

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté de Mathématique et de l'informatique et des Sciences de Matière  
Département Science de la Matière  
Laboratoire de domiciliation. Laboratoire de Chimie Physique

**THÈSE**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**DOCTORAT EN 3<sup>ème</sup> CYCLE**

Domaine : **Science de la matière** Filière : **Chimie**  
Spécialité : **Chimie physique moléculaire et organométallique**

Présentée par

**M<sup>me</sup> Fawzia BOURSAS ép. MERCHELA**

*Intitulée*

*Synthèse, Etudes Structurale et Théorique de Nouveaux  
Composés à Base de dérivés Azotés*

Soutenu le :

Devant le Jury composé de :

|                |      |                         |            |
|----------------|------|-------------------------|------------|
| Mr, M.KADRI    | Prof | Univ. 8 Mai 1945        | Président  |
| Mme, F. BERRAH | Prof | Univ. de Oum El Bouaghi | Rapporteur |
| Mr, N.GHERRAF  | Prof | Univ. de Oum El Bouaghi | Examineur  |
| Mr, A.SERIDI   | Prof | Univ. 8 Mai 1945        | Examineur  |

Année Universitaire : 2019

## REMERCIEMENTS

*\* Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail. \**

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame **Berrah Fadila** professeur à l'université **Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi**, pour m'avoir fait confiance en acceptant de diriger ce mémoire. Qu'elle soit remerciée aussi pour m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques. Je n'oublierai jamais tous ses conseils, l'extrême gentillesse et la grande disponibilité qu'elle a toujours fait preuve. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec elle.*

*J'exprime ma plus profonde gratitude à monsieur **Kadri Mekki** professeur à l'université 08 Mai 45 -Guelma pour l'honneur qu'il me fait en examinant cette thèse et en présidant le jury.*

*Je tiens également à remercier très sincèrement monsieur **Ghouraf Noureddine**, professeur à l'université **Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi**, pour avoir accepté de venir à Guelma et pour juger ce travail.*

*J'exprime également toute ma gratitude à monsieur **Seridi Achour**, professeur à l'université 08 Mai 45 -Guelma, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie sincèrement le professeur **T. Aouaroun** pour les analyses thermiques, le professeur **M. Zaabat** et Mme **N. Touzari** pour les mesures IR et Raman.*

*Merci enfin à toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire «**chimie Physique**» et à toutes les personnes extérieures du laboratoire qui m'ont aidé directement et indirectement.*

## Dédicaces

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail*

*A mes très chers : Maman et Papa*

*Affables, honorables, aimables: vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

*Vos prières et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.*

*Maman, tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.*

*Papa, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*

*Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.*

*Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.*

*A Mon Cher mari, pour son soutien, ses encouragements, son aide, sa joie de vivre et son amour...*

*A Ma raison de vivre, à mes enfants Mohamed Wail et Jyed Chihel Eddine.*

*A Mes chères sœurs et mon cher frère, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

*A mes beaux parents, ma belle sœur, mon beau-frère et sa femme.*

*Enfin à toute personne qui a aimé FAWZIA de près ou de loin.*

BOURSAS Fawzia

*Connaître les autres c'est sagesse.*

*Se connaître soi-même, c'est sagesse supérieure.*

*Imposer sa volonté aux autres, c'est force.*

*Se l'imposer à soi-même, c'est force supérieure.*

**LAOTSE**

## SOMMAIRE

|   |          |
|---|----------|
| Résumé  |          |
| Liste des figures   |          |
| Liste des Tableaux  |          |
| Liste des abréviations  |          |
| Préambule   |          |
| <b>Introduction générale</b> .....                                | <b>1</b> |
| <i>Partie A. Généralités et Concepts Fondamentaux</i>             |          |
| <i>Chapitre I. Les Dérivés azotés</i>                             |          |
| I. Les 1,2,4-Triazoles.....                                       | 4        |
| I.1. Introduction sur les hétérocycles azotés.....                | 4        |
| I. 2. Les Triazoles.....  | 5        |
| I.2.1. Propriétés des triazoles.....                              | 6        |
| I.2.1.1. Propriétés physico-chimiques.....                        | 6        |
| I.2.1.2. Stabilité thermique.....                                 | 6        |
| I.2.2. Activités des triazoles.....                               | 7        |
| I.3. Les 1, 2, 4-Triazoles.....                                   | 7        |
| I.3.1. Propriétés physico-chimiques.....                          | 7        |
| I.3.2. Complexation avec les ions métalliques.....                | 8        |
| I.3.2.1. Inhibition de la corrosion.....                          | 8        |
| I.3.2.2. Amélioration de l'adhésion.....                          | 9        |
| I.3.3. Activité biologiques du 1,2,4-triazoles.....               | 9        |
| I.4. Acide 5-amino-1, 2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate..... | 9        |
| II. La Para-phénylènediamines.....                                | 10       |
| II.1. Introduction sur les diamines aromatiques.....              | 10       |
| II.2. Les phénylènediamines.....                                  | 12       |
| II.2.2. Propriétés des phénylènediamines.....                     | 12       |
| II.2.2.1. Propriétés physico-chimiques.....                       | 12       |
| II.2.3. Complexation avec les ions métalliques.....               | 13       |
| II.2.4. Activité biologique des phénylènediamines .....           | 13       |
| II.3. La p-phénylènediamine.....                                  | 13       |
| II.3.1. Propriétés physico-chimiques.....                         | 13       |
| II.3.1.2. Amélioration d'adhésion.....                            | 14       |
| II.3.1.3. Oxydation des phénylènediamines.....                    | 14       |
| II.3.2. Utilisation du p-phénylènediamine.....                    | 14       |
| II.3.3. Aspects toxicologiques de la p-phénylènediamine.....      | 15       |
| II.4. Structure cristallines des p-phénylènediamines .....        | 15       |

|  |    |
|--|----|
| Références.....  | 17 |
| <b>Chapitre II. La Liaisons Hydrogène</b>  |    |
| I. Introduction.....   | 22 |
| I.1. La Liaison hydrogène.....   | 22 |
| I.2. Propriétés de la liaison hydrogène.....                                       | 23 |
| I.2.1. Liaisons faibles.....   | 24 |
| I.2.2. Liaisons modérées.....  | 24 |
| I.2.3. Liaisons fortes .....   | 24 |
| I.3. Caractéristiques des liaisons hydrogène.....                                  | 24 |
| I.3.1. Liaison d'hydrogène à quatre centres.....                                   | 24 |
| I.3.2. Liaisons hydrogène à trois centres.....                                     | 25 |
| I.3.3. Liaison hydrogène à deux centres .....                                      | 25 |
| I.3.4. Liaison hydrogène chélate.....  | 25 |
| I.3.5. Liaison hydrogène bifurqué.....   | 25 |
| I.3.6. Liaison hydrogène Tandem.....   | 26 |
| I.4. Description d'un réseau de liaison hydrogène dans une structure cristalline.. | 26 |
| (Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène)                             |    |
| I.4.1. Graphe unitaire.....  | 27 |
| I.4.2. Graphe binaire.....   | 27 |
| Références.....  | 28 |

### **Partie B. Généralités sur les méthodes de caractérisation**

#### **Chapitre I. Les Méthodes de Calcul Théorique**

|  |    |
|--|----|
| I. Base de la chimie quantique /Méthodes ab-initio.....                  | 30 |
| I.1. Introduction.....   | 30 |
| I. 2. L'équation de Schrödinger.....                                     | 30 |
| I.3. L'approximation Born-Oppenheimer.....                               | 31 |
| I.4. Méthode Hartree-Fock.....   | 32 |
| I.5. Méthodes post-Hartree-Fock.....                                     | 32 |
| I.6. L'approximation d'Orbitale Moléculaire.....                         | 33 |
| I.7. Approches de l'analyse de population.....                           | 33 |
| I.7.1. Approche de Mulliken.....   | 34 |
| I.7.2. Approche NPA.....   | 34 |
| I.7.3. L'analyse Orbitale NBO.....                                       | 34 |
| I.8. Choix de la base d'orbitales atomiques.....                         | 35 |
| I.8.1. La base 6-311G (d,p).....   | 35 |
| I.8.2. Base polarisée.....   | 35 |
| I.9. Définition de quelques paramètres calculés par la modélisation..... | 35 |
| I.10. Logiciels utilisés.....  | 37 |
| Références.....  | 38 |

