques forment un angle de $78,54^\circ$. L'axe 2_1 parallèle à l'axe \vec{b} génère une file cationique à $1/4$ et $3/4$ de l'axe \vec{b} et à $(1/2, 1/4, 1/2)$ et $(1/2, 3/4, 1/2)$, donnant naissance ainsi à des files cationiques qui se déploient suivant les deux diagonales de la face (\vec{a}, \vec{c}) (fig. 14).

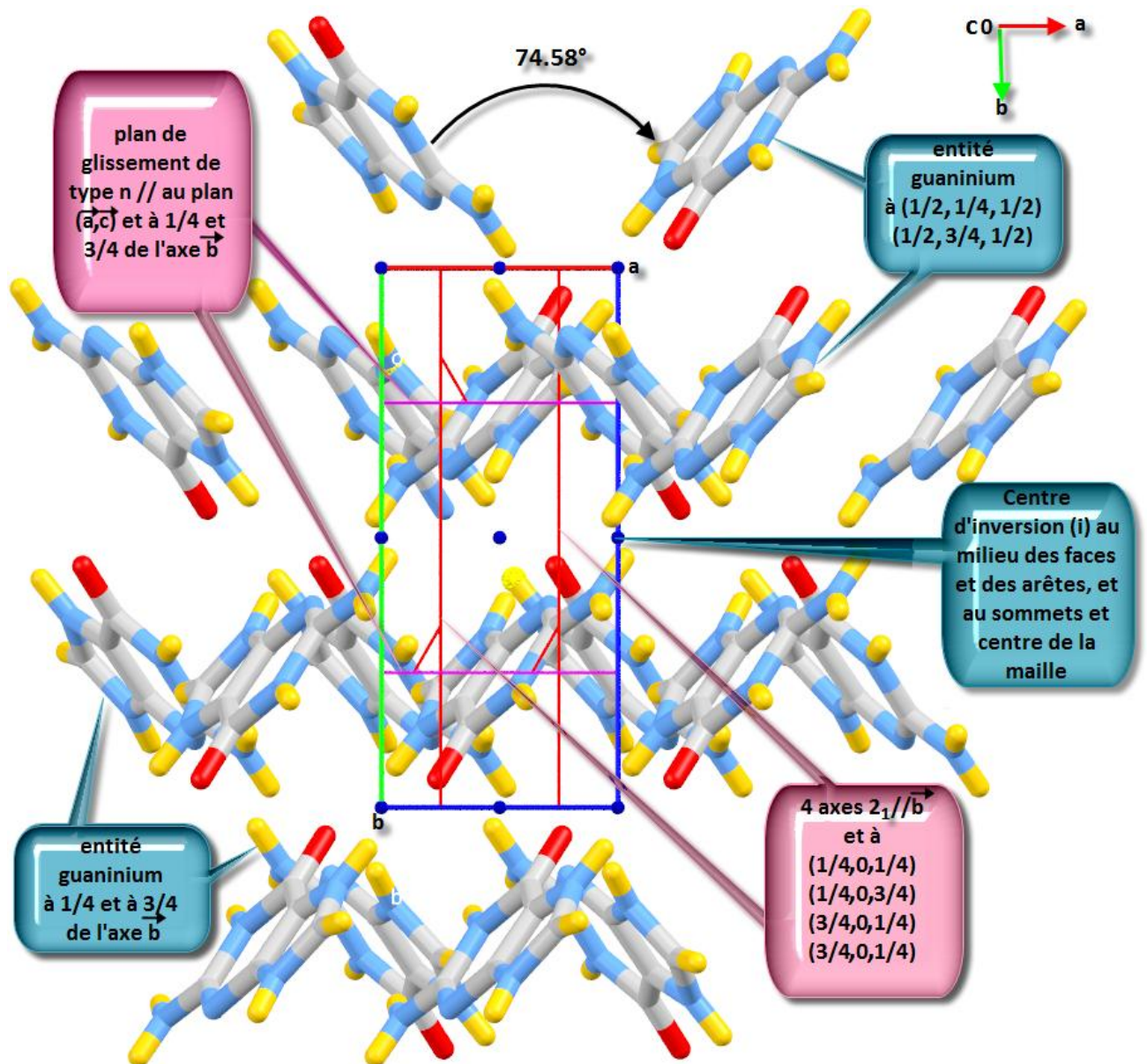


Figure 14: Projection de l'entité cationique guaninium suivant le plan (\vec{a}, \vec{b}) avec tous les éléments de symétrie.

Le cation guaninium est lié à deux cation symétriques par le biais de deux liaisons hydrogène différentes de type N–H...N et N–H...O1. Ces liaisons se présentent par l'effet du centre d'inversion (i) à (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2) sous forme de cycles $R_2^2(8)$ et $R_2^2(10)$ donnant naissance à un enchaînement de dimères cationiques qui se développent suivant l'axe \vec{b} (fig.15).

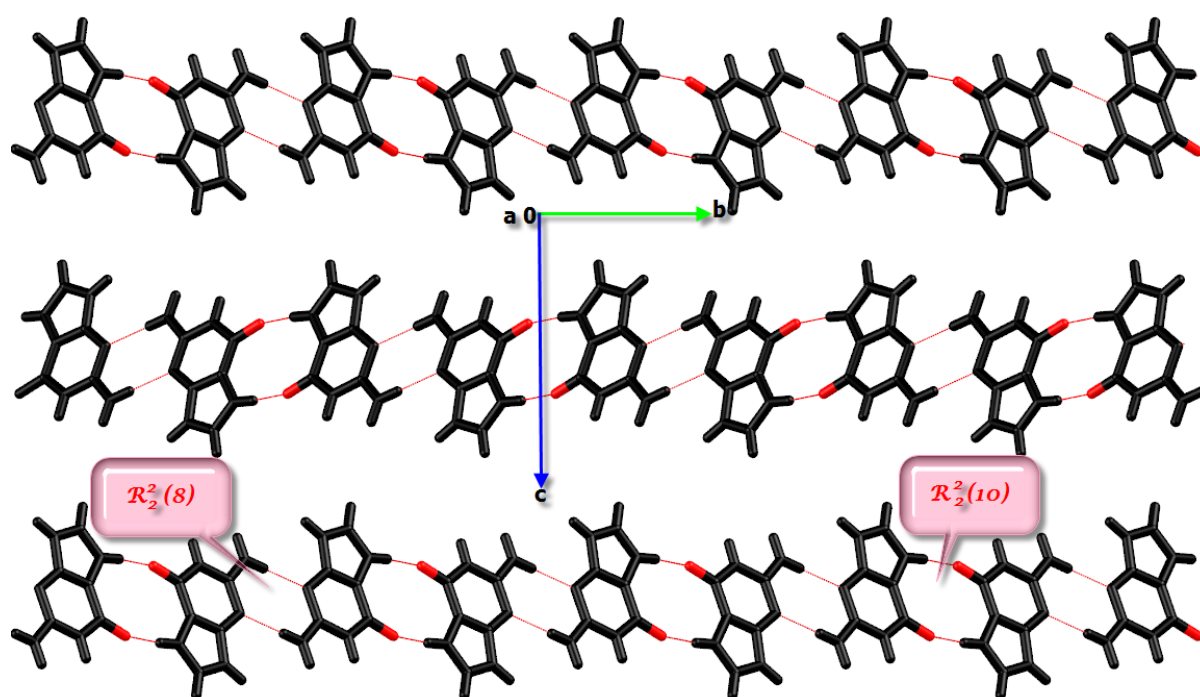


Figure 15 : Enchaînement de dimères cationiques.

Les liaisons hydrogène des différentes entités avec la molécule d'eau relient les chaînes de dimères cationiques parallèles et assurent ainsi la jonction tridimensionnelle de la structures. (fig.16).

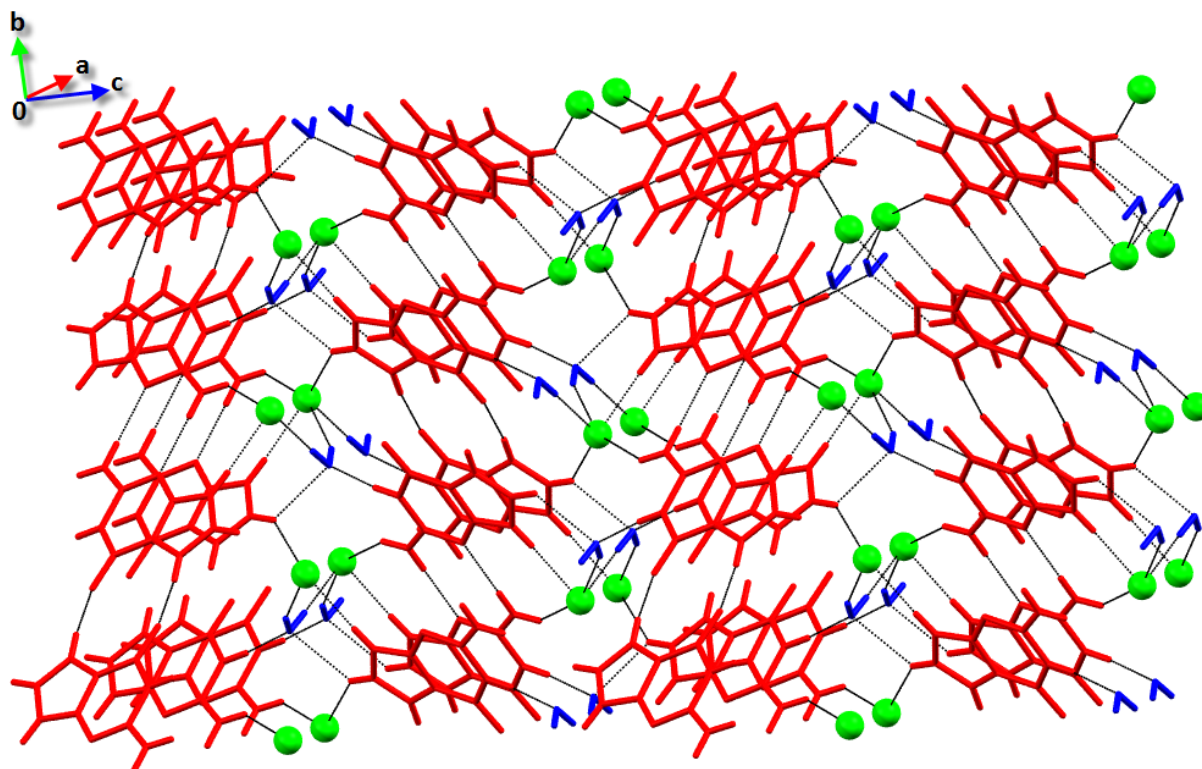


Figure 16 : La jonction entre les différentes entités.

VII - Discussion de la structure :

Une étude comparative entre le composé chlorure de guaninium monohydrate et deux autres structures: chlorure de guaninium dihydrate [20] (**CGD**) et dichlorure de guaninium [23] (**DCG**) est effectuée dans cette partie.

Tableau IV : Les paramètres des mailles dans les deux composés.

Chlorure de guaninium monohydrate	chlorure de guaninium dihydrate
$C_5 H_6 N_5 O_2^+ \cdot Cl^- \cdot H_2O$ Monoclinique ($P2_1/n$) $a = 4.4281 (0) \text{ \AA}$ $b = 10.0420 (1) \text{ \AA}$ $c = 18.2260 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 95.8404 (1)^\circ$ $V = 806.25 (1) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$	$C_5 H_6 N_5 O^+ \cdot Cl^- \cdot 2 H_2 O$ Monoclinique ($P2_1/c$) $a = 4.8587(11) \text{ \AA}$ $b = 13.228(3) \text{ \AA}$ $c = 14.612(3) \text{ \AA}$ $\beta = 93.862(4)^\circ$ $V = 937.0(4) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$

La protonation du cation dans les trois structures est identique, dans le cas du DCG en plus de l'atome N7, le cation est protoné au niveau de N3. Il est important de noter que dans le cas du composé CGD, la nomenclature des atomes est différente des deux autres composés et l'atome d'azote N7 a le label N4.

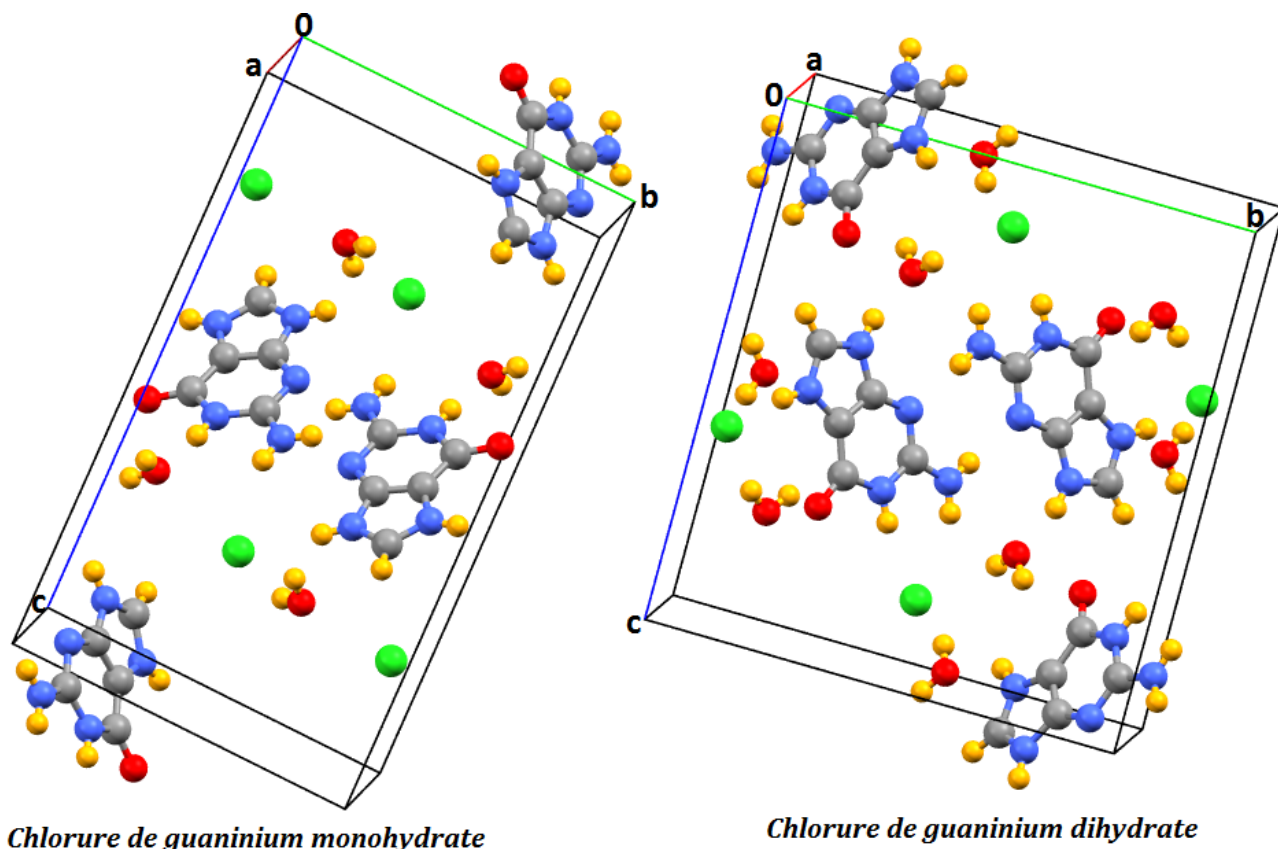


Figure 18: Mailles élémentaires des deux composés CGM et CGD.

Les mêmes dimères cationiques formés par les liaisons hydrogène cation-cation de motif $R_2^2(8)$ sont observés dans les deux structures CGM et CGD. Cependant la deuxième molécule d'eau dans le CGD s'insère entre deux dimères cationiques et empêche la formation des cycles $R_2^2(10)$ observés dans le cas de CGM, impliquant ainsi la rupture de l'enchaînement de ces dimères (fig.19 et 20).

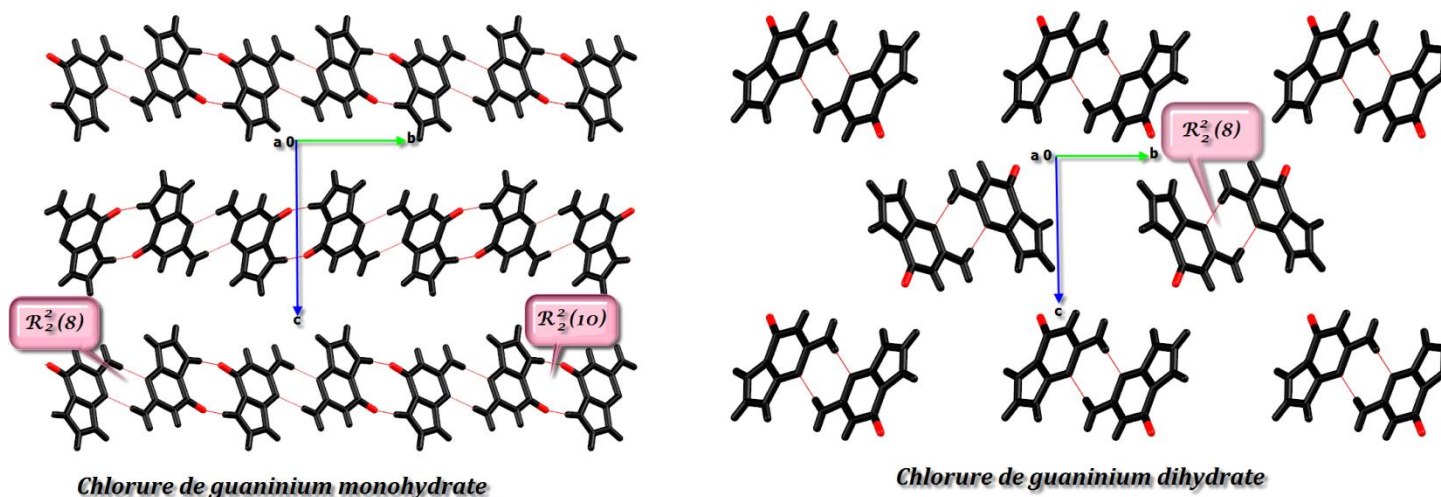


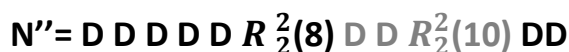
Figure 19 : Enchaînement des couches cationiques.