#### **Chapitre II. La Surface Hirshfeld**

|   |    |
|---|----|
| I. Introduction.....  | 41 |
| I.1.2. Propriétés des surfaces <i>di</i> et <i>de</i> ..... | 42 |
| I.1. Propriétés des surfaces $d_{\text{norm}}$ .....        | 42 |
| I.3. Note sur les longueurs de liaison C-H.....             | 44 |
| I-2. Les empreintes 2D des surfaces de Hirshfeld.....       | 44 |
| Références.....   | 47 |

***PARTIE C. Résultats et discussion***

***Chapitre I : Synthèse, étude cristallographique, graphe des liaisons hydrogène et Etude Théorique du Composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium) selenate dihydrate BACTSe***

|  |    |
|--|----|
| I. Introduction.....   | 48 |
| II. Synthèse.....  | 49 |
| III. Etude cristallographique.....   | 49 |
| III.1. Enregistrement des intensités de diffraction des rayons X.....          | 49 |
| III.2. Résolution et affinement de la structure.....                           | 49 |
| III.3. Propriétés structurale du composé BACTSe.....                           | 52 |
| III.3.1. Unité asymétrique.....  | 52 |
| III.3.2. Protonation.....  | 52 |
| III.3.3. Description de la structure.....                                      | 53 |
| III.3.4. Liaisons hydrogène.....   | 54 |
| III.3.5. Graphes set des liaisons hydrogène.....                               | 55 |
| III.3.6. Géométries des différentes entités.....                               | 56 |
| III.3.6.1. Géométries du cation 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium.....  | 56 |
| III.3.6.2. Géométrie de l'anion du composé BACTSe.....                         | 57 |
| IV. Etude théorique.....   | 57 |
| IV.1. Détails du calcul théorique.....   | 57 |
| IV.2. Structure optimisée.....   | 58 |
| IV.3. Propriétés thermodynamiques.....   | 58 |
| IV.4. Distributions des charges atomiques.....                                 | 59 |
| IV.5. Analyse des orbitales naturelles de liaisons NBO.....                    | 60 |
| IV.6. Potentiel électrostatique moléculaire MEP.....                           | 61 |
| IV.7. Analyse des orbitales frontières (HOMO-LUMO).....                        | 63 |
| IV.8. Spectre de Densité des états.....  | 64 |
| V. Spectroscopie IR et Raman.....  | 64 |
| V.1. Vibrations de l'anion $\text{SeO}_4^{-2}$ .....                           | 65 |
| V.2. Vibrations de la molécule d'eau.....                                      | 65 |
| V.3. Vibrations du cation $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)^+$ ..... | 66 |
| V.3.1. Vibration du groupe amino (-NH <sub>2</sub> ).....                      | 66 |
| V.3.2. Vibration du cycle (1H-1.2.4 triazole-4-ium).....                       | 66 |
| V.3.3. Vibration du groupe carboxyle (-COOH).....                              | 66 |
| VI. Conclusion.....  | 68 |

|   |         |
|---|---------|
| Références.....   | 69      |
| <br><i>Chapitre II : Synthèses, études cristallographique, graphes des liaisons hydrogène, Analyse de la Surface Hirshfeld et Etude Comparative des deux Composés : Étude comparative des deux composés : p-phenylenediammonium dinitrate et p-phenylenediammonium di (trichloroacetate) 1.5hydrate</i> |         |
| I.Introduction.....   | 72      |
| II. Synthèse.....   | 74      |
| III. Etude cristallographique.....  | 74      |
| III.1. Enregistrement des intensités de diffraction des rayons X.....   | 74      |
| III.2. Résolution et affinement de la structure.....  | 74      |
| III.3. Propriétés structurale des composés (I) et (II).....   | 77      |
| III.3.1. Unités asymétriques.....   | 77      |
| III.3.2. Protonation.....   | 78      |
| III.3.3. Description des structures (I) et (II).....  | 79      |
| III.3.4. Liaisons hydrogène dans les deux composés (I) et (II).....   | 82      |
| III.3.5. Géométries et environnements des entités présentes<br>dans les composés (I) et (I).....  | 85      |
| III.3.5.1. Géométries et environnements des cations.....<br>p-phénylènediammonium   | 85      |
| III.3.5.2. Géométries et environnements des anions.....   | 86      |
| III.3.5.3. Géométries et environnements des molécules d'eau.....  | 87      |
| IV. Spectroscopie IR et Raman.....  | 88      |
| IV.1. Vibrations des cations (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> .....   | 88      |
| IV.2. Vibrations des anions NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClCCOO <sup>-</sup> et les molécules d'eau.....  | 89      |
| V. Analyse de la surface Hirshfeld.....   | 93      |
| VI. Analyse Thermique.....  | 97      |
| VIII. Conclusion.....   | 99      |
| Référence.....  | 100     |
| <br>Conclusion générale.....  | <br>102 |

## ANNEXES

|   |     |
|---|-----|
| <b>Annexe A.</b> Techniques de caractérisation.....               | 104 |
| <b>Annexe B.</b> Données Expérimentales des Composés étudiés..... | 110 |

**Publication**

## Résumé

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse de composés hybrides à base de dérivés azotés et de différents acides minéraux.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé en solution aqueuse trois nouveaux composés hybrides à base de l'*acide 5-amino-1,2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate* et de la *para-phénylènediamine* comme matrice organique et des acides sélénique, nitrique et trichloroacétique.

La caractérisation de ces nouvelles phases a été menée par diffraction des rayons X sur monocristal et par spectroscopie FT-IR et FT-Raman.

Le premier volet du travail réalisé a été réservé à la comparaison des structures et des propriétés de deux structures originales obtenues à partir de la même entité organique cationique (*p-phénylènediammonium*) mais avec deux anions différents (nitrate et trichloroacétate). L'analyse des surfaces de Hirshfeld a permis d'établir que la substitution cationique peut influencer considérablement les types de contacts interatomiques rencontrés. Aussi, le comportement thermique des deux composés a été élucidé par analyses ATG et DSC.

La théorie de Bernstein a permis de construire les graphes du modèle des liaisons hydrogène de ces trois composés pour mieux comprendre leurs empilements cristallins.

Dans le second volet de ce travail, nous avons entrepris une investigation théorique, en utilisant la méthode UHF ab-initio sous la base 6-311G (d, p) pour spécifier les paramètres structuraux, l'énergie totale, les énergies HOMO et LUMO, les paramètres thermodynamiques et l'analyse de population. En outre, les fréquences en mode normal et les assignations de vibrations correspondantes ont été examinées. Les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales.

**Mots clés :** Composés hybrides, DRX, Analyse de la Surface de Hirshfeld, Liaisons hydrogène, Modélisation, Spectroscopie FT-IR/FT-Raman, Analyse thermique ATG/DSC.

## *Abstract*

The work presented in this thesis focuses on the synthesis of hybrid compounds based on nitrogen derivatives and various mineral acids.

During this work, we synthesized in aqueous solution three new hybrid compounds based on 5-amino-1, 2, 4-triazole-1H-3-carboxylic acid hydrate and para-phenylenediamine as organic matrix and selenic, nitric and trichloroacetic acids.

The characterization of these new phases was carried out by single-crystal X-ray diffraction and by FT-IR and FT-Raman spectroscopy.

The first part of the work carried out was reserved for comparing the structures and properties of two original structures obtained from the same cationic organic entity (p-phenylenediammonium) but with two different anions (nitrate and trichloroacetate). Hirshfeld's surface analysis has shown that cationic substitution can significantly influence the types of interatomic contacts encountered. Also, the thermal behavior of the two compounds was elucidated by ATG and DSC analyses.

Bernstein's theory made it possible to construct the hydrogen bonds graph set of these three compounds to better understand their crystalline packings.

In the second part of this work, we undertook a theoretical investigation, using the ab-initio UHF method with the 6-311G (d, p) base to specify the structural parameters, the total energy, the HOMO and LUMO energies, thermodynamic parameters and population analysis. In addition, the frequencies in normal mode and the corresponding vibration assignments were examined. The results obtained are in agreement with the experimental data.

**Key words:** Hybrid compounds, XRD, Hirshfeld surface analysis, Hydrogen bonds, Modeling, FT-IR / FT-Raman spectroscopy, ATG / DSC thermal analysis.

## ملخص

يركز العمل المقدم في هذه الأطروحة على تحضير المركبات الهجينة القائمة على مشتقات النيتروجين والأحماض المعدنية المختلفة.

خلال هذا العمل قمنا باصطناع ، في محلول مائي ، ثلاثة مركبات هجينة جديدة تعتمد على حمض هيدروكسيل 5 أمينو - 1 ، 2 ، 4 - ثلاثي الازول - H-3-1-كربوكسيليك ، والبارا -فينيلين ثنائي الامين كمصفوفة عضوية و أحماض السيلينيك ، النيتريك وثلاثي كلورو الأسيتيك .

وقد تم توصيف هذه الاطوار الجديدة بواسطة حيود الأشعة السينية على بلورة أحادية ومن خلال التحليل الطيفي FT-Raman و FT-IR .

الجزء الأول من العمل المنجز تم تخصيصه لمقارنة بنيات وخصائص مركبين جديدين والذي تم الحصول عليهما بواسطة نفس الكاتيون العضوي (البارا- فينيلين ثنائي الامونيوم) ولكن مع أيونين مختلفين (النترات وثلاثي كلورو الأسيتات). أظهر تحليل سطح هيرشفيلد أن الاستبدال الكاتيوني يمكن أن يؤثر بشكل كبير على أنواع الروابط بين الذرية التي يمكن مصادفتها. أيضا تم توضيح السلوك الحراري للمركبين بواسطة التحاليل ATG و DSC. مكنتنا نظرية بيرنشتاين من بناء الرسوم البيانية لنموذج الروابط الهيدروجينية لهذه المركبات الثلاثة لفهم تراصها البلوري بشكل أفضل.

في الجزء الثاني من هذا العمل قمنا بإجراء حسابات نظرية ، وذلك باستخدام طريقة UHF/6-311G(p, d) لتحديد الخواص البنوية ، الطاقة الإجمالية ، الطاقات HOMO و LUMO والخواص الترموديناميكية. بالإضافة إلى ذلك، تم فحص مختلف الترددات وإسناد الاهتزاز المناسبة لها. النتائج النظرية والتجريبية التي تم الحصول عليها اظهرت توافقا كبيرا.

**الكلمات المفتاحية** : المركبات الهجينة ، DRX ، تحليل سطح هيرشفيلد ، الروابط الهيدروجيني ، النمذجة ، التحليل الطيفي FT-IR / FT- Raman ، التحليل الحراري ATG / DSC .

## Liste des Figures et des Schémas

### 1. Liste des Figures

#### PARTIE A

##### Chapitre I

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I. 1.</b> Exemples de dérivés hétérocycliques azotés à cinq chaînons | 5  |
| <b>Figure I. 2.</b> Les trois isomères du triazole                             | 6  |
| <b>Figure I. 3.</b> Structure du NTO (3-nitro-1, 2, 4 triazole-5-one)          | 6  |
| <b>Figure I. 4.</b> Les deux formes tautomères du 1,2,4-triazoles              | 7  |
| <b>Figure I. 5.</b> Les deux formes tautomères du benzotriazole                | 8  |
| <b>Figure I. 6.</b> Structure de 3-amino-1,2,4- triazole                       | 8  |
| <b>Figure I. 7.</b> Quelques exemples des 1,2,4-triazoles                      | 9  |
| <b>Figure II. 1.</b> Quelques diamines aromatiques à un seul cycle             | 10 |
| <b>Figure II. 2.</b> Quelques diamines aromatiques à deux cycles               | 11 |
| <b>Figure II. 3.</b> Les isomères de la phénylènediamine                       | 12 |

##### Chapitre II

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II. 1.</b> Représentation schématique de la liaison hydrogène | 23 |
| <b>Figure II. 2.</b> Liaison hydrogène à quatre centres                 | 25 |
| <b>Figure II. 3.</b> Liaison hydrogène à trois centres                  | 25 |
| <b>Figure II. 4.</b> Liaison hydrogène à deux centres                   | 25 |
| <b>Figure II. 5.</b> Liaison hydrogène chélate                          | 25 |
| <b>Figure II. 6.</b> Liaison hydrogène bifurquée                        | 26 |
| <b>Figure II. 7.</b> Liaison hydrogène Tandem                           | 26 |

#### PARTIE B

##### Chapitre II

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II.1.</b> (a) Contours de $w(r)$ entourant une molécule de benzène dans le cristal ;<br>la surface de Hirshfeld pour le benzène est cartographiée avec $d_e$ tracé<br>aux mêmes tailles et orientation que le contour 0.5 (noir) de (a) | 41 |
| <b>Figure II. 2.</b> Surfaces de Hirshfeld pour le benzène avec $d_e$   | 42 |
| <b>Figure II. 3.</b> Gradient de couleur employé pour couvrir les surfaces Hirshfeld<br>d'un cristal  | 43 |
| <b>Figure II. 4.</b> Surface de Hirshfeld pour la forme d'acide 2-chloro-4-nitrobenzoïque<br>cartographiée avec $d_{norm}$  | 43 |
| <b>Figure II. 5.</b> Empreintes digitales décomposées des contacts C... H<br>dans du paracétamol  | 44 |
| <b>Figure II. 6.</b> Tracé d'empreinte digitale en deux dimensions pour 1,2,5-thiadiazolo   | 45 |

[3,4-c][1,2,5]thiadiazole

**PARTIE C****Chapitre I**

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I. 1.</b> Ortep de la structure moléculaire Les déplacements sont tracés au niveau de probabilité de 50% | 52 |
| <b>Figure I. 2.</b> Le site de protonation de l'acide 3-amino-1, 2,4-triazole-5-carboxylique                       | 53 |
| <b>Figure I. 3.</b> Projection de l'empilement tridimensionnel de BACTSe le long de l'axe b                        | 53 |
| <b>Figure I. 4.</b> Projection des chaînes infinies mixtes parallèles au plan (100)                                | 54 |
| <b>Figure I. 5.</b> Quelques motifs du graphe de modèle de liaisons hydrogène présent dans la structure du BACTSe. | 56 |
| <b>Figure I. 6.</b> Distances (Å) et angles (°) dans l'entité cationique du composé BACTSe                         | 56 |
| <b>Figure I. 7.</b> Distances (Å) et angles (°) dans l'entité anionique du composé BACTSe                          | 57 |
| <b>Figure I. 8.</b> Structure optimisée de BACTSe calculée à l'aide de la méthode UHF / 6-311G (d, p)              | 58 |
| <b>Figure I. 9.</b> Comparaison des charges atomiques de Mulliken et naturelles de BACTSe                          | 60 |
| <b>Figure I. 10.</b> La densité totale cartographiée avec la surface électrostatique potentielle de BACTSe         | 62 |
| <b>Figure I. 11.</b> La surface du potentiel électrostatique (ESP) de BACTSe                                       | 62 |
| <b>Figure I. 12.</b> La carte de contour du potentiel électrostatique de BACTSe                                    | 62 |
| <b>Figure I. 13.</b> L'orbite moléculaire frontière de BACTSe  | 63 |
| <b>Figure I. 14.</b> Spectre DOS de BACTSe   | 64 |
| <b>Figure I. 15.</b> Spectre FT-IR de BACTSe   | 67 |
| <b>Figure I. 16.</b> Spectre FT-Raman de BACTSe  | 68 |