Ce genre de dimères est également présent dans les composés: Bis guaninium Hydrogenphosphate 2.5-Hydrate [19], sels de Guaninium [21], dichlorure de guaninium [23], guaninium monohydrate [18], et Guaninium 9-(2-Hydroxyethyl) [25].

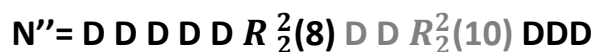
Les liaisons hydrogène de type cation-cation ayant pour motif $R_2^2(10)$ dans CGM sont rompus par la présence de la deuxième molécule d'eau dans CGD. Ces deux liaisons deviennent de type cation-molécule d'eau dans CGD ($N4-H4...O2w$ et $O1w - H2w...O4$) et sont sous forme de chaînes finies de motif D.



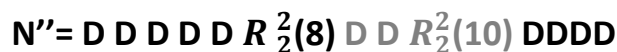
On note l'absence des liaisons $C-H...O1w$ et $C-H...Cl$ dans le composé CGD



Par contre la liaison à deux centres $N2-H3N...Cl$ devient à trois centres dans le composé CGD donnant naissance d'une liaison chélatée.



Une des molécules d'eau dans CGD effectue une liaison de type $O1w-H1w...Cl$.



Donc le graphe unitaire du composé CGD s'écrit :



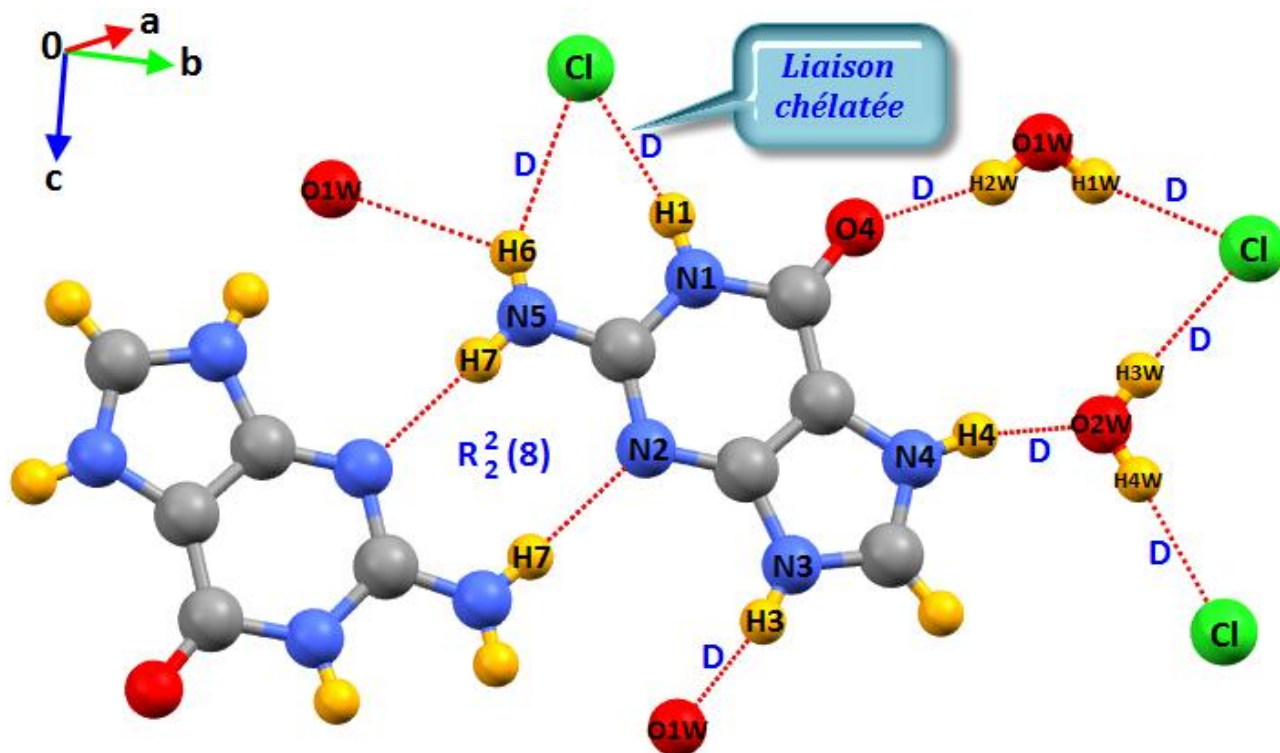
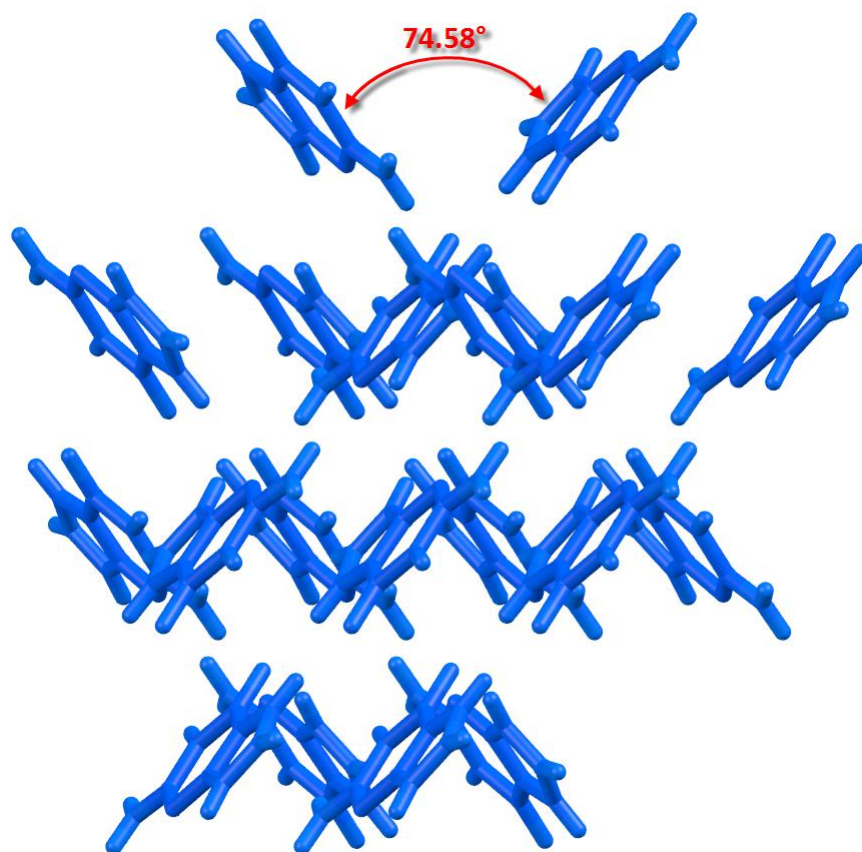
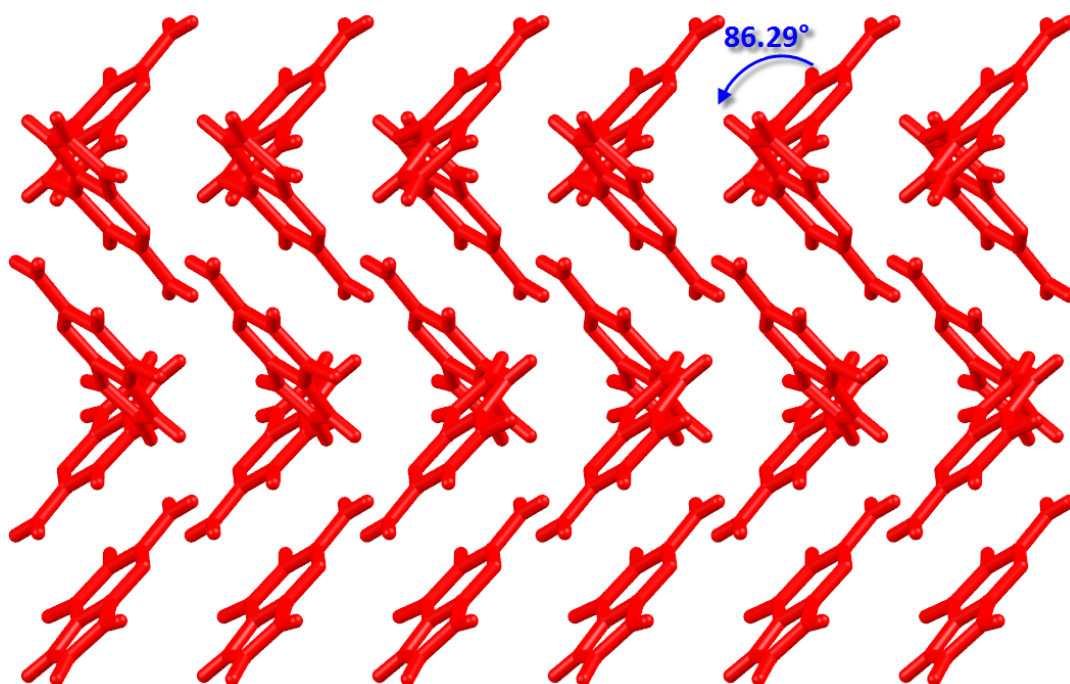


Figure 20: Liaisons hydrogène et graphe unitaire dans le composé CGD.

Les couches mixtes observées dans la structure du composé CGM sont présentes dans le composé CGD. Ces couches se croisent dans les deux composés et forment des angles de 74.58° et 86.29° respectivement (fig.21).



Chlorure de guaninium monohydrate



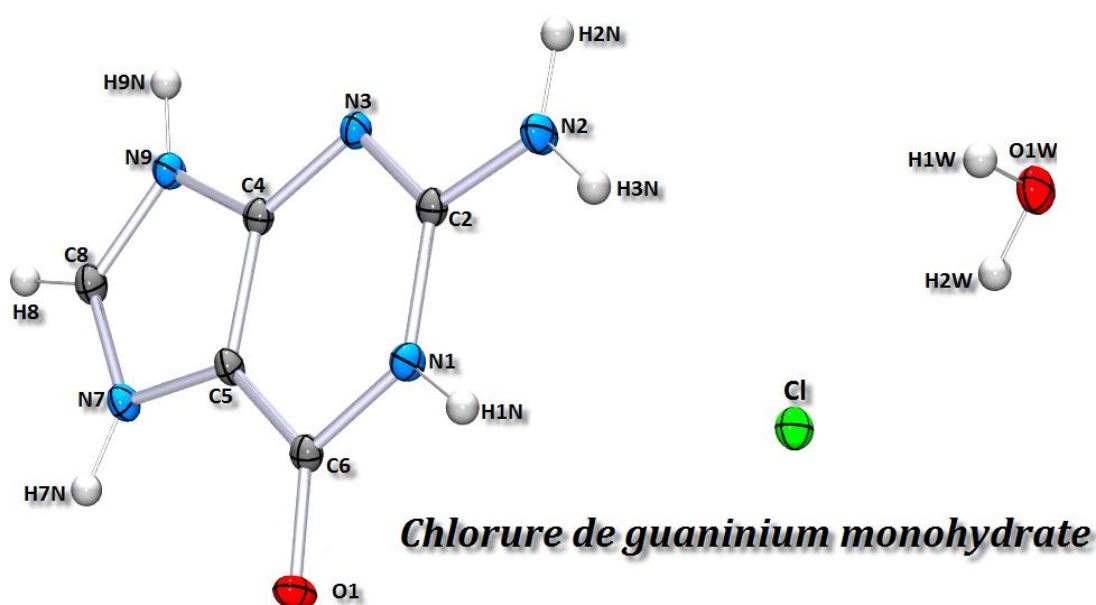
Chlorure de guaninium dihydrate

Figure 21: Chaînes cationiques croisées dans les deux composés.

On en conclu donc que l'introduction d'une deuxième molécule d'eau dans le composé CGM n'a pas affecté de façon significative l'empilement tridimensionnel de la structure cristalline. Son influence s'est fait ressentir au niveau de la rupture de l'enchaînement des dimères cationiques.

Tableau V : Paramètres des mailles des composés comparés.

Chlorure de guaninium monohydrate	Dichlorure de guaninium
$C_5 H_6 N_5 O_2^+ \cdot Cl^- \cdot H_2O$ Monoclinique ($P2_1/n$) $a = 4.4281 (0) \text{ \AA}$ $b = 10.0420 (1) \text{ \AA}$ $c = 18.2260 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 95.8404 (1)^\circ$ $V = 806.25 (1) \text{ \AA}^3$ $Z = 4.$	$C_5 H_7 N_5 O_2^+ \cdot 2Cl^-$ orthorhombique ($P n m a$) $a = 13.590(2) \text{ \AA}$ $b = 6.5810(11) \text{ \AA}$ $c = 9.9321(14) \text{ \AA}$ $V = 888.3(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$



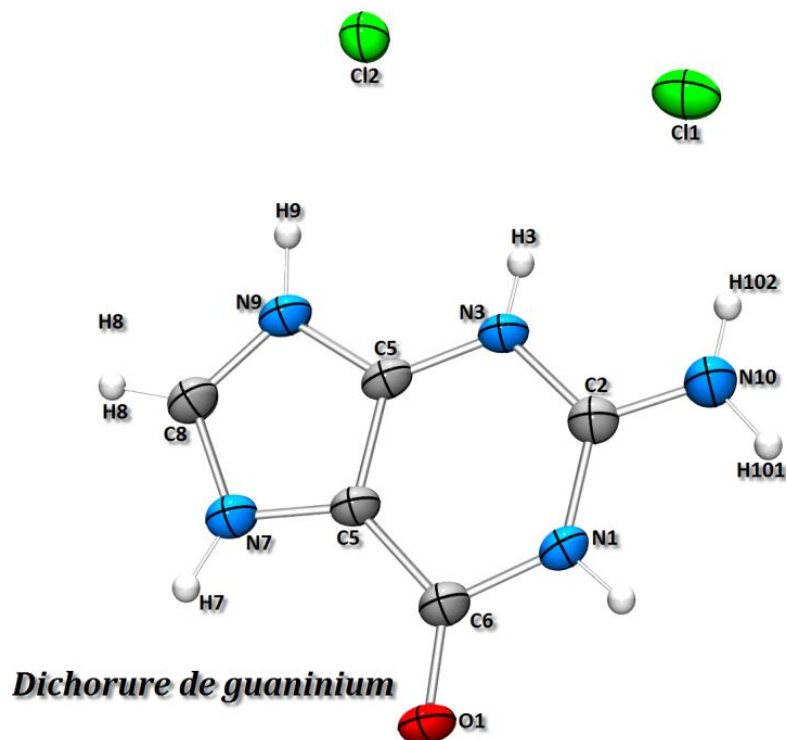


Figure 22: Unités asymétriques des deux composés.

Le cation guaninium du composé DCG est diprotoné au niveau des sites (N3 et N7), tandis que le cation du composé étudié est monoprotoné au niveau du site N7.

Dans les deux structures les couches sont planes et mixtes, cependant dans le cas de CGM elles sont croisées alors que dans le cas de DCG elles sont parallèles et se développent suivant (\vec{a}, \vec{c}) avec une distance de $1/2 \vec{b}$ (fig.23).