**Chapitre II**

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure II. 1.</b> Vue ORTEP des unités asymétriques des composés (I) (haut) et (II) (bas) avec schéma de numérotation atomique.   | 77 |
| <b>Figure II. 2.</b> Les deux sites de protonation du cation para-phenelendiamine  | 78 |
| <b>Figure II. 3.</b> Projections de la structure de (I) suivant l'axe b, illustrant les quatre configurations observées et réparties aléatoirement dans cette structure  | 81 |
| <b>Figure II. 4.</b> Tassement de molécules de (II) suivant les axes <b>a</b> et <b>b</b> montrant l'alternance entre les couches hydrophiles et hydrophobes   | 81 |
| <b>Figure II. 5.</b> Différentes configurations des liaisons hydrogène observées dans les composés (I) et (II).  | 83 |
| <b>Figure II. 6.</b> Vue partielles des réseaux 3-D des liaisons hydrogène illustrant les modèles de motifs qu'elles forment dans les composés (I) (en haut) et (II) (en bas)  | 84 |
| <b>Figure II. 7.</b> Conformères trans (les atomes d'hydrogène des deux groupes ammonium sont de deux cotés différents par rapport au plan du cycle aromatique) et cis (les atomes d'hydrogène des deux groupes ammonium sont du même coté par rapport au plan du cycle aromatique) du cation H <sub>2</sub> PPD <sub>2</sub> <sup>+</sup> . | 85 |
| <b>Figure II. 8.</b> Environnements des entités cationiques présentes dans les composés (I) et (II)  | 86 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II. 9.</b> Environnements des entités anioniques présentes dans les composés (I) et (II)  | 87 |
| <b>Figure II. 10.</b> Environnement des deux molécules d'eau dans le composé (II)   | 88 |
| <b>Figure II. 11.</b> Spectres FT-IR de la PPD et de ses sels de nitrates et de trichloroacétates   | 91 |
| <b>Figure II. 12.</b> Spectres FT-Raman de la PPD et de ses sels de nitrate et de trichloroacétate  | 92 |
| <b>Figure II. 13.</b> Surface de Hirshfeld des composés (I) (gauche) et (II) (droite) cartographiés avec $d_{\text{norm}}$  | 93 |
| <b>Figure II. 14.</b> Tracés d'empreintes digitales complètes des composés (I) (gauche) et (II) (droite).   | 93 |
| <b>Figure II. 15.</b> Tracés d'empreintes digitales des composés (I) (gauche) et (II) (droite) résolus aux contacts O ...H / H ...O (en haut) et H ...H (en bas).   | 94 |
| <b>Figure II. 16.</b> Tracés d'empreintes digitales des quatre configurations rencontrées dans le composé (I).  | 95 |
| <b>Figure II. 17.</b> Tracés d'empreinte digitale du composé (II) illustrant des contacts impliquant un atome de chlore, à savoir Cl... Cl, Cl... H / H... Cl, Cl... Cl, Cl... C / C... Cl et Cl... O / O... Cl (de gauche à droite). | 96 |
| <b>Figure II. 18.</b> Contributions relatives à la surface de Hirshfeld pour les différents contacts intermoléculaires proches dans les composés (I) (en haut) et (II) (en bas).  | 97 |
| <b>Figure II. 19.</b> Thermo-gramme ATG/DSC du composé (I)  | 98 |
| <b>Figure II. 20.</b> Thermo-gramme ATG/DSC du composé (II)   | 98 |

### 1. Liste des Schémas

## PARTIE C

### Chapitre I

|  |    |
|--|----|
| <b>Schéma I. 1.</b> Synthèse du sel BACTSe | 49 |
|--|----|

### Chapitre II

|   |    |
|---|----|
| <b>Schéma II. 2.</b> Synthèse de sels (I) et (II) | 74 |
|---|----|

## *Liste des Tableaux*

### PARTIE A

#### *Chapitre I*

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I. 1.</b> Quelques propriétés physico-chimiques des triazoles   | 6  |
| <b>Tableau I. 2.</b> Groupes d'espaces et paramètres de maille des composés à base de l'acide 5-amino-1, 2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate. | 10 |
| <b>Tableau II. 1.</b> Quelques propriétés physico-chimiques des phénylènediamines  | 12 |
| <b>Tableau II. 2.</b> Groupes d'espaces et paramètres de maille des composés à base de para-phénylènediamine.                                    | 16 |

#### *Chapitre II*

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau II. 1.</b> Caractéristiques géométriques statistiques de quelques types de liaison hydrogène | 26 |
|---|----|

### PARTIE C

#### *Chapitre I*

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I. 1.</b> Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium) selenate dihydrate                               | 51 |
| <b>Tableau I. 2.</b> Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances en Å et angles en °) du composé bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) selenate dehydrate. | 54 |
| <b>Tableau I. 3.</b> Graphe des liaisons hydrogène dans le composé  | 55 |
| <b>Tableau I. 4.</b> Paramètres thermodynamiques calculés de BACTSe   | 59 |

#### *Chapitre II*

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau II. 1.</b> Données cristallographiques et paramètres de raffinement des sels de PPD (I) et (II)   | 76 |
| <b>Tableau II. 2.</b> Angles de liaison endocycliques et longueurs de liaison C-N dans la p-phénylènediamine et dans certains de ses sels de transfert de proton                 | 78 |
| <b>Tableau II. 3.</b> Longueurs de liaison sélectionnées (Å) et angles (°) pour les composés (I) et (II).  | 79 |
| <b>Tableau II. 4.</b> Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour les composés (I) et (II).  | 82 |
| <b>Tableau II. 5.</b> Paramètres géométriques (Å) des contacts C-Cl... $\pi$ dans le composé (II) Cg1 et Cg2 sont les centroïdes des anneaux C3A-C5A et C3B- C5B respectivement. | 84 |

*Liste des abréviations*

| <b>Abréviation</b> | <b>Signification</b>  |
|--------------------|---|
| ACD                | Analyse Calorimétrique Différentielle                             |
| ATG                | Analyse Thermogravimétrie   |
| B3LYP              | Beck-3 parameters- Lee, Yang, Parr                                |
| BACTSe             | Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium) selenatedihydrate |
| DFT                | Density Functional Theory   |
| HF                 | Hartree Fock  |
| HOMO               | Highest Occupied Molecular Orbital                                |
| IR-TF              | Infrarouge à Transformer de Fourier                               |
| LUMO               | Lowest Unoccupied Molecular Orbital                               |
| NBO                | Natural Bond Orbital  |
| SCF                | Self Consist Field  |
| STO                | Slater Type Orbitals  |

---

|

## Préambule

Le travail rapporté dans cette thèse, en vue de l'obtention du titre de Docteur à l'université de 08 mai 45-Guelma, a donné lieu à la publication suivante (voir annexe):

**Titre:** XRD, FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF vibrational analysis of bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) selenate dihydrate.

Réf: F. Boursas, F. Berrah, N. Kanagathara, G. Anbalagan, S. Bouacida, Journal of Molecular Structure 1180 (2019) 532-541.

**INTRODUCTION  
GENERALE**

## *Introduction générale*

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à la préparation des matériaux hybrides organique-inorganique. Ces composés sont l'objet d'un intérêt croissant [1-4]. La grande variété des structures qui résultent de l'association de différents types d'entités organiques et minérales a permis de préparer de nombreux matériaux dont la diversité des propriétés (électrique [5, 6], magnétique [7, 8], optique [9,10], électroluminescence [11] et ionique [12-14]) leur offre un très grand potentiel pour différents domaines d'applications.