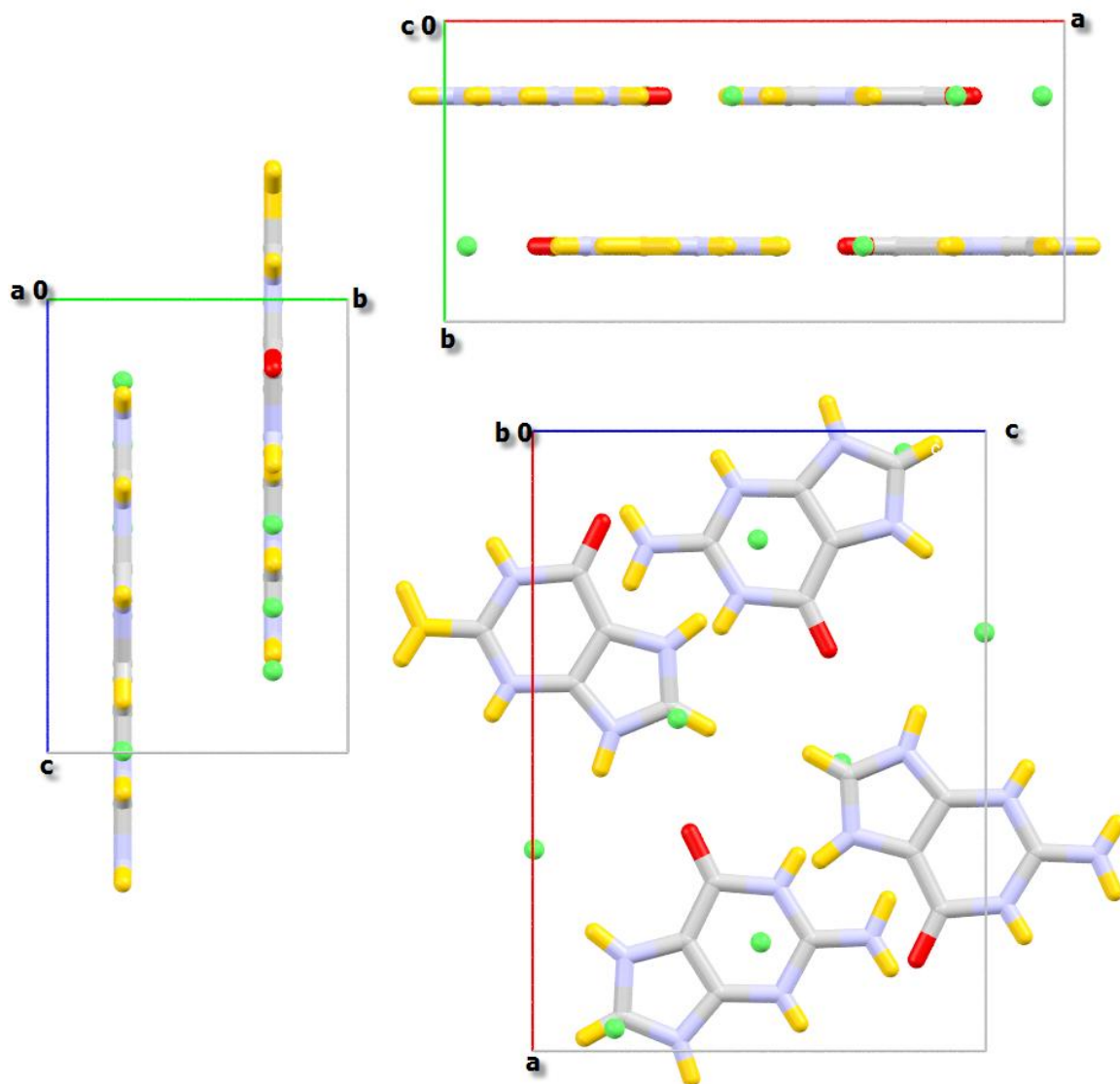


Figure 23: Les couches mixtes parallèles au plan (a c) dans le composé DCG.

L'absence de molécules d'eau dans la structure du composé DCG par rapport à CGM diminue le nombre de liaisons hydrogène de neuf à sept (fig. 24).

La présence d'un deuxième anion chlorure accepteur casse complètement les dimères cationiques, et les liaisons cycliques inter-cations dans CGM sont devenues entre le cation guaninium et l'anion chlorure avec un motif $R_2^1(6)$.

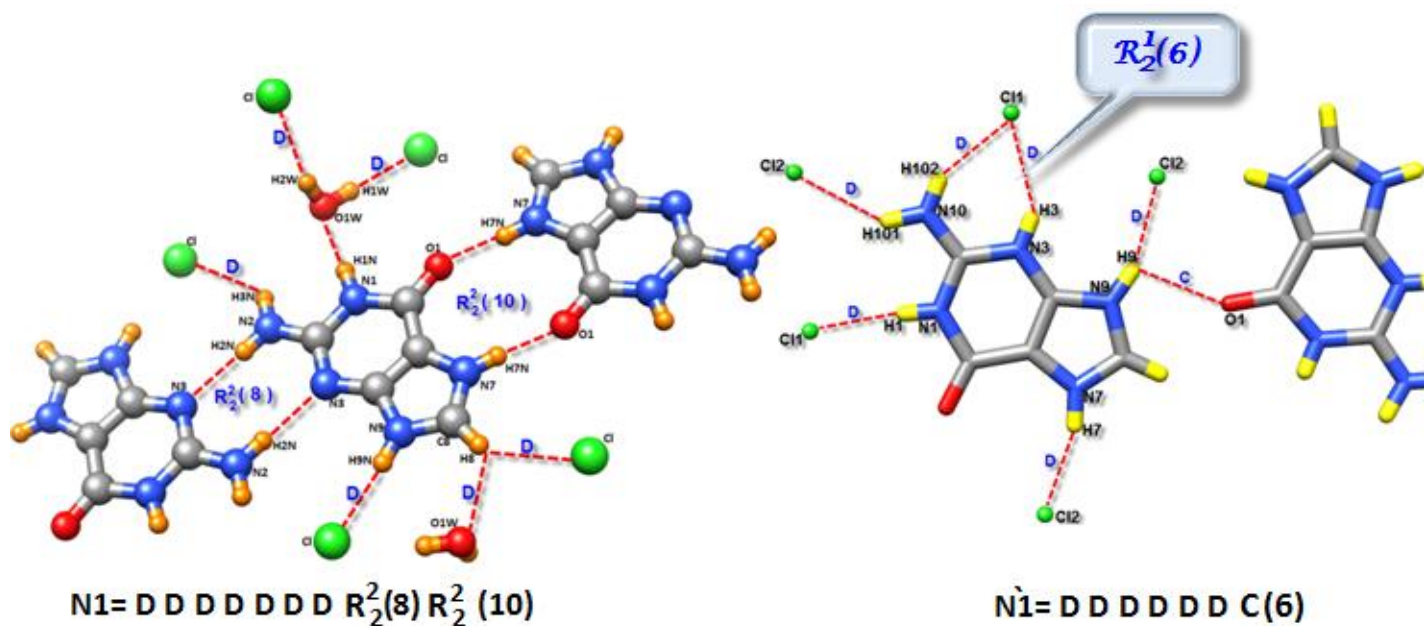


Figure 24 : Différents types de liaisons et le graphe unitaire des deux composés.

On déduit que la présence d'un deuxième chlore dans le composé DCG et l'absence de la molécule d'eau a changé complètement l'empilement cristallin de la structure dont le réseau tridimensionnel est devenu bidimensionnel. Son influence s'est fait ressentir aussi au niveau de la rupture de l'enchaînement des dimères cationiques et les couches mixtes.

VIII- Conclusion :

Des monocristaux de couleur jaune, sont obtenus par une évaporation lente à l'air libre d'un mélange de deux solutions, une contenant une base azoté qui est la guanine et l'autre l'acide chlorhydrique comme acide minéral.

L'étude structurale détaillée de ce composé à pu être faite grâce à la diffraction des rayons X d'un monocristal préalablement choisi.

Les liaisons hydrogène présentes dans ce composé sont de type cation-anion, cation-cation, cation- molécule d'eau et molécule d'eau-anion ont conduit à un graphe unitaire composé de sept chaînes finies et deux cycles.

La structure du composé CGM peut être décrite comme une successions de couches bâties sur la base de chaînes croisées de dimères cationiques de type $R_2^2(8)$ et $R_2^2(10)$ formant un angle de 74.58° et reliées par des liaisons hydrogène de type cation-anion mettant en jeu l'anion chlorure. L'empilement tridimensionnel de ces couches est assuré par des liaisons hydrogène de type cation-molécule d'eau et molécule d'eau - anion.

L'étude comparative de notre composé avec deux autres similaire a fait ressortir que l'élimination de la molécule d'eau du composé détruit complètement le réseau de liaisons hydrogène et donne naissance à un empilement cristallin différent du composé d'origine, alors que l'ajout d'une molécule d'eau n'influence pas cet empilement et la structure reste presque inchangée.

Références:

- [1] P. Roy-Burman, (1970). *Analogues of Nucleic Acids Components* New York : Springer-Verlag.
- [2] M. E. Balis, (1968) *Antagonists and Nucleic Acids*. New York: American Elsevier.
- [3] G. H. Hitchings & G. B. Elion. (1963) In *Metabolic Inhibitors*, Vol. I, edited by J. H. Quastel, & R.M. Hochster, pp. 215-237. New York: Academic Press.
- [4] E. Lattman, (2001). Editor, *Fourth Meeting on the Critical Assessment of Techniques for Protein Structure Prediction*, volume 45 of *Proteins: Structure, Function and Genetics*, Wiley-Liss.
- [5] K. Bouchouit, N. Benali-cherif, L. Benguedouar, L. Bendheif, & H. Merazig, (2002). *Acta Cryst.* E58, o1397-o1399.
- [6] L. Bendjeddou, (2004). *Thèse de doctorat*. Université Mentouri-Constantine. Algérie.
- [7] A. Cherouana, N. Benali-Cherif & L. Bendjeddou (2003). *Acta Cryst.* E59, o180-o182.
- [8] F. Berrah, H. Lamraoui and N. Benali-Cherif. *Acta Cryst.* (2005). E61, o210-o212.
- [9] B. E. Hingerty, J. R. Einstein and C. H. Wei. *Acta Cryst.* (1981). B37, 140-147.
- [10] L. Bendjeddou, A. Cherouana, S. Dahaoui, N. Benali-Cherif and C. Lecomte *Acta Cryst.* (2003). E59, o649-o651
- [11] A. Cherouana, K. Bouchouit, L. Bendjeddou and N. Benali-Cherif. *Acta Cryst.* (2003). E59, o983-o985.
- [12] R. Gerdil. *Acta Cryst.* (1961). 14, 333.
- [13] L.J. Farrugia, (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- [14] A. Altomar, G. Cascarano, C. Giacovazzo & A. Guagliardi (1993). *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350.
- [15] G.M. Sheldrick. (1997). *SHELXL97 and SHELXS97*. University of Gottingen, Germany.
- [16] J. M. Broomhea. (1951). *Acta Cryst.* 4, 92-99.
- [17] R. Taylor and O. Kennard. (1982). *J. Mol. Struct.* 78, 1-28.
- [18] U. Thewalt, C. E. BuGG, and R. E. March. (1971). *Acta Cryst* B27, 2358.
- [19] J. N. Low, P. Tollin and D. W. Young. *Acta Cryst.* (1986). C42, 1045-1047.
- [20] T. C. Lewis and D. A. Tocher. *Acta Cryst.* (2005). E61, o1023-o1025.
- [21] E. Bendeif, S. Dahaoui, N. Benali-Cherif and C. Lecomte. *Acta Cryst.* (2007). B63, 448-458.
- [22] K. Guille and W. Clegg. *Acta Cryst.* (2006). C62, o515 - o517.

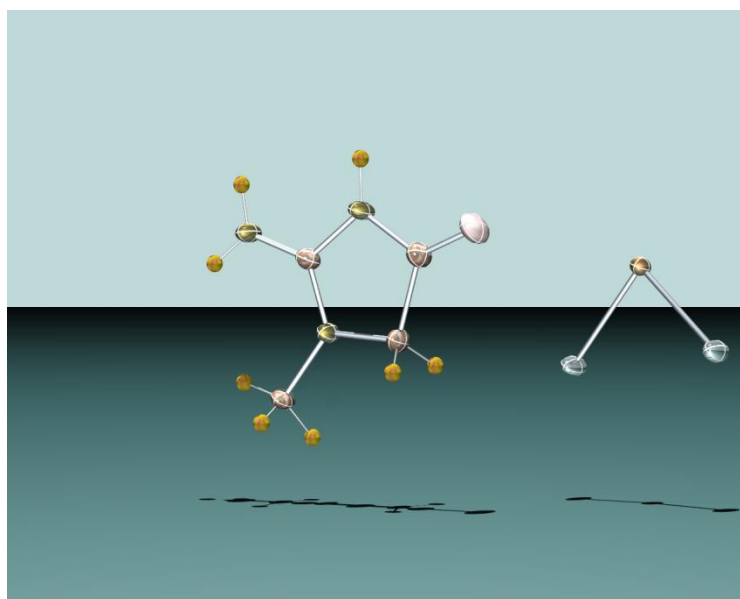
[23] *D. M. Calogovic and K. Sankovic. Acta Cryst. (1999). C55, 467-469.*

[24] *K. Bouchouit, N. Benali-cherif, L. Benguedouar, L. Bendheif & H. Merazig, (2002). Acta Cryst. E58, o1397-o1399.*

[25] *M. Shibata, A. Takenaka and Y. Sasada. Acta Cryst. (1985). C41, 1501-1503.*

CHAPITRE II

LES LIAISONS HYDROGÈNE DANS LE COMPOSÉ HÉMITETRACHLOROUIVRE (II) DE CRÉATININIUM

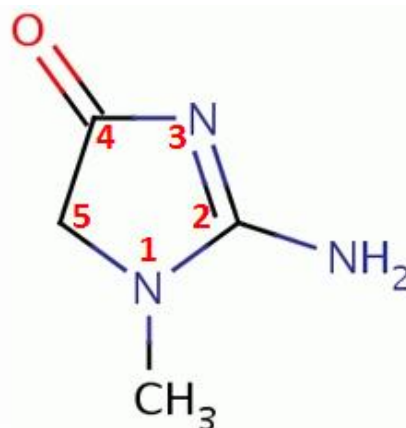


I-Introduction :

La créatinine (du grec kreas = viande) est un produit de dégradation du phosphate de créatine dans le muscle, elle est généralement produite à un taux relativement constant au fonction de la masse musculaire, pour un individu donné. La créatinine est une molécule éliminée dans sa totalité par le rein. Le glomérule (un petit amas de capillaires : minuscules vaisseaux du rein, assurant la filtration du sang) en filtre une très grande partie, le reste étant sécrété par les tubules. Elle n'est par contre pas réabsorbée dans le sang au niveau du rein [1]. Les hommes ont tendance à avoir des niveaux plus élevés de la créatinine, car ils ont généralement plus de muscles que les femmes, toutefois il a été démontré que les végétariens ont des niveaux de créatinine inférieure [2].

II- Définition :

Chimiquement, la créatinine (2-amino- 1,5-dihydro- 1-méthyl-4H-imidazol-4-one) est un dérivé cyclique formé spontanément de la créatine un dérivé d'un acide aminé naturel (fig1).



(2-amino- 1,5-dihydro-1-méthyl-4H-imidazol-4-one)

Figure 1: Représentation de la créatinine.

Cette base animale a été découverte par Liebig, en 1847, dans le produit de la réaction de l'acide chlorhydrique sur la créatine. Plus tard, ce chimiste la rencontra dans l'urine de chien, Pettenkofer dans l'homme, Sokoloff dans celle du veau en assez grande proportion, Scherer dans le liquide amniotique, Robin et Verdeil dans l'urine de cheval, de porc et de mouton.

On en trouve aussi dans le bouillon de viande, et Valenciennes et Frémy l'ont isolée dans les muscles de crustacés. Comme on voit, cet alcaloïde animal est fort répandu [3].

La créatinine cristallise en prismes incolores brillants sans eau de cristallisation [4]. Elle est inodore, très caustique, fortement basique, capable de déplacer l'ammoniaque de ses

combinaisons, soluble dans l'eau froide et plus dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool. Elle précipite par les sels des métaux lourds et donne avec les chlorures de zinc et de cadmium des sels cristallisés caractéristiques [3], Comme : Zinc (II) Complex of Creatinine [5], Dichlorobis (creatinine) cadmium (II) [6], a Cadmium (II) Complex of Creatinine [7].

III- Synthèse :

A une quantité de créatinine préalablement dissoute dans de l'eau distillée est rajoutée du chlorure de cuivre (II) dihydrate avec une stœchiométrie 1/1. La solution incolore est acidifiée par l'acide chlorhydrique et laissée sous agitation pendant 30 minutes à une température fixe de 80°C. L'évaporation lente, à température ambiante de la solution, donne quelques jours après des cristaux bleu clair.

IV- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure :

Après la sélection d'un monocristal de dimensions 0.2 x 0.1 x 0.07 mm, on a procédé à la collection de données à 100K sur un diffractomètre Xcallibur muni d'un détecteur bidimensionnel Sapphire2 CCD dans un domaine angulaire en θ allant de 2.8 à 31°.

La radiation utilisée est celle du molybdène avec une longueur d'onde de la $K\alpha$ égale à 0.71073 Å. Une correction d'absorption numérique basée sur une intégration gaussienne a été appliquée. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau I :

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques :	Conditions d'enregistrement :
<p>$C_4 H_8 N_3 O^+ . Cu_{0.5} Cl_2^-$ Mr = 433.62. Radiation $K\alpha$ du Mo, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ Monoclinique .P2₁/n. a = 8.1137 (2) \AA. b = 7.8294 (1) \AA. c = 12.6839 (3) \AA. $\beta = 101.4276 (3)^\circ$ $\mu = 2.071 \text{ mm}^{-1}$ T = 100 K V = 789.7866 (1) \AA^3. Z = 2. Dx = 1.823 gcm^{-3} F₀₀₀ = 438</p>	<p>Diffractomètre Xcallibur-Saphire2 CCD Oxford Diffraction Mode de balayage : ϕ. Correction d'absorption: Gaussian 30263 réflexions mesurées. 2514 réflexions indépendantes. 1783 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$. Rint = 5 % $\Theta_{\max} = 31^\circ$ $\Theta_{\min} = 2.8^\circ$ h = -11 \rightarrow 11 k = -10 \rightarrow 11 l = -18 \rightarrow 18</p>

L'ensemble des traitements nécessaires pour la résolution structurale a été réalisé par le biais des programmes disponibles dans le logiciel WINGX [8].

La localisation des atomes et l'affinement de la structure qui a conduit à des facteurs de reliabilité R = 3.3 % et Rw = 8.5% ont été effectués via le programme Shelxl 97 [9] et Sir92 [10] (tableau II).

Les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes autre que les atomes d'hydrogène sont définis anisotropes. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différence. Les paramètres des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote sont affinés avec leurs facteurs d'agitations thermiques isotropes tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(N)$. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone sont affinés en mode rigide avec $C-H = 0.95 \text{ \AA}$ et $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$.

Les positions des atomes et les facteurs d'agitation thermique sont inscrits dans les tableaux I et III en annexe II.

Tableau II : Affinement de la structure

Affinement en F^2
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$
$R_w(F^2) = 0.085$
$S = 1.01$
2514 réflexions
106 paramètres
3 restraints
$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
$\Delta/\rho_{\max} = 1.07 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
$\Delta/\rho_{\min} = -0.44 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0471P)^2] + 0.0000P$
Où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

V - Unité asymétrique:

La structure étudiée est formée d'un cation monoprotoné créatininium, et de la moitié de l'anion tetrachlorocuvivre (II) (fig. 2). La protonation du cation a lieu sur le site N3, ceci est justifié par l'augmentation de la liaison C2-N3 [1.371(3) Å] et la diminution de la liaison C2-N2 [1.306(3) Å] en comparaison avec ceux observés dans la créatinine neutre [1.349 (2) et 1.320 (3) Å] respectivement [11]. Ces valeurs sont comparables à ceux trouvés dans des composés similaires contenant le cation créatininium comme bis creatininium 2,5-dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylate [12], bis creatininium sulfate [13], creatininium benzoate [14] et creatininium dihydrogenarsenate [15].

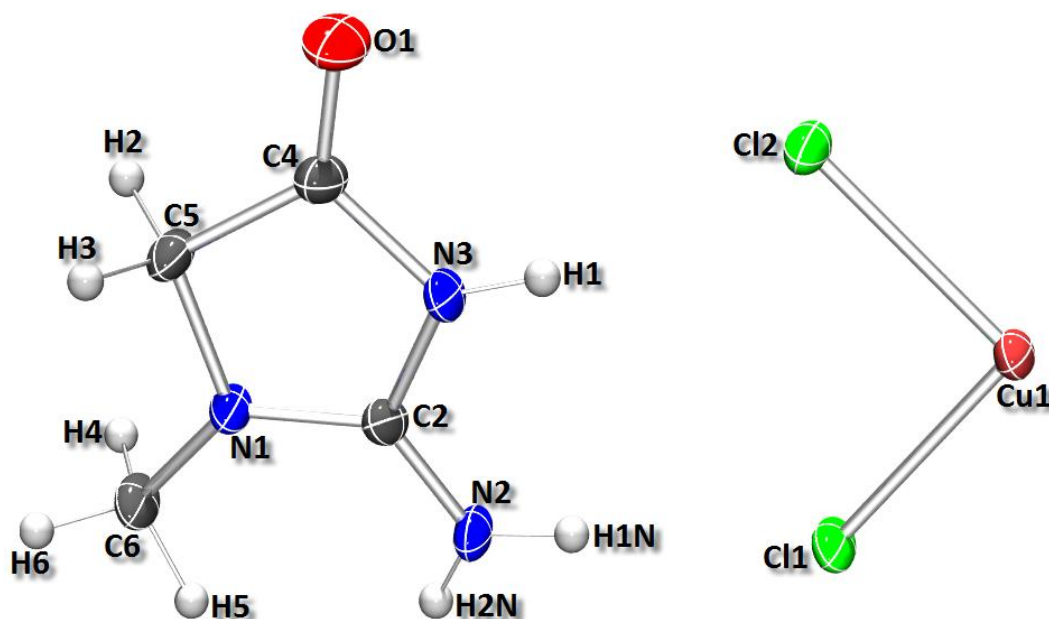


Figure 2: ORTEP [16] montrant l'unité asymétrique du composé Hémitetrachlorocuvivre (II) de créatininium.

L'atome de cuivre Cu(1) se localise sur le centre d'inversion (i) et est lié à deux atomes de chlore Cl(1) et Cl(2). Les distances Cu-Cl [2.2459(6) Å et 2.2781(5) Å] et les angles Cl-Cu-Cl [89.884(17)° et 90.116(17)°] montrent que le cuivre possède une géométrie de coordination plan carrée légèrement déformée (fig.3).

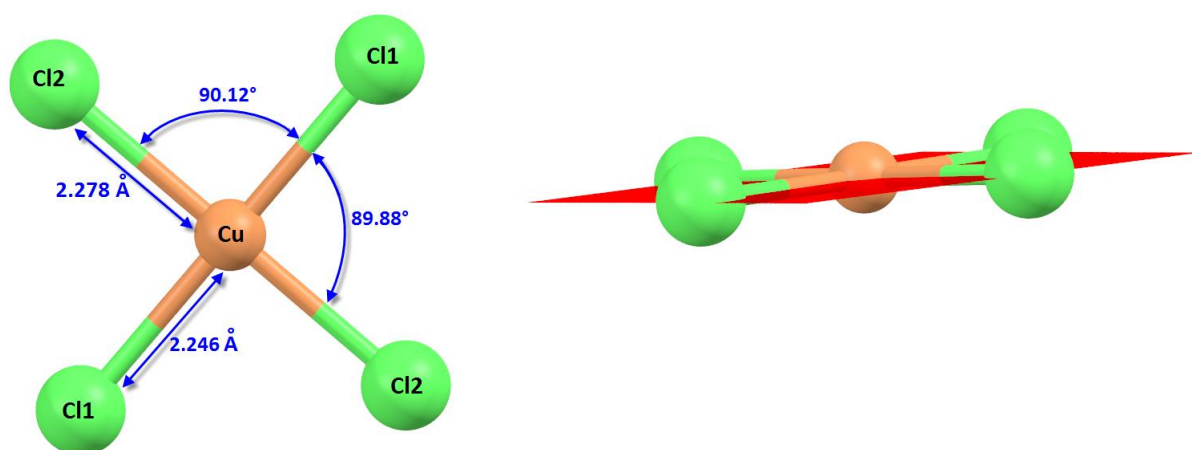


Figure 3: Géométrie de l'entité anionique.

VI - Liaisons hydrogène dans le composé Hémitetrachlorocuiivre (II)

de créatininium:

L'empilement cristallin tridimensionnel de la structure est stabilisé par des liaisons hydrogène essentiellement de type N-H...Cl et C-H...Cl entre le cation et l'anion.

La seule liaison de type C-H...O relie les cations entre eux en de chaînes infinies le long de l'axe \vec{b} (tableau III et fig.4). D'après cette figure on remarque que toutes les liaisons sont à deux centres, les atomes d'hydrogène H5 et H2N interagissent avec le même atome de chlore Cl(2) donnant ainsi naissance à un cycle à sept atomes. Quant aux les atomes H1 et H1N, ils sont respectivement liés aux atomes Cl(2) et Cl(1) d'un même anion créant ainsi un cycle formé de huit atomes.

Tableau III : Liaisons hydrogène du composé

	D	H	A	Code de sym	D - H	H...A	D...A	D - H...A
a	N3	H1	Cl2	—	0.839 (17)	2.413(16)	3.2311 (17)	165.3 (17)
b	N2	H1N	Cl1	—	0.85 (2)	2.40 (2)	3.2268 (18)	163 (2)
c	N2	H2N	Cl2 ⁱⁱ	1_565	0.872 (12)	2.470(12)	3.3347 (17)	172 (2)
d	C5	H3	O1 ⁱⁱⁱ	2_555	0.9900	2.5700	3.260 (3)	127.00
e	C6	H4	Cl1 ^{iv}	3_665	0.9800	2.7700	3.643 (3)	148.00
f	C6	H5	Cl2 ⁱⁱ	1_565	0.9800	2.6600	3.612 (3)	165.00

Codes de Symétrie : (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$.

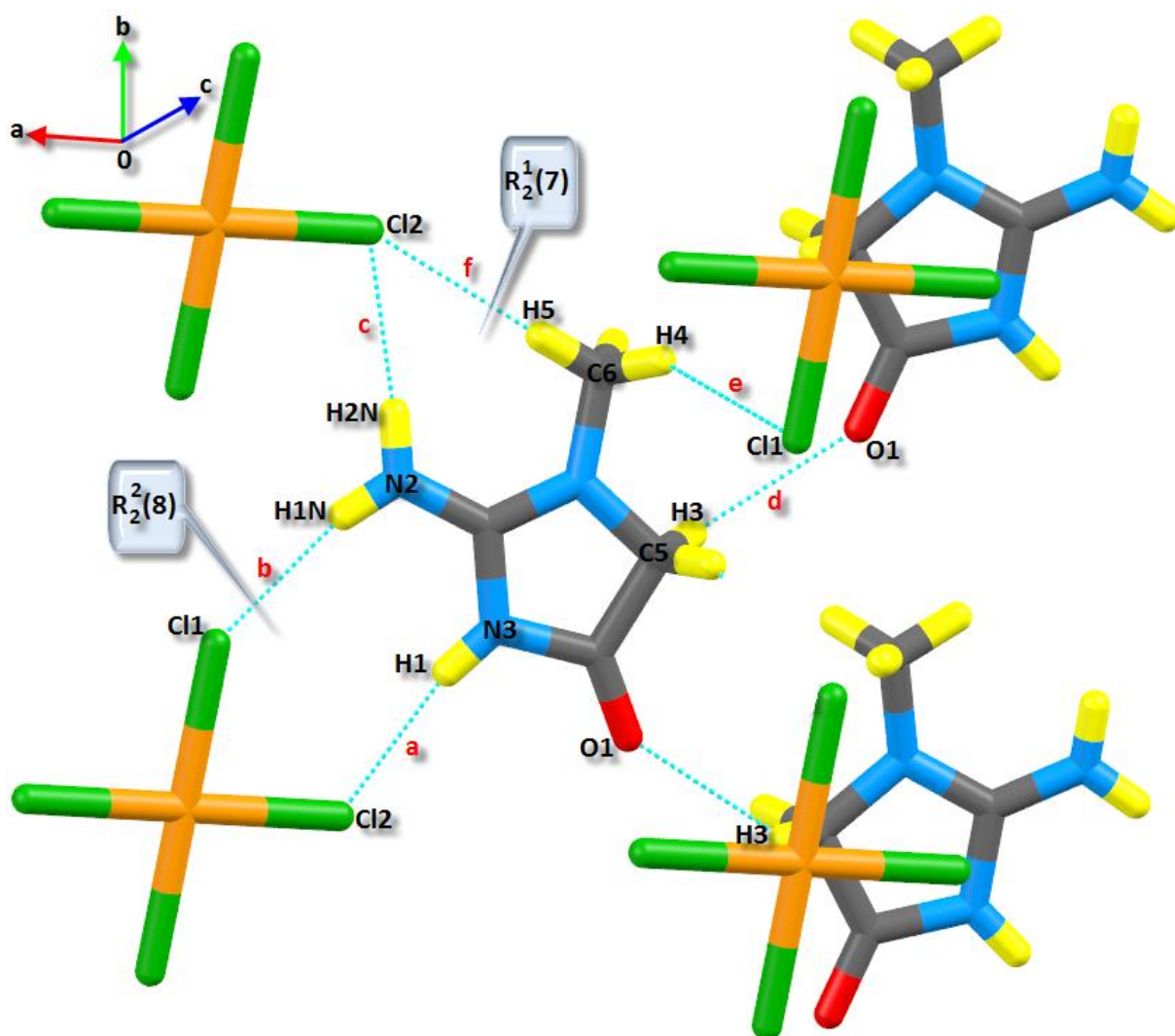


Figure 4 : Les liaisons hydrogène autour du cation.

VI.1- réseau de liaisons hydrogène :

VI.1.a- liaisons de type C- H...O:

Une seule interaction intermoléculaire de type C-H...O est présente dans le composé elle lie des cations symétriques engendrant une chaîne infinie qui se développe en zigzag suivant l'axe \vec{b} (fig. 5).

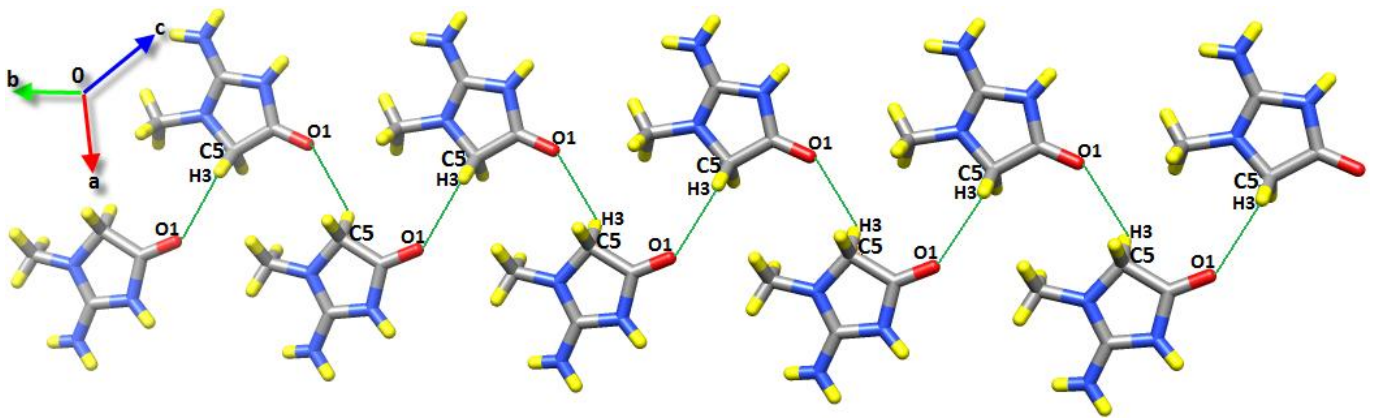


fig. 5 : Chaînes cationiques infinies créées par la liaison hydrogène de type C-H...O.

VI.1.b - Liaison de type N-H...Cl :

Ce type de liaisons cation-anion assure la jonction les chaînes infinies cationiques suivant la rangée [101] (fig6), générant ainsi des couches mixtes cation-anion parallèles au plan (103). La combinaison de ce type de liaisons génère une succession de cycles suivant l'axe \vec{b} , cette succession est due à la présence du centre d'inversion (i).

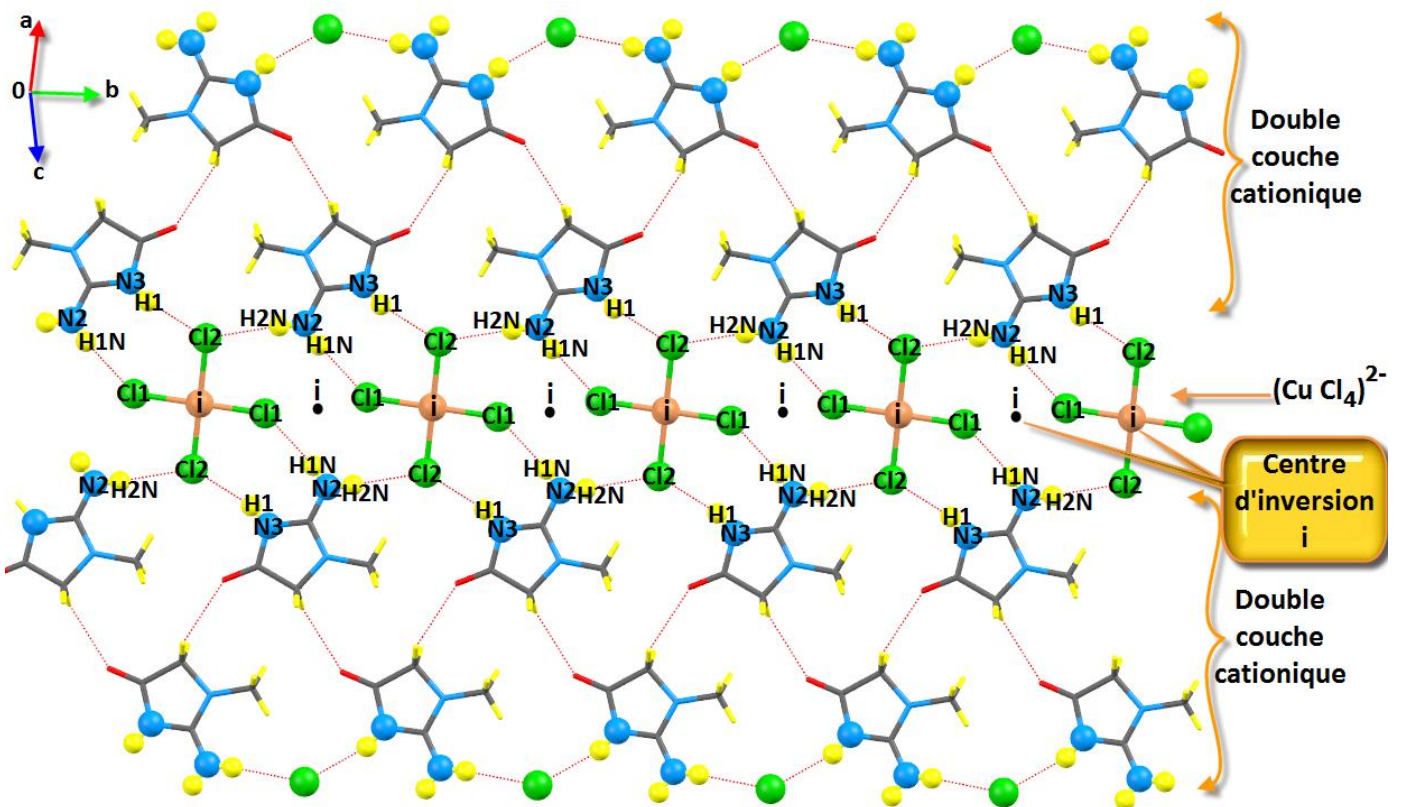


Fig. 6 : Succession de cycles créés par les liaisons de type N-H...Cl.