Les matériaux hybrides sont des systèmes organo-minéraux dans lesquels les interactions entre les phases organiques (molécule, oligomère ou polymère) et inorganiques sont de type liaison hydrogène, van der Waals ou liaison ionique ; ces liaisons bien que faibles individuellement influent ensemble considérablement l'arrangement cristallin [15]. L'objectif de cet association organique-inorganique est de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition et la microstructure de ces matériaux [3, 15, 16].

Les composés azotés dont les acides aminés, les amines et les N-hétérocycles, ont saisi depuis longtemps une grande attention ; ils représentent des composés de choix pour la conception de dérivés chimiques à propriétés biologiques et physiques intéressantes [2]. L'association de ces molécules avec des acides inorganiques [1, 18] offre la possibilité de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant [19].

Dans ce contexte, le travail effectué dans cette thèse comprend deux volets. Le premier volet est consacré à la synthèse d'un nouveau composé hybride à base d'un acide aminé à cycle triazole et de l'acide sélénique. Le second volet est lié à la synthèse de deux composés hybrides à base d'une diamine aromatique et des acides nitriques et trichloracétique.

Afin de caractériser les produits obtenus et de vérifier leurs originalités, ils ont fait l'objet d'une étude structurale par diffraction des RX sur monocristal, cette dernière a permis une bonne description des réseaux cristallins rencontrés et spécialement des liaisons hydrogène formées au sein de chacune de ces nouvelles structures. Une description des réseaux de liaisons hydrogène a été systématiquement réalisée à l'aide de la méthode des graphes. Aussi, les composés obtenus ont été caractérisés par méthodes spectroscopique à savoir l'IR et la Raman.

Pour compléter les résultats expérimentaux obtenus pour le composé à base du triazole, nous avons fait appel à la modélisation moléculaire par la méthode Hartree-Fock.

Une analyse de la surface de Hirshfeld, autour des différentes entités rencontrées au sein des deux composés obtenus avec la diamine, a été élaborée afin de bien élucider l'ensemble des interactions intermoléculaires rencontrées.

Le présent manuscrit est organisé sous forme de trois parties comportant chacune deux chapitres.

❖ La première partie intitulée généralités et concepts fondamentaux comporte deux chapitres :

1. Dans le premier chapitre, sont données quelques généralités sur les précurseurs organiques utilisés à savoir le 3-amino-1H-1, 2,4-triazole-5-carboxylique acide et la para-phénylènediamine.

2. Dans le deuxième chapitre nous avons présenté quelques notions sur les liaisons hydrogène, leur origine, leurs différentes catégories et la méthode de construction du graphe du modèle de ce type de liaisons.

❖ La deuxième partie comprend deux chapitres :

1. Le chapitre I est consacré à un rappel sur les différentes méthodes quantiques de calcul, ab-initio et plus particulièrement Hartree-Fock.

2. Le chapitre II est une description de la méthode de surface de Hirschfeld.

❖ La troisième partie également divisée en deux chapitres, traite la synthèse de trois composés hybrides basés sur les acides sélénique, nitrique et trichloracétique d'une part et le dérivé triazole et la diamine aromatique d'autre part ; et aussi la caractérisation par diffraction des RX sur monocristal et par spectroscopies IR et Raman, ainsi que l'étude des liaisons hydrogène des trois nouvelles structures effectuée par la méthode des graphes. Une étude théorique du composé obtenu avec les anions sélénates et les résultats des calculs obtenus par la modélisation moléculaire sont présentés dans le premier chapitre. La surface Hirshfeld établi pour les deux composés obtenus avec les anions nitrates et trichloroacétates et une étude des propriétés thermiques vient conclure le deuxième chapitre.

En plus de ces deux parties principales, le manuscrit englobe deux annexes : la première annexe A est dédiée à quelques généralités et concepts fondamentaux sur les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail ; et dans la seconde annexe B sont tabulés les résultats des mesures expérimentales et théoriques liés aux trois composés.

Ce travail a fait l'objet d'une publication internationale intitulée « XRD, FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF vibrational analysis of bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) selenate dihydrate » (Journal of Molecular Structure 1180(2019) 532-541) [20].

## Références

- [1] C. Sanchez, F. Ribot. *New J. Chell.* 18 (1994) 1007-1047.
- [2] J. Wen, G. L. Wilkes. *Chem. Mater.* 8(1996) 1667-1681.
- [3] A. Mazeaud, Y. Dromzee, R. Thouvenot. *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6152-6158.
- [4] L. J. Baker, G. A. Bowmaker, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White. *J. Chem. Soc. Dalton tras.* (1992) 989-998.
- [5] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos. *Science.* 286 (1999) 945-947.
- [6] J. L. Knutson, J. D. Martin, D. B. Mitzi. *Inorg. Chem.* 44(2005)4699-4705.
- [7] S. Taketoshi, O. Tsunehisa, A. Kunio. *Sci. Technol. SectA* 279(1996) 65-72.
- [8] C. Aruta, F. Licci, A. Zappettini, F. Bolzoni, F. Rastelli, P. Ferro, T. Besagni. *Appl. Phys. A.* 81(2005) 963-968.
- [9] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, L. L. Kosbar. *Chem. Mater.* 13(2001)3728-3740.
- [10] C. P. Raptopoulou, A. Terzis, G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou. *Z. Naturforsch. Teil B.* 57(2002)645-650.
- [11] K. Chondroudou, D. B. Mitzi. *Chem. Mater.* 11(1999)645-650. 3028-3030.
- [12] Y. Tominaga, H. Ohno. *Electrochimica Acta* .45(2000)3081-3086.
- [13] V. Di Noto, M. Fauri, M. Vittadello, S. Lavina, S. Biscuzzo. *Electrochimica Acta* .46(2001)1587-1594.
- [14] S. Haruo, S. Yuka. *Electrochemistry (Tokyo, Japan)* 72(2004) 111-116.
- [15] S. Amari. Thèse de magistère, Université de Constantine 1, (2014).
- [16] V. Soghomonian, V. Q. Chem, R.C. Haushalter, J. Zubieta. *Angew. Chem.* 107 (1995) 229-232.
- [17] C. R. Mayer, P. Herson, R. Thouvenot. *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4159-4163.
- [18] R. K. O. Siegel, E. Freisinger, S. Metzger, B. Lippert. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12000-12007.
- [19] A. Direm, Thèse de doctorat, Université des frères mentouri, Constantine1, (2016).
- [20] F. Boursas, F. Berrah, N. Kanagathara, G. Anbalagan, S. Bouacida. *J. Mol. Struct.* 1180 (2019) 532-541.

# PARTIE. A

## GÉNÉRALITÉS ET CONCEPTS FONDAMENTAUX

# CHAPITRE I

## LES DÉRIVES AZOTES

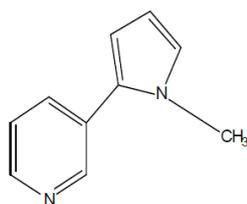
## Les Dérivés Azotés

### I. Les 1.2.4-Les Triazoles

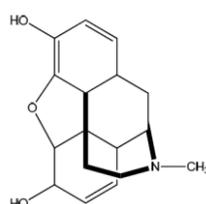
#### I.1. Introduction sur les hétérocycles azotés

Les hétérocycles sont des composés cycliques dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone d'un carbocycle de référence (cyclohexane, benzène, cyclopentane, cyclopentadiène, par exemple) est remplacé par un hétéroatome, dont les plus communs sont l'azote, l'oxygène et le soufre [1,2]. L'intérêt croissant accordé à cette classe de composés se justifie, aussi bien par la diversité de leurs structures que par l'ampleur et la disparité de leurs domaines d'application [1-3].

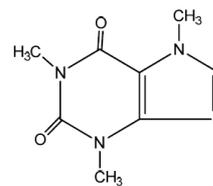
Les composés hétérocycliques simples ne se trouvent pas à l'état naturel, nous les rencontrons surtout dans des composés naturels d'origine végétale comme les alcaloïdes [4].



Nicotine (tabac)



Morphine (opium)



Caféine (café, thé)

En particulier, ces hétérocycles ont la capacité d'engager des interactions de transfert de charge avec des résidus aromatiques, présents par exemple dans les protéines contenant des aminoacides phénylalanine, tyrosine, histidine, ou tryptophane [5].

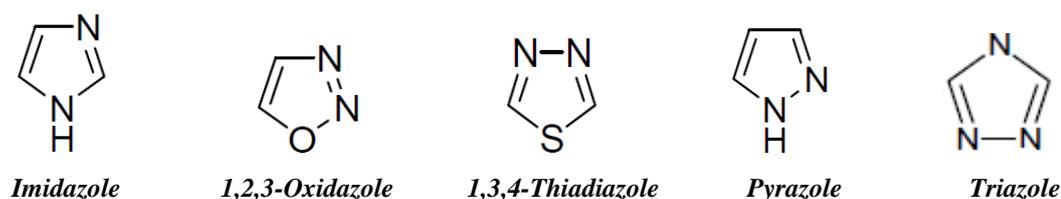
Il faut dire que pendant ces dernières années les hétérocycles azotés (N-hétérocycles) ont connu un grand intérêt, à cause de leur utilité dans plusieurs applications comme : les propulseurs, les explosifs, en pyrotechnique et particulièrement en chimiothérapie [6].

En chimie médicinale, les azoles sont largement utilisés et étudiés pour leur profils de sûreté et leur répertoires thérapeutiques, ils appartiennent à la catégorie des agents antimicrobien [7]. Parmi ces derniers on cite les conazoles qui sont la catégorie majeure des médicaments à base d'azole tels que : itraconazole, fluconazole, voriconazole, ravuconazole etc ... [8-11].

Les conazoles sont également utilisés dans la protection des récoltes [12], ils sont aussi employés comme des produits pharmaceutiques pour traitement local et systémique des

infections fongiques [13-15], qui sont des problèmes importants dans la phytopathologie et particulièrement dans la médecine, ces infections sont observées fréquemment sur les patients souffrant du SIDA, ou soumis à une chirurgie envahissante, une thérapie anti-cancéreuse ou sur les récepteurs de greffe [16].

Les oxadiazoles, les imidazoles, les thiadiazoles ou les triazoles sont des composés mono-hétérocycliques azotés à cinq chaînons, dont la stabilité et les innombrables vertus leur permettent d'occuper une place chaque jour plus importante en chimie organique [17,18].



*Figure 1.1. Exemples de dérivés hétérocycliques azotés à cinq chaînons [18]*

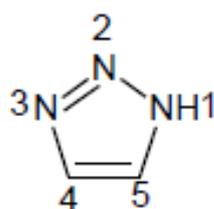
## ***1.2. Les Triazoles***

L'appellation *triazole* fut utilisée la toute première fois par *Bladin* en 1885, pour désigner le système cyclique à base de carbone et d'azote de formule brute  $C_2N_3H_3$  et ses dérivés [19, 20]. De nombreux dérivés triazoliques furent ensuite synthétisés et leurs nombreuses propriétés mises en exergue [21-23].

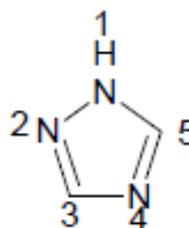
Le triazole, également appelé pyrrodiazole, fait partie des classes de composés organiques hétérocycliques contenant une structure cyclique insaturé à cinq chaînons composée de trois atomes d'azote et de deux atomes de carbone en positions non adjacentes. La forme la plus simple de la famille des triazoles est le triazole lui-même [24].

Le triazole est une matrice associée à de nombreuses activités biologiques, permettant à cet anneau d'occuper une position unique dans la chimie cyclique hétérogène [25-27].

Les triazoles peuvent être dérivés formellement du pyrrole par le remplacement de deux unités isométhine (=CH-) par deux atomes d'azotes. Ils existent principalement dans la littérature en trois isomères, tous d'origine synthétiques et n'existent pas à l'état naturel. On distingue le 1,2,3-triazole, le 1,2,4-triazole et le 1,3,4-triazole [28].



1,2,3-triazole



1,2,4-triazole

Figure I.2. Les deux isomères du triazole

### I.2.1. Propriétés des triazoles

#### I.2.1.1. Propriétés physico-chimiques

Les triazoles sont des composés très stables [29], vis-à-vis d'autres réactifs chimiques de l'oxydation et de la réduction, ils possèdent une structure pseudo aromatique, qui se traduit notamment par interaction entre les liaisons  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$  stacking), ainsi qu'un grand moment dipolaire et une grande capacité à former des liaisons hydrogène [21-23]. Le tableau I.1 résume quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques.

Tableau I.1. Quelques propriétés physico-chimiques des triazoles ( $\mu$  : moment dipolaire) [1,29].

| Molécule       | N% | $T_f$ (C°) | $T_{eb}$ (C°) | $\Delta H_f$ (Kj/Kg) | PKa  | $\mu$ ( $10^{-30}$ cm) |
|----------------|----|------------|---------------|----------------------|------|------------------------|
| 1,2,3-triazole | 61 | 23         | 203           | 2690                 | 9.4  | 3.23                   |
| 1,2,4-triazole | 61 | 121        | 260           | 2345                 | 10.1 | 9.61                   |

#### I.2.1.2. Stabilité thermique

En général, les composés azoles sont stables à la température ambiante [29]. Cependant, certains dérivés triazoles présentent une certaine instabilité thermique, allant jusqu'à l'explosivité [21-23]. Ainsi les dérivés nitrés des 1,2,4-triazoles sont hautement énergétique et ils sont utilisés pour la synthèse d'explosifs [23]. Comme par exemple le NTO (3-nitro-1,2,4-triazole-5-one) [30,31] (Figure I.3).

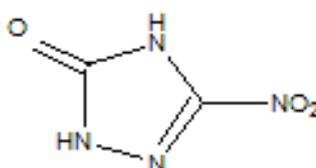


Figure I.3. Structure du NTO (3-nitro-1, 2, 4 triazole-5-one)

### I.2.2. Activités des triazoles

Le triazole et ses dérivés ont attiré une attention considérable au cours des dernières décennies en raison de leurs valeurs chimio-thérapeutiques [32,33]. Il ressort de la littérature que les dérivés du triazole possèdent un large éventail d'activités pharmacologiques telles que antimicrobien [34,35], analgésique [36], anti-inflammatoire, anesthésique local [37], anticonvulsivant [38], antinéoplasique [39], antipaludique [40], antivirale [41], antiproliférative [42] et activités anticancéreuses [43]. De nombreux dérivés à base de triazole sont disponibles en tant que médicaments [44].

La chimie des 1, 2, 3- et 1, 2, 4-triazoles connue un essor grandissant, notamment après la découverte de leurs innombrables vertus dont l'effet inhibiteur de certains d'entre eux sur la formation de brouillard dans les émulsions photographiques, leurs applications en tant qu'herbicides, anticorrosion, etc... [45-56].

### I.3. les 1, 2, 4-triazoles

La chimie du 1,2,4-triazole et ses dérivés a reçue un développement réussi dans les dernières décennies [57].

Les 1,2,4-triazoles existent sous deux formes tautomères ; la dénomination adoptée dans les « chemical abstracts » reste néanmoins celle de 1,2,4-triazoles en précisant sur quel azote se trouve l'hydrogène [58].