VI.1.c - Liaisons de type C - H...Cl :

Ce type de liaisons, cation-anion, renforce la structure tridimensionnelle en liant les différentes couches mixtes suivant la troisième direction de l'espace qui est l'axe \vec{a} pour cette structure (fig.7).

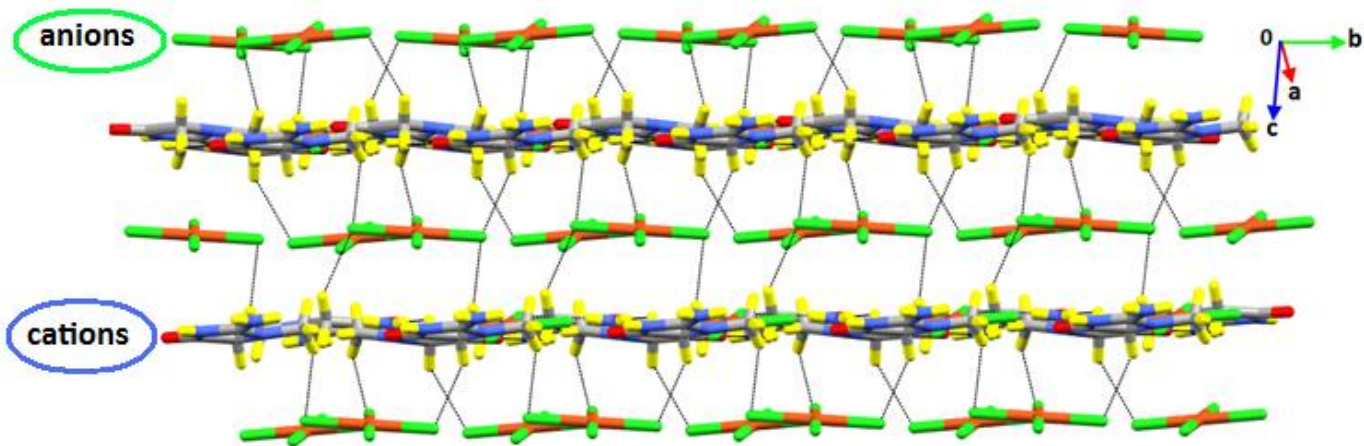


Figure 7 : Liaisons de type C - H...Cl dans le composé.

VI.2- graphe du modèle des liaisons hydrogène :

VI.2.a- graphe qualitatif :

L'ensemble des liaisons hydrogène engageant le cation est représenté dans la fig. 8 et détaillé dans la fig.9. On remarque d'après ces deux figures que la structure cristalline est stabilisée par une seule liaison cation-cation qui est sous forme de chaîne infinie de motif C, et six liaisons cation-anion sous forme de chaînes finies de motif D.

Le graphe unitaire qualitatif du composé Hémitetrachlorocuvivre (II) de créatininium s'écrit donc :

$$N1 = D(\vec{a}) D(\vec{b}) D(\vec{c}) D(\vec{e}) D(\vec{f}) C(\vec{d}).$$

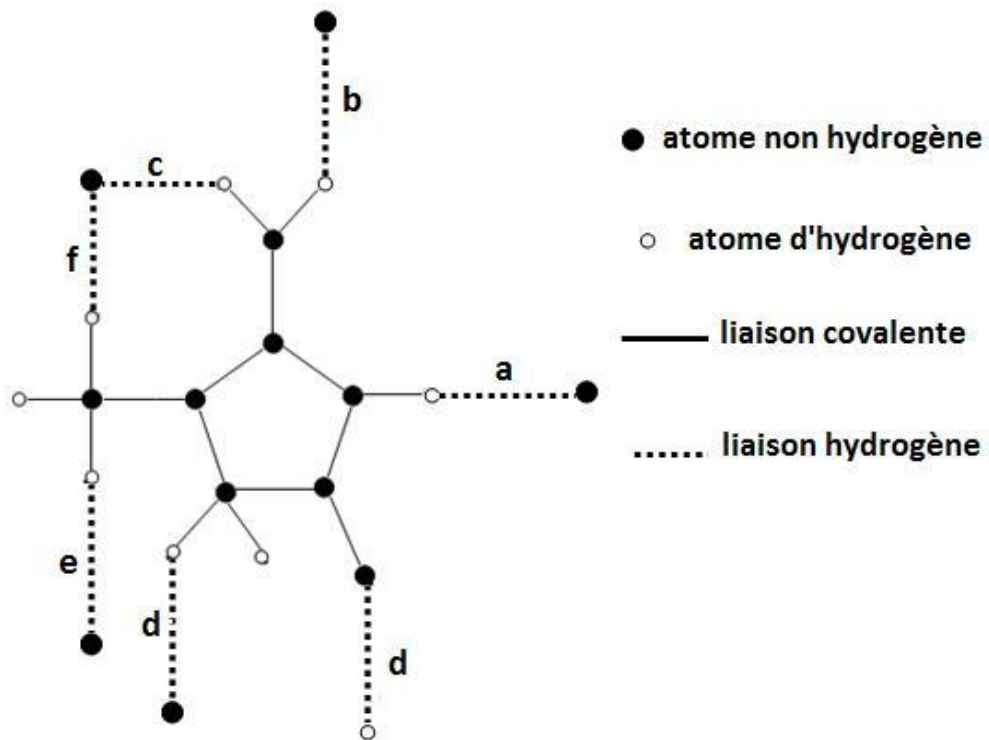


Figure 8 : graphe qualitatif du composé.

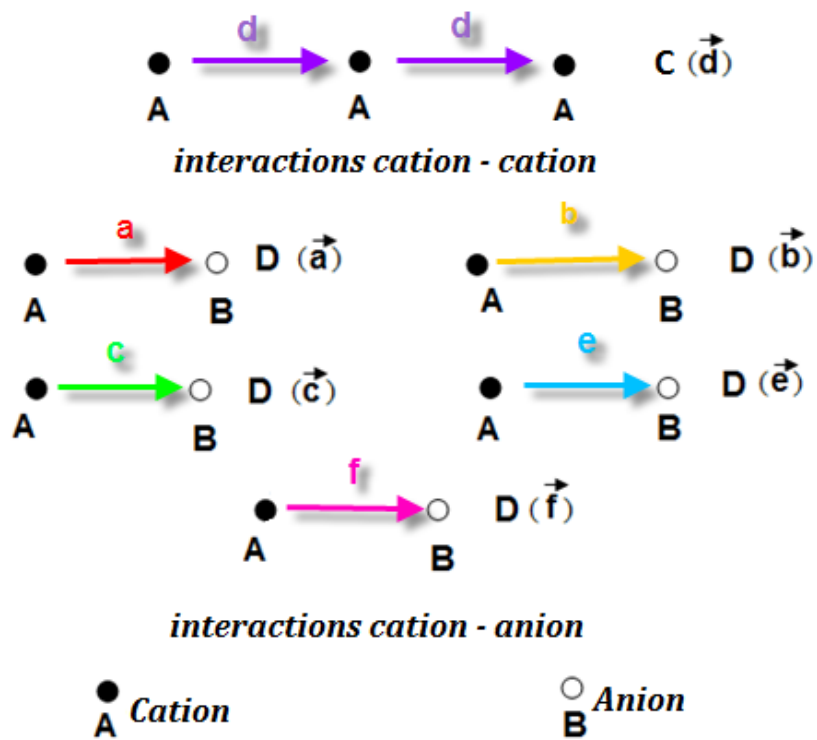


Figure 9 : Détail des liaisons hydrogène dans le composé.

VI.2.b- Graphe quantitatif :

Le passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif nécessite le dénombrement des liaisons covalentes (tableau V annexe II). En utilisant la combinaison de ce tableau avec les graphes qualitatifs des différentes liaisons hydrogène (cette combinaison est détaillée dans le chapitre 3) donne un graphe quantitatif unitaire du type :

$$\mathbf{N1 = DDDDDC(4)}$$

La majorité des combinaisons qui incluent les liaisons hydrogène cation – anion dans cette structure sont sous forme de cycles avec des motifs $R_d^a(n)$ avec des degrés différents (tableau IV en annexe II et fig.13). Le nombre de donneurs et accepteurs atteint le chiffre quatre avec un degré de 18 au maximum.

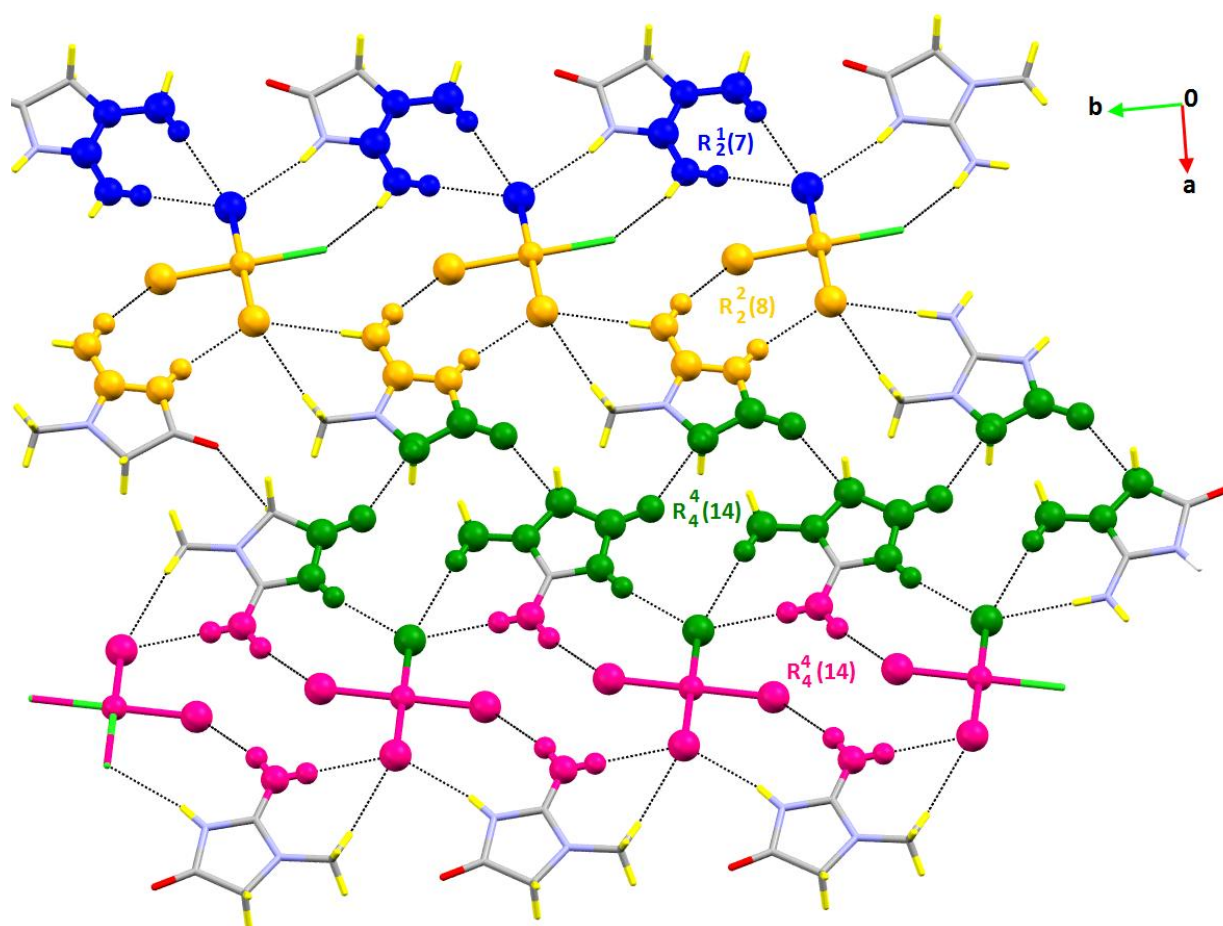


Figure 13: Quelques motifs du graphe binaire dans une couche mixte.

VII-Description de la structure :

Le réseau bidimensionnel des liaisons hydrogènes dans le composé Hémitetrachlorocuire(II) de créatininium se présente sous forme de couches mixtes parallèles au plan (1 0 3). (fig.14).

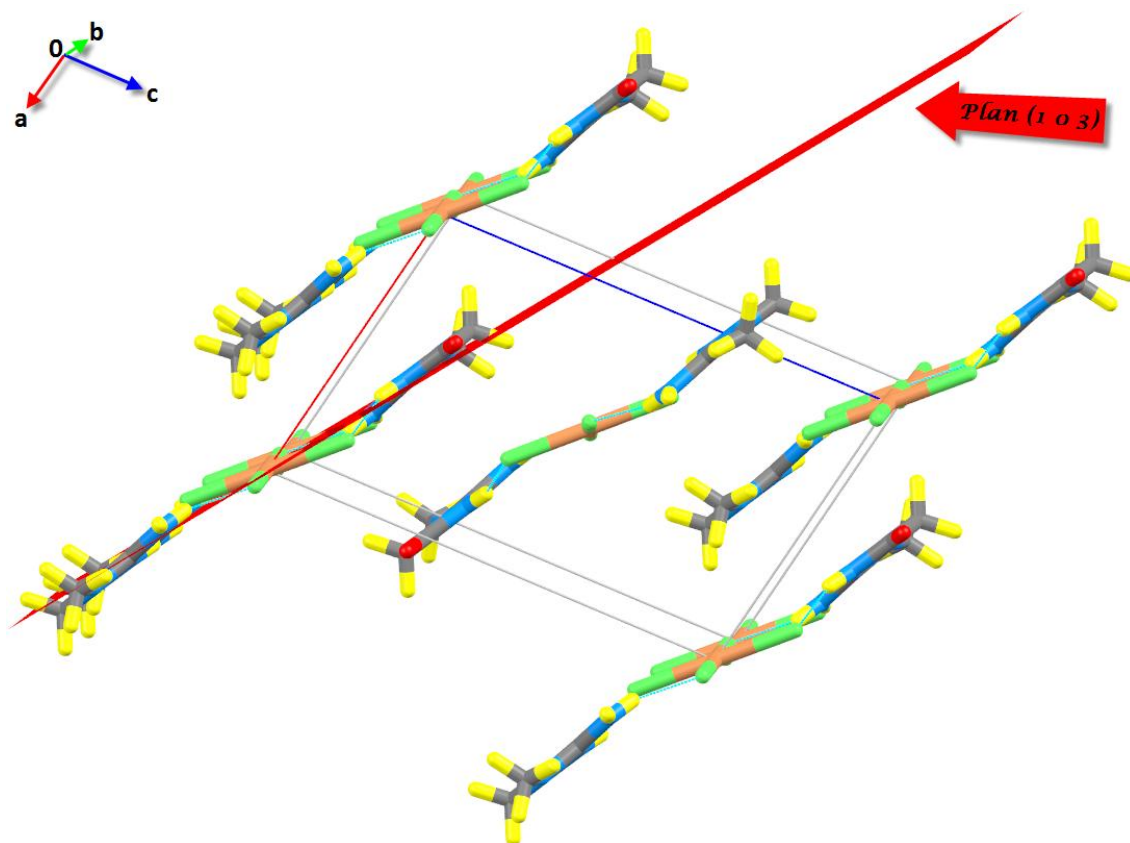


Figure 14 : Disposition des couches mixtes.

La partie cationique est formée de couches organiques de créatinine monoprotonée. Ces couches sont formées sur la base de doubles chaînes infinies C(4) qui se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{b} .

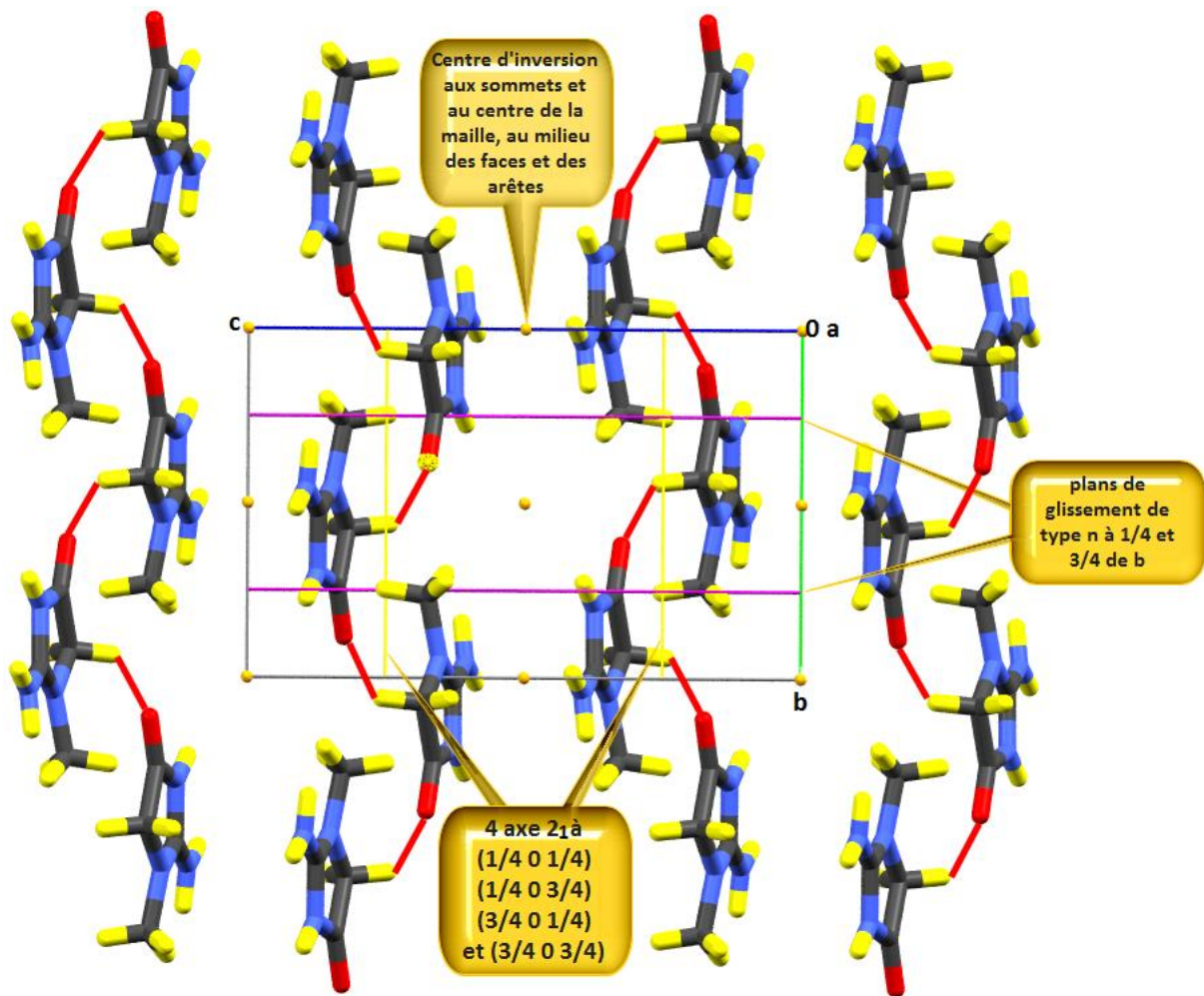


Figure 15 : Déploiement des couches cationiques avec tous les éléments de symétrie.