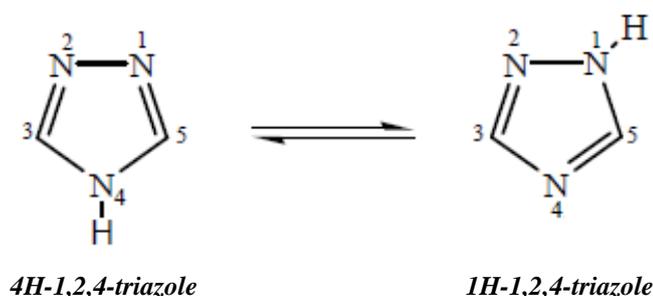


Figure I.4. Les deux formes tautomères du 1,2,4-triazoles

#### I.3.1. Propriétés physico-chimiques

Les dérivés du 1,2,4-triazole existent généralement sous forme solide. La thermolyse des 1,2,4-triazole-3,4,5-substitués a lieu en tube scellé, au bout de 30 minutes à 316-335°C [59]. Les dérivés 1,2,4-triazoliques sont généralement très solubles dans les solvants polaires et faiblement solubles dans les milieux apolaires, cette faible solubilité dans les solvants

apolaires peut toutefois être améliorée, moyennant un choix adéquat du substituant sur l'atome d'azote [60].

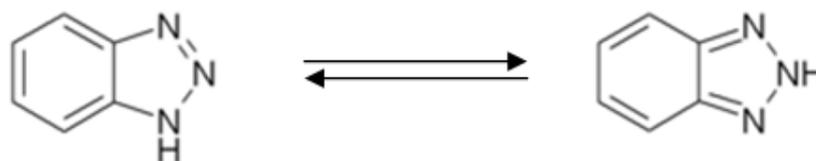
Les 1,2,4-triazoles sont de nature amphotère et forment des sels avec les acides et les bases, ce sont des bases si faibles que les sels avec les acides minéraux sont généralement complètement dissociés en solution aqueuse [61].

### ***1.3.2. Complexation avec les ions métalliques***

Les résidus 1,2,4-triazole, présentant un hybride de pyrazole et d'imidazole, représentent une classe de ligands capables de combiner différents groupes substituants, constituant ainsi un bon élément constitutif pour la préparation de complexes métalliques et de matériaux ayant des propriétés structurales, optiques et magnétiques [62-71].

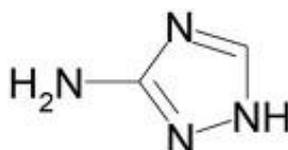
#### ***1.3.2.1. Inhibition de la corrosion***

De nombreuses études démontrent l'efficacité des composés du triazole en tant qu'inhibiteur de corrosion [72]. En particulier, le benzotriazole (BTAH) (Figure I.5) est l'un des plus utilisés et des plus efficaces [73-77].



**Figure I.5.** Les deux formes tautomères du benzotriazole

*Takenouti et al.* utilisent le 3-amino-1,2,4-triazole (ATA) (Figure I.6) pour former des films protecteurs de faible épaisseur, efficace à 99% après un mois d'immersion en solution saline [78]. Ce dernier, composé s'avère le plus efficace contre la corrosion par piqûre, tandis que le benzotriazole demeure le meilleur inhibiteur pour la corrosion uniforme [77].



**Figure I.6.** Structure de 3-amino-1,2,4- triazole

### I.3.2.2. Amélioration de l'adhésion

En raison de leur capacité à former des composés avec des minéraux, les composés azoles sont utilisés comme adhésifs [73]. Ainsi, *Song et al* [79] en ont testé plusieurs afin d'optimiser l'adhésion à l'interface cuivre-époxy.

### I.3.3. Activité biologique des 1,2,4-triazoles

Il est établi dans la littérature que le noyau 1,2,4-triazolique et ses dérivés sont dotés de vertus pharmaceutiques et médicinales fort intéressantes et qui font l'objet d'un nombre sans cesse grandissant de publications et de mises au point [33-44]. De plus, un tel système d'anneau a été utilisé comme un agent thérapeutique essentiel, dans la préparation de plusieurs médicaments tels que le fluconazol (**a**), le ribavirine (**b**) et le fluotrimazole (**c**) [45].

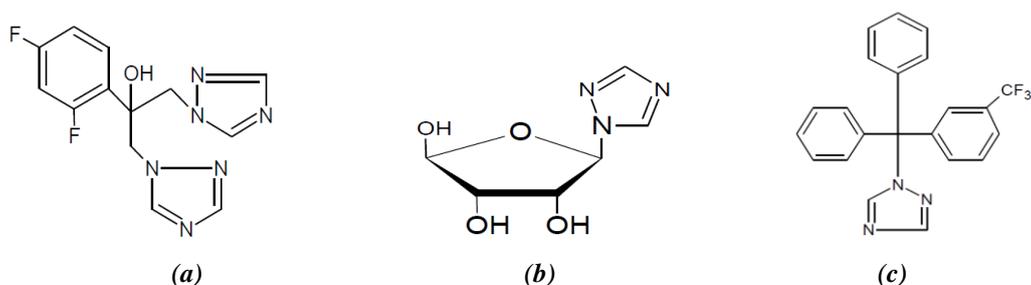


Figure I.7. Quelques exemples des 1,2,4-triazoles

### I.4. L'acide 5-amino-1, 2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate

Le composé se présente sous forme d'une poudre blanche de formule chimique  $C_3H_6N_4O_3$  et d'une masse molaire de 146.106g/mol.

Une étude minutieuse dans la littérature a révélé l'existence de seulement dix structures avec des résidus de l'acide 5-amino-1, 2,4-triazole-1H-3-carboxylique répartis entre trois sels de transfert de proton et sept complexes de coordination. Les formules chimiques ainsi que quelques données cristallographiques concernant ces structures sont répertoriées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2.** Groupes d'espaces et paramètres de maille des composés à base de l'acide 5-amino-1, 2,4-triazole-1H-3-carboxylique hydrate.

|    | Composé   | Groupe d'espace    | Paramètres de maille   |
|----|---|--------------------|--|
| 1  | 5-amino-1H-1,2,4-triazol-4-ium-3-carboxylate hemihydrate [80]   | P $\bar{1}$        | a=6.5440A°, $\alpha$ =93.967°, b=6.9490A°, $\beta$ =105.012°, c=12.0723A°, $\gamma$ = 9.703° |
| 3  | Bis(5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) sulfate dihydrate [81]  | C <sub>2</sub> /c  | a=19.4350A°, b=5.8467A°, $\beta$ =109.981°, c=13.2036A°                                      |
| 4  | (3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylato)-cadmium (II) [82]  | P2 <sub>1</sub> /c | a=9.456A°, b=9.492A°<br>$\beta$ =96.39°, c=6.860A°   |
| 5  | Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4ium) dihydrogenphosphate nitrate 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium-3-arboxylate[83] | Cc                 | a=19.2249A°, b=13.2036A°<br>$\beta$ =101.079°, c=7.7468A°                                    |
| 6  | Bis (3-amino-5-carboxy-1-1,2,4-triazol-4-ium)-zinc hydrate [84]   | Pbcn               | a=9.537A°, b=6.865A°<br>$\beta$ =90°, c=17.120A°   |
| 7  | Bis (3-amino-5-carboxy-1-1,2,4-triazol-4-ium)-manganèse dihydrate dihydrate[84]   | P $\bar{1}$        | a=5.2482A°, b=6.5330A°<br>$\beta$ =102.774°, c=10.6128A°                                     |
| 8  | Tetra (3-amino-5-carboxy-1-1,2,4-triazol-4-ium)-dihydroxyde fer(III) Hexahydrate[84]  | Pnma               | a=27.111A°, b=12.697A°<br>$\beta$ =90°, c=7.7352A°   |
| 9  | Tetra (3-amino-5-carboxy-1-1,2,4-triazol-4-ium)-cadmium diammonium [85]   | P2 <sub>1</sub> /n | a=8.9893A°, b=8.9785A°<br>$\beta$ =108.117°, c=13.9642A°                                     |
| 10 | (5-amino-1,2,4-triazol-4-ium-3-carboxylato)-dihydroxido-bis[triamminecobalt(III)] nitrate hydroxide trihydrate [86]                 | P2 <sub>1</sub> /c | a=7.0765A°, b=12.676A°<br>$\beta$ =98.70°, c=20.591A°  |

## II. La para-phénylènediamine

### II.1. Introduction sur les diamines aromatiques

Les diamines sont des composés organiques avec deux groupes amino ; elles sont utilisées comme monomères pour préparer des polyamides, des polyimides et des polyuréés.