L'atome de cuivre se trouve en position spéciale (centre de symétrie) du groupe d'espace $P2_1/n$.

Dans la maille élémentaire, le cuivre se trouve aux sommets et au centre de la maille. Les plans carrés se développent sous forme de couches distantes de $1/2$ de c . (fig. 16).

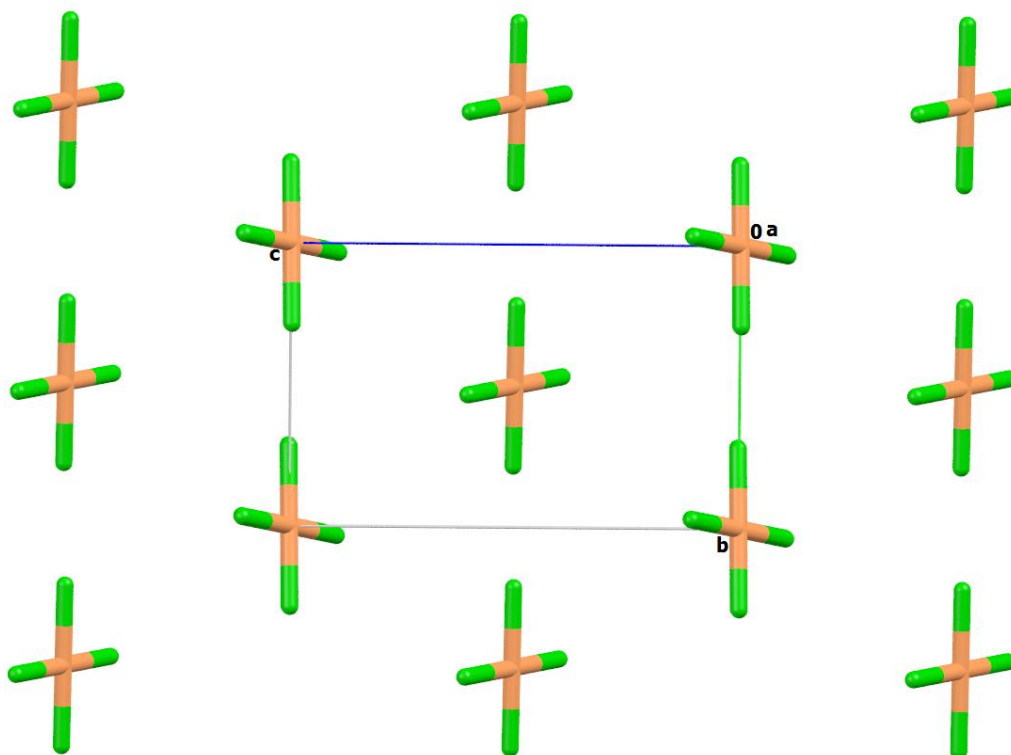


Figure 16 : Projection des plans carrés sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) .

La combinaison binaire ou le graphe binaire des liaisons hydrogène décrit l'édifice cristallin tridimensionnel de la structure comme une succession des cycles de différents degrés (tableau V annexe II).

Ces anions CuCl_4^{2-} s'insèrent entre les double chaînes cationiques assurant ainsi la jonction entre elles par le biais de liaisons hydrogène cation-anion (fig.17). La combinaison ternaire des liaisons hydrogène engendre une succession de cycles $R_6^4(23)$ suivant l'axe \vec{b} . Ces cycles sont alternées par des cycles $R_4^4(16)$ suivant l'axe \vec{a} .

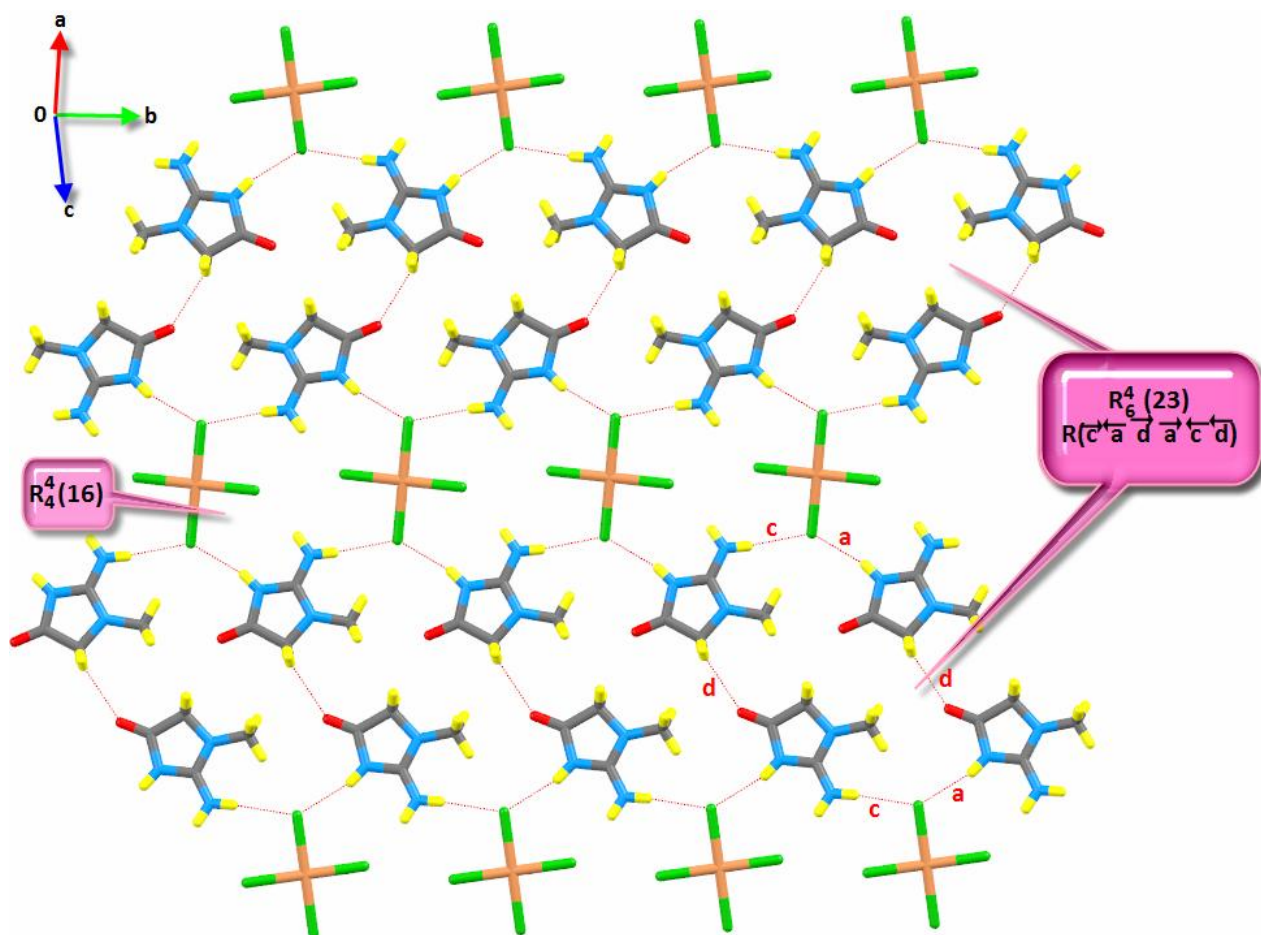


Figure 17 : Combinaison ternaire des liaisons hydrogène dans le composé étudié.

Ces couches sont liées suivant la troisième direction de l'espace par des liaisons hydrogène cation-anion (fig.18).

La structure du composés hémitetrachlorocuire (II) de créatininium peut être décrite par une succession de couches mixtes suivant la direction \vec{a} . Ces couches sont liées par des interactions hydrogène cation-anion de type C-H...Cl.

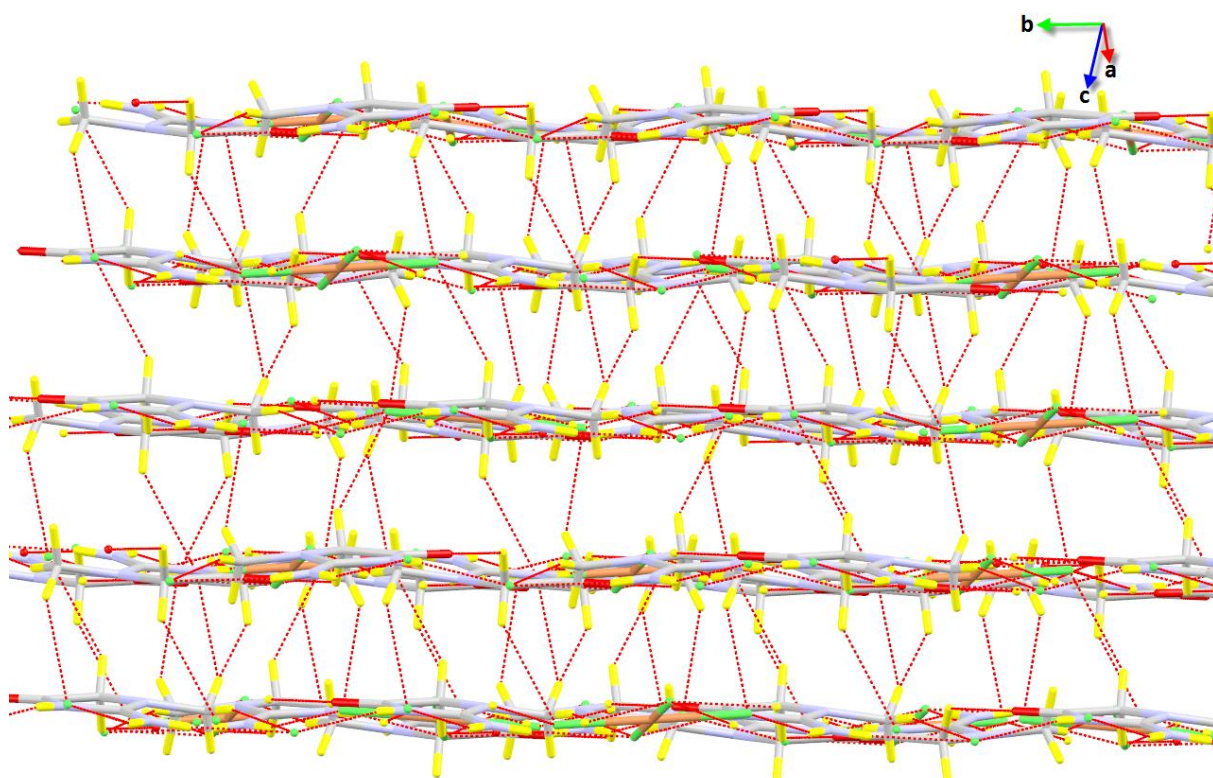


Figure 18: L'édifice cristallin tridimensionnel de la structure.

VIII - Discussion de la structure :

Une étude comparative est réalisée dans cette partie entre le composé Hémitetrachlorocuiivre (II) de créatininium et une autre structure : bis créatininium sulfate [14]. Cette étude nous aidera à faire ressortir l'influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène et sur l'empilement cristallin.

Tableau IV : Paramètres des mailles des composés comparés.

Hémitetrachlorocuire (II) de créatininium	Bis créatininium sulfate
$C_4 H_8 N_3 O^+ \cdot Cu_{0.5} Cl_2^-$	$2 (C_4 H_8 N_3 O^+), S O_4^{2-}$
Monoclinique ($P2_1/n$)	Monoclinique ($P2_1/c$)
$a = 8.1137 (2) \text{ \AA}$.	$a = 12.469(6) \text{ \AA}$.
$b = 7.8294 (1) \text{ \AA}$.	$b = 7.560(3) \text{ \AA}$.
$c = 12.6839 (3) \text{ \AA}$.	$c = 14.382(9) \text{ \AA}$.
$\beta = 101.4276 (3)^\circ$	$\beta = 97.347(11)^\circ$
$V = 789.7866 (1) \text{ \AA}^3$.	$V = 1344.6(12) \text{ \AA}^3$
$Z = 2$	$Z = 4$

Les cations des deux composés sont monoprotonnés au niveau du même site «N3» pour le composé étudié et «N14» pour le composé bis créatininium sulfate.

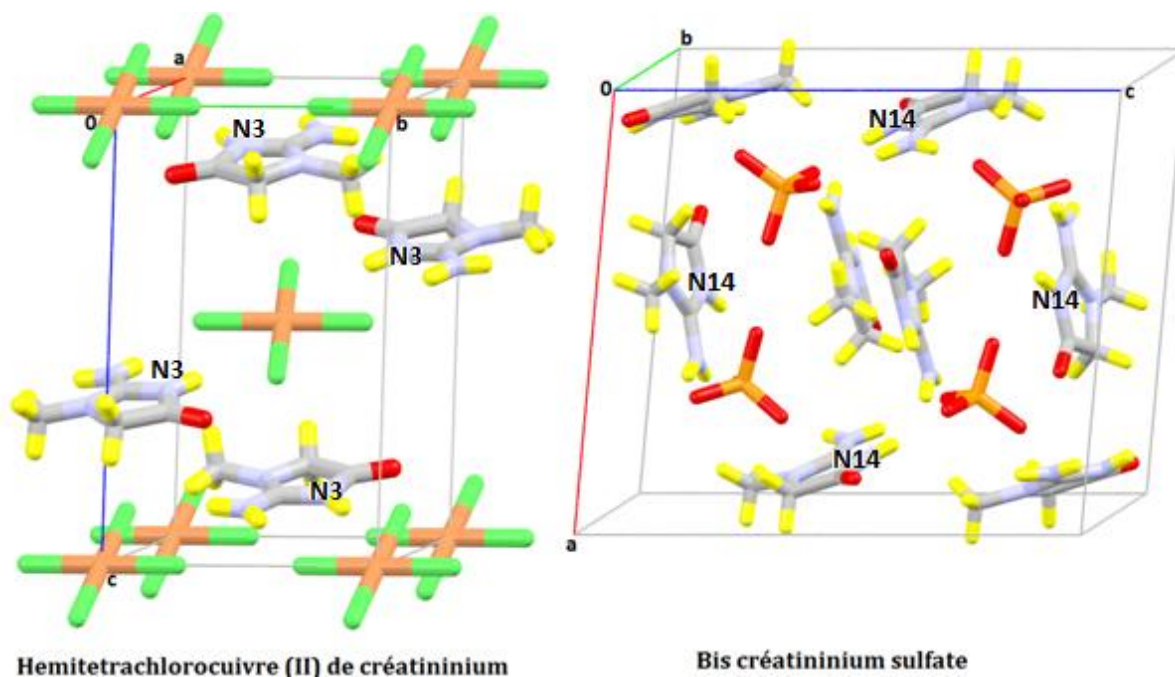


Figure 19: Mailles élémentaires des deux composés.

La présence de l'anion tétraédrique sulfate empêche les cations de se rapprocher, on note dans ce cas l'absence de liaison hydrogène cation-cation responsable des doubles chaînes cationiques dans l'Hémitétrachlorocuvire(II) de créatininium (fig.20).

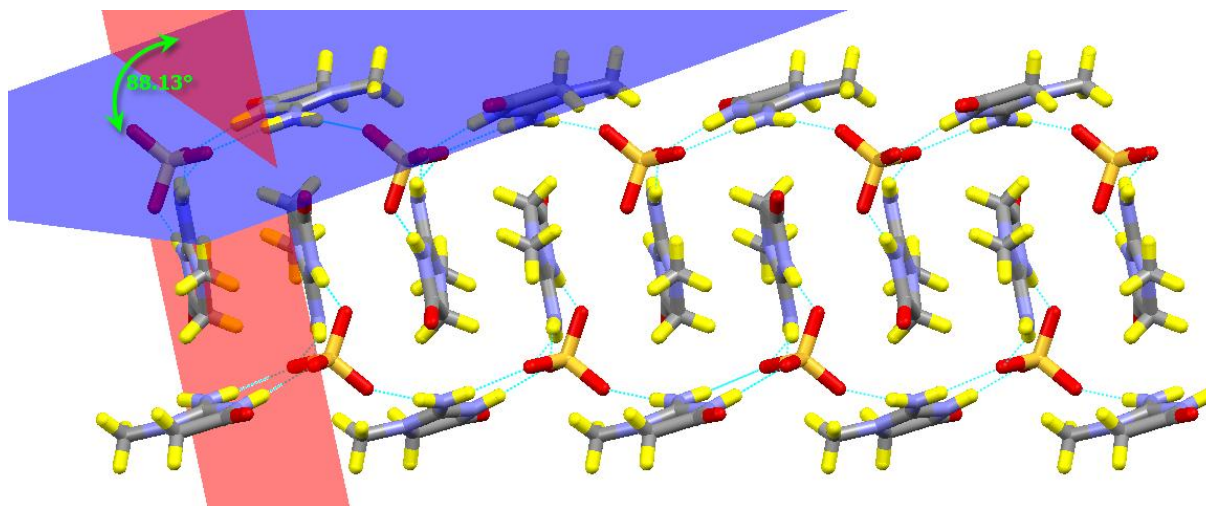
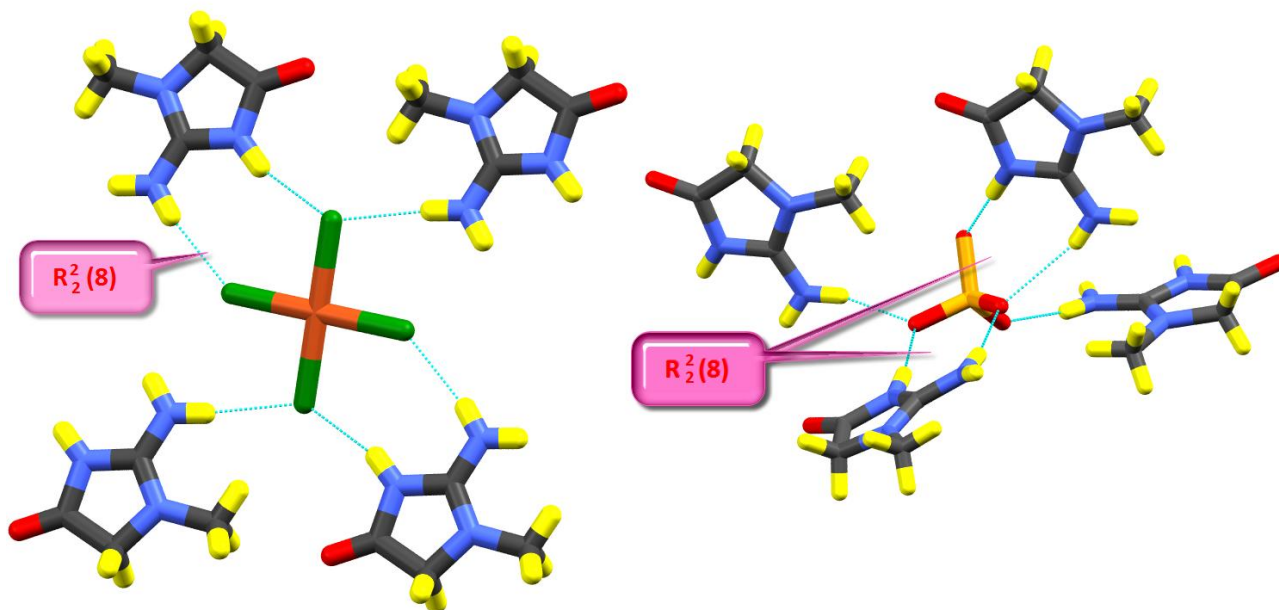


Figure 20 : L'édifice cristallin du composé bis créatininium sulfate.

Les liaisons hydrogène autour des deux anions, tétrachlorocuvire(II) et sulfate sont toutes à deux centres (fig.21). La géométrie plane de l'anion tétrachlorocuvire(II) fait que les cations engagés dans des liaisons hydrogène avec lui, sont tous orientés de la même façon parallèle, alors que la géométrie tétraédrique de l'anion sulfate fait que les cations autour se disposent suivant deux orientations différentes. Cette différence de géométrie des atomes accepteurs de l'anion génère des couches parallèles dans le cas du composé hémitétrachlorocuvire(II) de créatininium qui deviennent croisées dans le cas de l'anion sulfate avec un angle de 88.13° (fig.20).



Hémitetrachlorocuvivre(II) de créatininium

Bis créatininium sulfate

Figure 21: Les entités anioniques des deux composés.

IX- Conclusion :

Au cours de ce travail, nous avons synthétisés un nouveau composé hybride à base de cuivre et de créatinine: l'hémitetrachlorocuvivre(II) de créatininium, de formule $C_4H_8N_3O^+$. $1/2(CuCl_4)^{2-}$.

L'étude structurale a mis en évidence la présence de couches mixtes parallèles au plan (103) bâties sur la base de doubles chaînes cationiques liées par des liaisons hydrogène cation-anion de type N-H...Cl et C-H...Cl. Ces doubles chaînes sont générées par les liaisons hydrogène cation-cation de type C-H...O.

La comparaison du composé synthétisé avec un composé similaire avec l'anion tétraédrique SO_4^{2-} a fait ressortir que la géométrie des atomes accepteurs de l'anion a une influence directe sur le réseau de liaisons hydrogène et par conséquent sur l'empilement.

REFERENCES :

- [1] Paillard, *Physiologie rénale et désordres hydroélectrolytiques*, éd. Hermann, 1997.
- [2] J. Delanghe, J. P. De Slypere, M. De Buyzere, J. Robbrecht, R. Wieme Vermeulen. (1989). *Clin. Chem.* 35 (8): 1802–3. PMID 2758659.
- [3] R. Ptomaïnes et leucomaïnes. *Revue des sciences médicale en france et à l'étranger.* p.715.
- [4] M. S. Du Pré and H. Mendel. *Acta Cryst.* (1955). 8, 311.
- [5] N. Okabe, Y. Kohyama and K. Ikeda. *Acta Cryst.* (1995). C51, 222-224.
- [6] N. Okabe, K. Ikeda and Y. Kohyama. *Acta Cryst.* (1995). C51, 224-226.
- [7] R. Chotalia, T. W. Hambley, D. D. Ridley and P. Turner. *Acta Cryst.* (1996). C52, 3043-3045.
- [8] L.J.Farrugia, (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- [9] G.M. Sheldrick, (1997). *SHELXL97 and SHELXS97.* University of Gottingen, Germany.
- [10] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, & A. Guagliardi, (1993). *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350.
- [11] G. Smith, & J. M. White. (2001). *Aust. J. Chem.* 54, 97–100.
- [12] M. Tabatabaee, M. Ghassemzadeh, P. Jafaria & H. R. Khavasic (2007). *Acta Cryst.* E63, o1001–1002.
- [13] S. A. Bahadur, M. Rajalakshmi, S. Athimoolam, R. S. Kannan & V. Ramakrishnan (2007). *Acta Cryst.* E63, o4195.
- [14] S. A. Bahadur, S. Sivapragasam, R. Sayee Kannanb & B. Sridharc (2007). *Acta Cryst.* E63, o1714–o1716.
- [15] H. S. Wilkinson & W. T. A. Harrison (2005). *Acta Cryst.* E61, m1228–m1230.
- [16] L. J. Farrugia, (1997). *ORTEP-3 for Windows*, *J. Appl. Cryst.* 30, 565.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'axe de recherche sur les composés hybrides à matrice organique, nous a permis de synthétiser et de caractériser par diffraction des RX à basse température des composés très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène entre différentes entités formant l'unité asymétrique.

Les composés obtenus sont :

- le chlorure de guaninium monohydrate.
- L'hémitetrachlorocuvivre(II) de créatininium.

L'étude structurale par diffraction des RX est faite sur la base du réseau de liaisons hydrogène, principal pilier des édifices cristallins de ce type de composés.

L'utilisation de théories des graphes qualitatifs et quantitatifs nous a permis de suivre la propagation des différentes liaisons hydrogène dans le réseau nous aidant ainsi, à bien comprendre la structure du composé formée via ces interactions et à bien la décrire.

- Le composé chlorure de guaninium monohydrate cristallise dans le système monoclinique. Il est formé par trois entités ; une cationique ($C_5 H_6 N_5 O_2^+$), une anionique (Cl^-) et une molécule d'eau.

Les liaisons hydrogène présentes dans ce composé sont de type cation-anion, cation-cation, cation-molécule d'eau et molécule d'eau-anion ont conduit à un graphe unitaire composé de sept chaînes finies et deux cycles.

La structure du composé peut être décrite comme une succession de couches bâties sur la base de chaînes croisées de dimères cationiques de type $R_2^2(8)$ et $R_2^2(10)$ formant un angle de 74.58° et reliées par des liaisons hydrogène de type cation-anion mettant en jeu l'anion chlorure. L'empilement tridimensionnel de ces couches est assuré par des liaisons hydrogène de type cation-molécule d'eau et anion molécule d'eau.

L'élimination de la molécule d'eau du composé détruit complètement le réseau de liaisons hydrogène et donne naissance à un empilement cristallin différent.

- Le deuxième composé, l'hémitetrachlorocuire(II) de créatininium, cristallise dans le système monoclinique. Sa structure est formée par une entité cationique et une anionique. L'étude structurale a mis en évidence la présence de couches mixte parallèles au plan (103) bâties sur la base de doubles chaînes cationiques liées par des liaisons hydrogène cation-anion de type N-H...Cl et C-H...Cl. Ces doubles chaînes sont générées par les liaisons hydrogène cation-cation de type C-H...O.

La construction des graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène dans cette structure a donné des graphes de type $C_d^a(n)$, $R_d^a(n)$ et $D_d^a(n)$.

La méthode des graphes du modèle des liaisons hydrogène utilisée pour étudier ce type de composés est un moyen efficace pour bien comprendre l'architecture de la structure et l'agencement des molécules où la cohésion est assurée par le biais des liaisons hydrogène dans l'édifice cristallin. Cette méthode facilite ainsi la comparaison des différents composés à base de même cation. Elle apporte aussi, un plus considérable dans l'élucidation de la relation entre les phénomènes observées au niveau d'une structure cristalline et les liaisons hydrogène (désordre, variation des paramètres de la maille...).

ANNEXES

ANNEXE I
CHLORURE DE GUANINIUM MONOHYDRATE

Tableau I: Positions atomiques et facteur d'agitation thermique isotrope (\AA^2) U est définie comme 1/3 du tenseur U_{ij}

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cl	0.71050 (6)	0.44121 (3)	0.729087 (16)	0.01508 (9)
O1W	0.2294 (2)	0.62933 (9)	0.79432 (5)	0.01571 (18)
O1	0.7628 (2)	0.05265 (8)	0.57205 (5)	0.01412 (18)
N7	0.8141 (2)	0.14565 (10)	0.41052 (6)	0.01178 (19)
N2	0.0818 (2)	0.39288 (10)	0.58502 (6)	0.0136 (2)
N3	0.2898 (2)	0.37356 (9)	0.47442 (5)	0.01076 (18)
N1	0.4224 (2)	0.22267 (10)	0.57348 (5)	0.01164 (19)
N9	0.5511 (2)	0.31728 (10)	0.36752 (5)	0.01180 (19)
C5	0.6517 (2)	0.19166 (11)	0.46632 (6)	0.0106 (2)
C2	0.2674 (2)	0.33103 (11)	0.54300 (6)	0.0105 (2)
C8	0.7500 (3)	0.22227 (11)	0.35186 (6)	0.0130 (2)
C4	0.4838 (2)	0.29995 (11)	0.43912 (6)	0.0104 (2)
C6	0.6284 (2)	0.14645 (11)	0.53924 (6)	0.0107 (2)
H1N	0.386 (3)	0.1971 (15)	0.6174 (6)	0.014
H9N	0.480 (3)	0.3810 (12)	0.3402 (8)	0.014
H1W	0.087 (3)	0.5798 (15)	0.7763 (10)	0.024
H2W	0.391 (3)	0.5862 (16)	0.7899 (10)	0.024
H7N	0.938 (3)	0.0781 (12)	0.4139 (9)	0.014
H8	0.8313	0.2119	0.3059	0.016
H3N	0.069 (4)	0.3715 (16)	0.6300 (6)	0.016
H2N	-0.021 (3)	0.4593 (12)	0.5671 (9)	0.016

Tableau II

Distances interatomiques [Å] et angles de liaisons [°]

O1W—H1W	0.844 (9)	N3—C4	1.3459 (14)		
O1W—H2W	0.846 (9)	N1—C2	1.3733 (14)		
O1—C6	1.2356 (14)	N1—C6	1.3870 (14)		
N7—C8	1.3243 (16)	N1—H1N	0.872 (9)		
N7—C5	1.3834 (14)	N9—C8	1.3483 (14)		
N7—H7N	0.871 (9)	N9—C4	1.3788 (15)		
N2—C2	1.3328 (15)	N9—H9N	0.852 (9)		
N2—H3N	0.854 (9)	C5—C4	1.3806 (15)		
N2—H2N	0.853 (9)	C5—C6	1.4180 (16)		
N3—C2	1.3340 (15)	C8—H8	0.9500		
<hr/>					
H1W—O1W—H2W	105.5 (15)	C4—C5—C6	120.06 (10)	C2—N1—H1N	118.2 (10)
C8—N7—C5	108.34 (10)	N7—C5—C6	132.45 (10)	C6—N1—H1N	116.3 (10)
C8—N7—H7N	126.2 (11)	N2—C2—N3	119.88 (10)	C8—N9—C4	108.64 (10)
C5—N7—H7N	125.4 (11)	N2—C2—N1	116.67 (10)	C8—N9—H9N	128.3 (11)
C2—N2—H3N	122.5 (11)	N3—C2—N1	123.44 (10)	C4—N9—H9N	123.0 (11)
C2—N2—H2N	118.7 (12)	N7—C8—N9	109.34 (10)	C4—C5—N7	107.46 (10)
H3N—N2—H2N	118.7 (16)	N7—C8—H8	125.3	N3—C4—C5	127.41 (10)
C2—N3—C4	112.58 (9)	N9—C8—H8	125.3	N9—C4—C5	106.20 (10)
C2—N1—C6	125.43 (10)	N3—C4—N9	126.38 (10)	O1—C6—N1	120.63 (10)
O1—C6—C5	128.33 (10)	N1—C6—C5	111.04 (10)		

Tableau III**Facteurs d'agitation thermique anisotropies (\AA^2)**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl	0.01645 (14)	0.01648 (14)	0.01276 (15)	0.00254 (10)	0.00379 (10)	0.00009 (10)
O1W	0.0174 (4)	0.0172 (4)	0.0132 (4)	0.0014 (3)	0.0049 (3)	-0.0010 (3)
O1	0.0159 (4)	0.0132 (4)	0.0137 (4)	0.0041 (3)	0.0033 (3)	0.0038 (3)
N7	0.0129 (4)	0.0113 (4)	0.0118 (5)	0.0010 (3)	0.0039 (3)	-0.0010 (3)
N2	0.0168 (4)	0.0139 (4)	0.0106 (5)	0.0037 (4)	0.0036 (4)	0.0006 (4)
N3	0.0128 (4)	0.0108 (4)	0.0088 (4)	0.0003 (3)	0.0017 (3)	-0.0002 (3)
N1	0.0135 (4)	0.0127 (4)	0.0091 (4)	0.0010 (3)	0.0032 (3)	0.0013 (3)
N9	0.0142 (4)	0.0117 (4)	0.0098 (5)	0.0017 (3)	0.0031 (3)	0.0008 (3)
C5	0.0125 (4)	0.0095 (4)	0.0103 (5)	0.0004 (4)	0.0031 (4)	-0.0014 (4)
C2	0.0114 (4)	0.0099 (4)	0.0103 (5)	-0.0013 (4)	0.0013 (4)	-0.0008 (4)
C8	0.0151 (5)	0.0123 (5)	0.0120 (5)	-0.0002 (4)	0.0033 (4)	-0.0013 (4)
C4	0.0111 (4)	0.0098 (5)	0.0104 (5)	-0.0015 (4)	0.0012 (4)	-0.0007 (4)
C6	0.0117 (4)	0.0093 (4)	0.0113 (5)	-0.0012 (4)	0.0015 (4)	-0.0001 (4)

Tableau IV: Graphe qualitatif binaire du composé / **Graphe quantitatif binaire du composé**

(La diagonale du tableau correspond au graphe unitaire)

	a N1-H1N...O1W	b O1W-H1W...CL	c N2-H2N...N3	d O1W-H2W...CL	e N2-H3N...CI	f N7-H7N...O1	g N9-H9N...CI	h C8-H8...CI	i C8-H8...O1W
a N1-H1N...O1W	$D(\vec{a})$	$D_2^2(3)$	$D_2^2(5)[R_2^2(8)]$	$D_2^2(3)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(5)[R_2^2(10)]$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$C_2^1(8)$
b O1W-H1W...CL	$D(\vec{b} \vec{a})$	$D(\vec{b})$	Pas de contacte	$C_2^1(4)$	Pas de contacte	Pas de contacte	$D_2^1(3)$	$D_2^1(3)$	$D_2^2(4)$
c N2-H2N...N3	$D(\vec{c} \vec{a})$	Pas de contacte	$R(\vec{c})$	Pas de contacte	$D_3^3(8)[R_2^2(8)]$	$C_2^2(11)$	$D_2^2(12)[R_2^2(8)]$	$D_3^3(14)[R_2^2(8)]$	$D_3^3(14)[R_2^2(8)]$
d O1W-H2W...CL	$D(\vec{d} \vec{a})$	$C(\vec{d} \vec{b})$	Pas de contacte	$D(\vec{d})$	$D_2^1(3)$	Pas de contacte	$D_2^1(3)$	$D_2^1(3)$	$D_2^2(3)$
e N2 - H3N...CI	$D(\vec{e} \vec{a})$	Pas de contacte	$D(\vec{e} \vec{c} \vec{e})$	$D(\vec{e} \vec{d})$	$D(\vec{e})$	$D_2^2(7)[R_2^2(10)]$	$R_4^2(16)$	$C_2^2(9)$	$D_2^2(9)$
f N7-H7N...O1	$D(\vec{f} \vec{a})$	Pas de contacte	$C(\vec{f} \vec{c})$	Pas de contacte	$D(\vec{f} \vec{e})$	$R(\vec{f})$	$D_3^3(12)[R_2^2(10)]$	$D_3^3(11)[R_2^2(10)]$	$D_3^3(11)[R_2^2(10)]$
g N9 - H9N...CI	$D(\vec{g} \vec{a})$	$D(\vec{g} \vec{b})$	$D(\vec{g} \vec{c} \vec{g})$	$D(\vec{g} \vec{d})$	$R(\vec{g} \vec{e} \vec{g} \vec{e})$	$D(\vec{g} \vec{f} \vec{g})$	$D(\vec{g})$	$C_2^1(5)$	$D_2^2(5)$
h C8 - H8...CI	$D(\vec{h} \vec{a})$	$C(\vec{h} \vec{b})$	$D(\vec{h} \vec{c} \vec{h})$	$D(\vec{h} \vec{d})$	$C(\vec{h} \vec{e})$	$D(\vec{h} \vec{f} \vec{h})$	$C(\vec{h} \vec{g})$	$D(\vec{h})$	$D_1^2(2)$
i C8 - H8...O1W	$C(\vec{i} \vec{a})$	$D(\vec{i} \vec{b})$	$D(\vec{i} \vec{c} \vec{i})$	$D(\vec{i} \vec{d})$	$D(\vec{i} \vec{e})$	$D(\vec{i} \vec{f} \vec{i})$	$D(\vec{i} \vec{g})$	$D(\vec{i} \vec{h})$	$D(\vec{i})$

Tableau V : les liaisons covalentes du composé C G M

	\vec{a}	\vec{a}	\vec{b}	\vec{b}	\vec{c}	\vec{c}	\vec{d}	\vec{d}	\vec{e}	\vec{e}	\vec{f}	\vec{f}	\vec{g}	\vec{g}	\vec{h}	\vec{h}	\vec{i}	\vec{i}
\vec{a}	0	0	0	0	4	3	0	0	4	0	5	3	6	0	6	0	6	0
\vec{a}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{b}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{b}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{c}	4	0	0	0	0	3	0	0	2	0	7	5	6	0	7	0	7	0
\vec{c}	3	0	0	0	3	0	0	0	3	0	4	4	3	0	4	0	4	0
\vec{d}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{d}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{e}	4	0	0	0	2	3	0	0	0	0	7	5	6	0	7	0	7	0
\vec{e}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{f}	5	0	0	0	7	4	0	0	7	0	4	0	4	0	3	0	3	0
\vec{f}	3	0	0	0	5	4	0	0	5	0	0	0	5	0	5	0	5	0
\vec{g}	6	0	0	0	6	3	0	0	6	0	4	5	0	0	3	0	3	0
\vec{g}	0	0	0	0	5	4	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	5	0
\vec{h}	6	0	0	0	7	4	0	0	7	0	3	5	0	5	0	0	0	0
\vec{h}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{i}	6	0	0	0	7	4	0	0	7	0	3	5	3	5	0	0	0	0
\vec{i}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ANNEXE II
HEMITETRACHLOROCUIVRE II DE CREATININIUM

Tableau I

**Positions atomiques et facteur d'agitation thermique isotrope (\AA^2) U est définie
comme 1/3 du tenseur U_{ij}**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
O1	0.3830 (2)	0.11732 (19)	0.17475 (15)	0.0322 (6)
N1	0.4701 (2)	0.5527 (2)	0.15238 (16)	0.0196 (5)
N2	0.7359 (2)	0.5473 (2)	0.10582 (16)	0.0225 (6)
N3	0.5794 (2)	0.3010 (2)	0.12670 (15)	0.0217 (6)
C2	0.6018 (3)	0.4746 (3)	0.12781 (17)	0.0184 (6)
C4	0.4319 (3)	0.2591 (3)	0.16207 (18)	0.0212 (6)
C5	0.3516 (3)	0.4271 (3)	0.18002 (19)	0.0220 (7)
C6	0.4569 (3)	0.7339 (3)	0.17432 (19)	0.0228 (6)
Cu1	1.00000	0.00000	0.00000	0.0168 (1)
Cl1	0.95947 (7)	0.28385 (6)	-0.00232 (5)	0.0257 (2)
Cl2	0.80444 (7)	-0.03278 (6)	0.10486 (5)	0.0252 (2)
H1N	0.813 (2)	0.486 (3)	0.088 (2)	0.0270
H2N	0.753 (3)	0.6570 (14)	0.113 (2)	0.0270
H3	0.33979	0.43950	0.25584	0.0264
H4	0.34302	0.77370	0.14352	0.0274
H5	0.53844	0.79737	0.14198	0.0274
H6	0.48035	0.75279	0.25224	0.0274
H2	0.23952	0.43860	0.13261	0.0264
H1	0.646 (2)	0.226 (2)	0.1131 (19)	0.0261

Tableau II

Distances interatomiques [Å] et angles de liaisons [°]

Cu1—Cl1 ⁱ	2.2458 (6)	N3—C2	1.371 (3)		
Cu1—Cl1	2.2458 (6)	N2—H2N	0.872 (12)		
Cu1—Cl2	2.2779 (7)	N2—H1N	0.85 (2)		
Cu1—Cl2 ⁱ	2.2779 (7)	N3—H1	0.839 (17)		
O1—C4	1.200 (3)	C4—C5	1.505 (3)		
N1—C6	1.454 (3)	C5—H2	0.9900		
N1—C2	1.321 (3)	C5—H3	0.9900		
N1—C5	1.466 (3)	C6—H5	0.9800		
N2—C2	1.306 (3)	C6—H6	0.9800		
N3—C4	1.398 (3)	C6—H4	0.9800		
<hr/>					
Cl2—Cu1—Cl2 ⁱ	180.00	N2—C2—N3	123.0 (2)	C2—N2—H1N	119.8 (15)
Cl1 ⁱ —Cu1—Cl2 ⁱ	90.11 (2)	O1—C4—N3	125.9 (2)	H1N—N2—H2N	118 (2)
Cl1—Cu1—Cl2	90.11 (2)	O1—C4—C5	128.6 (2)	C2—N2—H2N	121.9 (16)
Cl1—Cu1—Cl1 ⁱ	180.00	N3—C4—C5	105.51 (19)	C2—N3—H1	127.4 (11)
Cl1—Cu1—Cl2 ⁱ	89.89 (2)	N1—C5—C4	103.06 (19)	N1—C2—N2	126.6 (2)
Cl1 ⁱ —Cu1—Cl2	89.89 (2)	C4—C5—H2	111.00	H2—C5—H3	109.00
C2—N1—C6	126.20 (19)	C4—C5—H3	111.00	H5—C6—H6	109.00
C5—N1—C6	122.16 (18)	N1—C5—H2	111.00	N1—C6—H4	109.00
C2—N1—C5	110.22 (18)	N1—C5—H3	111.00	N1—C6—H5	109.00
N1—C6—H6	109.00	H4—C6—H5	109.00	H4—C6—H6	109.00
C2—N3—C4	110.46 (18)	C4—N3—H1	122.0 (12)	N1—C2—N3	110.5 (2)

Code de symétrie: (i) $-x+2, -y, -z$.

Tableau III

Facteurs d'agitation thermique anisotropies (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0416 (10)	0.0150 (8)	0.0454 (11)	-0.0035 (7)	0.0215 (8)	0.0018 (7)
N1	0.0199 (9)	0.0109 (8)	0.0313 (10)	0.0004 (7)	0.0133 (8)	0.0002 (7)
N2	0.0222 (10)	0.0148 (8)	0.0351 (11)	0.0027 (7)	0.0170 (8)	-0.0005 (8)
N3	0.0247 (10)	0.0115 (8)	0.0330 (11)	0.0044 (7)	0.0155 (8)	0.0007 (8)
C2	0.0231 (11)	0.0142 (9)	0.0200 (10)	0.0018 (8)	0.0094 (9)	0.0005 (8)
C4	0.0260 (11)	0.0154 (10)	0.0249 (11)	-0.0006 (8)	0.0117 (9)	0.0014 (9)
C5	0.0219 (11)	0.0157 (10)	0.0328 (13)	-0.0021 (9)	0.0160 (9)	-0.0003 (9)
C6	0.0236 (11)	0.0101 (9)	0.0381 (13)	0.0002 (8)	0.0142 (10)	-0.0026 (9)
Cu1	0.0177 (2)	0.0110 (2)	0.0238 (2)	0.0013 (1)	0.0094 (2)	-0.0004 (1)
Cl1	0.0287 (3)	0.0105 (3)	0.0438 (3)	0.0032 (2)	0.0215 (3)	0.0028 (2)
Cl2	0.0295 (3)	0.0149 (2)	0.0374 (3)	0.0011 (2)	0.0220 (3)	0.0009 (2)
O1	0.0416 (10)	0.0150 (8)	0.0454 (11)	-0.0035 (7)	0.0215 (8)	0.0018 (7)
N1	0.0199 (9)	0.0109 (8)	0.0313 (10)	0.0004 (7)	0.0133 (8)	0.0002 (7)

Tableau IV: Graphe qualitatif binaire du composé / **Graphe quantitatif binaire du composé**

(La diagonale du tableau correspond au graphe unitaire)

	a N1-H1...Cl2	b N3-H1N...Cl1	c N3-H2N...Cl2	d C2-H3...O1	e C4-H4...Cl1	f C4-H5...Cl2
a N1-H1...Cl2	$D(\vec{a})$	$R_2^2(8)$	$R_4^4(16)$	$D_2^2(5)$	$R_4^4(18)$	$R_4^4(12)$
b N3-H1N...Cl1	$R(\vec{b} \vec{a})$	$D(\vec{b})$	$R_4^4(12)$	$D_2^2(7)$	$R_4^2(14)$	$R_4^4(18)$
c N3-H2N...Cl2	$R(\vec{c} \vec{a} \vec{c} \vec{a})$	$R(\vec{c} \vec{b} \vec{c} \vec{b})$	$D(\vec{c})$	$D_2^2(7)$	$R_4^4(18)$	$R_2^1(7)$
d C2-H3...O1	$D(\vec{d} \vec{a})$	$D(\vec{d} \vec{b})$	$D(\vec{d} \vec{c})$	$c(\vec{d})$	$D_3^3(12)$	$D_3^3(12)$
e C4-H4...Cl1	$R(\vec{e} \vec{a} \vec{e} \vec{a})$	$R(\vec{e} \vec{b} \vec{e} \vec{b})$	$R(\vec{e} \vec{c} \vec{e} \vec{c})$	$D(\vec{e} \vec{d} \vec{e})$	$D(\vec{e})$	$D_2^2(6)$
f C4-H5...Cl2	$R(\vec{f} \vec{a} \vec{f} \vec{a})$	$R(\vec{f} \vec{b} \vec{f} \vec{b})$	$R(\vec{f} \vec{c})$	$D(\vec{f} \vec{d} \vec{f})$	$R(\vec{f} \vec{e} \vec{f} \vec{e})$	$D(\vec{f})$

Tableau V

Les liaisons covalentes dans le composé hémitetrachlorocuire (II) de créatininium.

	\vec{a}	\vec{a}	\vec{b}	\vec{b}	\vec{c}	\vec{c}	\vec{d}	\vec{d}	\vec{e}	\vec{e}	\vec{f}	\vec{f}	\vec{g}	\vec{g}
\vec{a}	0	0	4	0	4	0	4	3	5	0	5	0	4	0
\vec{a}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{b}	4	0	0	0	2	0	5	5	5	0	5	0	5	0
\vec{b}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{c}	4	0	2	0	0	0	5	5	5	0	5	0	5	0
\vec{c}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{d}	4	0	5	0	5	0	0	3	4	0	4	0	2	0
\vec{d}	3	0	5	0	5	0	3	0	5	0	5	0	3	0
\vec{e}	5	0	5	0	5	0	4	5	0	0	2	0	4	0
\vec{e}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{f}	5	0	5	0	5	0	4	5	2	0	0	0	4	0
\vec{f}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\vec{g}	4	0	5	0	5	0	2	3	4	0	4	0	0	0
\vec{g}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Résumé

Le thème de cette recherche s'inscrit dans le cadre de l'étude des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion des édifices cristallins de nouveaux composés hybrides à base d'anions minéraux protonants qui est l'acide chlorhydrique et d'un cation qui est la guanine ou la créatinine.

Le but de ce travail consiste à étudier le graphe de liaisons hydrogène dans les composés hybrides à matrice organique et la disposition des couches au niveau tridimensionnel à base de même cation et en substituant l'anion chlorure par d'autres anions minéraux.

Les méthodes choisies pour aborder ces réseaux sont celles des graphes du modèle des liaisons hydrogène développées par Bernstein et ses collaborateurs et Grell et ses collaborateurs.

* Le composé chlorure de guaninium monohydrate à été synthétisé par une réaction de protonation de la base azotée guanine par l'acide chlorhydrique dans un milieu aqueux.

La structure du composé est formée sur la base d'une successions de couches bâties sur la base de chaînes croisées de dimères cationiques de type $R_2^2(8)$ et $R_2^2(10)$ formant un angle de 74.58° et reliées par des liaisons hydrogène de type N-H...Cl, et C-H...Cl.

La jonction inter-couches est assurée par des liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O1W, C-H...O1W, O1W - H1W...Cl et O1W - H2W...Cl.

* Le composé hémitetrachlorocuvre(II) de créatininium est formé d'une entité cationique et d'une entité anionique. La structure est formée de couches mixtes parallèles au plan (103) bâties sur la base de doubles chaînes cationiques liées par des liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl.

Ces doubles chaînes sont générées par les liaisons hydrogène de type C-H...O.

Abstract

The theme of this research is part of the study of hydrogen bonds ensures the cohesion's crystal structures of new hybrid compounds based on inorganic anion which is hydrochloric acid and a cation which is the guanine or creatinine.

The aim of this work is to study the graph of hydrogen bonds in the hybrid matrix organic compounds and disposition of the layers in 3D with the same cation and the anion chloride by substituting other inorganic anions.

The methods chosen to address these networks are those of the graph set analysis of hydrogen bonds developed by Bernstein and his collaborators and Grell et al.

* The compound guanine hydrochloride monohydrate was synthesized by protonation reaction of the guanine nucleobase by the hydrochloric acid in aqueous solution.

The structure of this compound is a succession of cross-dimer cationic layers of motives $R_2^2(8)$ and $R_2^2(10)$, forming an angle of 74.58° connected by hydrogen bonds N-H ... Cl and C-H ... Cl. The junction inter-layers is ensured by moderate hydrogen bonds: N-H...O1W, C-H...O1W, O1W-H1W...Cl and O1W-H2W...Cl.

* The compound creatinium tetrachlorocopper (II) is an hybrid compound with tetrachlorocopper(II) anion and creatinium cation. The 3D structure stacking is formed of mixed layers parallel to (103) built on the basis of cationic double layers linked by hydrogen bonds N - H ... Cl and C - H ... Cl.

These double layers are generated by hydrogen bonds C - H ... O.

ملخص

موضوع هذا البحث يندرج في إطار دراسة الروابط الهيدروجينية المسؤولة عن تماسك الشبكة البلورية للمركبات الهجينة، و نخص بالدراسة مركبات مكونة من أنيون معدني (حمض الكلور) و كتيونات عضوية عبارة عن (غوانين أو الكرياتين).

الهدف من هذا العمل هو دراسة التحليل البياني لنموذج الروابط الهيدروجينية للمركبات العضوية و كيفية ربط البنيات البلورية ذات نفس الكتيون مع استبدال الأنيون كلوريد بأنيونات أخرى. الطرق المتبعة لدراسة هذه الشبكات هي " طريقة التحليل البياني لنموذج الروابط الهيدروجينية" المبتكرة من طرف " برنشتاين و معاونيه" و " جريل و معاونيه"

* المركب "غوانينيوم كلوريد أحادي جزيئة الماء" تم تحضيره بمفاعلة الغوانين مع حمض الكلور في وسط مائي. تعرّف البنية البلورية لهذا المركب على أنها تتابع طبقات مكونة أساسا من ثنائي وحدات من النوع $(8)_2$ و $(10)_2$ متقاطعة بزاوية 74.58° تتصل فيما بينها بالروابط الهيدروجينية $N-H...Cl$ و $C-H...Cl$. الروابط الهيدروجينية المتوسطة من النوع $C-H...O1W$, $N-H...O1W$ و $O1W-H1W...Cl$ و $O1W-H2W...Cl$ هي المسؤولة عن الترابط بين الطبقات.

* المركب "كرياتينيوم رباعي كلورو" يتكون من جزء كتيوني و جزء أنيوني، بنيته البلورية مكونة من تعاقب طبقات مختلطة موازية للمستوي (1 0 3) مبنية على أساس طبقات كتيونية مضاعفة يتم الالتصاق بينها بواسطة روابط هيدروجينية من النوع $C-H ... O$.