Il existe des diamines aromatiques avec un seul cycle (toluenediamine (**a**), N,N'-Di-2-butyl-1,4-phénylènediamine (**b**), p- phénylènediamine (**c**)...etc).

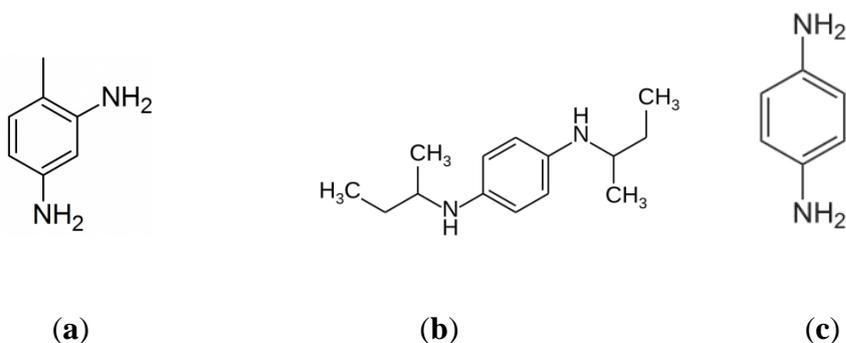
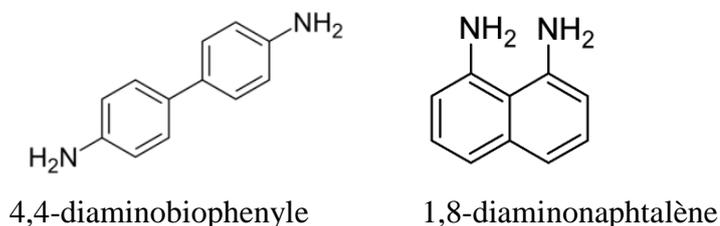


Figure II.1. Quelques diamines aromatiques à un seul cycle

et avec plusieurs cycles, par exemple des dérivés du biphenyles ou de naphthalènes [87] :



*Figure II.2. Quelques diamines aromatiques à deux cycles*

Ces substances chimiques sont très connues dans l'industrie occidentale depuis un demi-siècle sous de nombreux noms : paramine, fouramine D, ursol D, vulpa D, furol S, comme teinture des fourrures, dans la fabrication d'articles domestiques, d'agents cosmétiques, des pneus, et le développement photographique [88].

De nombreux produits naturels aux propriétés biologiques intéressantes contiennent des diamines. Ces dernières années, plusieurs dérivés de diamine de synthèse ont également été utilisés comme agents médicaux, en particulier en chimiothérapie [89].

Les diamines aromatiques énantiomériquement pures et leurs dérivés sont également de plus en plus utilisés dans la synthèse organique stéréosélective, par exemple comme auxiliaires chiraux, ou comme ligands métalliques dans la synthèse asymétrique catalytique [89].

Les diamines organiques sont largement utilisées dans l'industrie chimique, le génie alimentaire et le génie chimique en tant que matières premières ou intermédiaires importants.

Toutes les diamines aromatiques sont toxiques lorsqu'elles sont ingérées et peuvent provoquer une irritation de la peau et des yeux, chez certaines personnes, l'inhalation peut entraîner des problèmes respiratoires et de l'asthme. Ainsi, en tant que classe, ces diamines doivent être traitées comme des matières très dangereuses et tout contact avec le corps doit être évité en utilisant un équipement de protection approprié [90]. Par exemple, la p-phénylènediamine a une forte sensibilisation et peut causer une dermatite de contact, un eczéma et un asthme bronchique [91, 92].

Plusieurs approches telles que la chromatographie, les dispositifs électrochimiques, les électrodes sélectives pour les ions, les capteurs chimiques, les méthodes enzymatiques et les

polymères à empreinte moléculaire ont été développées pour détecter les amines en solution ou à l'état gazeux [93-96].

## II.2. Les phénylènediamines

Les phénylènediamines, "amino-anilines", sont étroitement apparentées à l'aniline et peuvent également être oxydées en oligomères et polymères correspondants [97, 98]. Ceux-ci sont facilement préparés par oxydation chimique ou électrochimique [99, 100].

La phénylènediamine est le nom commun du diaminobenzène, qui existe sous trois isomères: 1,2, 1,3 et 1,4-diaminobenzène. L'isomère 1,2 est communément appelé o-phénylènediamine (OPD) [101, 102]; l'isomère 1,3 est la m-phénylènediamine (MPD) [103, 104]; et l'isomère 1,4 est la p-phénylènediamine (PPD) [105-107].

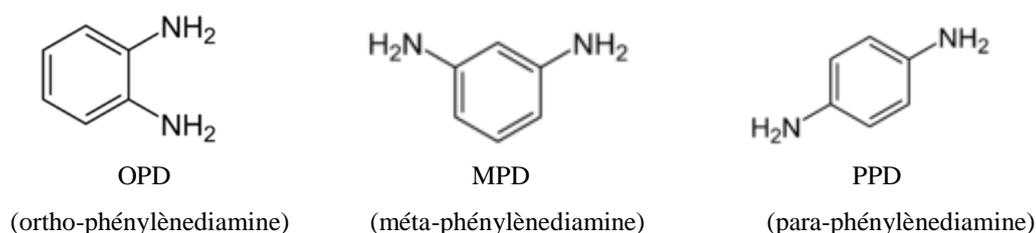


Figure II.3. Les isomères de la phénylènediamine

### II.2.1. Propriétés des phénylènediamines

#### II.2.1.1. Propriétés physico-chimiques

Les phénylènediamines ont des propriétés chimiques actives, pouvant avoir une réaction de condensation avec des acides, des aldéhydes, des cétones et d'autres composés, généralement des composés hétérocycliques; ils peuvent également avoir une réaction d'oxydation, de substitution et de diazotation [107]. Le Tableau I.1 résume quelques unes de ces propriétés physico-chimiques.

Tableau II.1. Quelques propriétés physico-chimiques des phénylènediamines ( $\mu$  : moment dipolaire électrique).

| Molécule           | Solubilité<br>(g/l à 25°C) | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>éb</sub> (°C) | $\Delta E$ (e.v) | $\mu$ (debye) |
|--------------------|----------------------------|---------------------|----------------------|------------------|---------------|
| p-phénylènediamine | 47                         | 140-145             | 267.05               | 11.85            | 2.96          |
| o-phénylènediamine | 54                         | 103                 | 257                  | 3.65             | 0.67          |
| m-phénylènediamine | 350                        | 63-64               | 283-284              | 3.66             | 1.75          |

### ***II.2.2. Complexation avec les ions métalliques***

En chimie de coordination, la phénylènediamine est un précurseur de ligand important [108]. Les dérivés de base de Schiff, tels que ceux du salicyaldéhyde, sont d'excellents ligands chélatants. L'oxydation des complexes métal-phénylènediamine donne les dérivés de la diamine qui sont intensément colorés et qui existent souvent dans de multiples états d'oxydation stables [109].

### ***II.2.3. Activité biologique des phénylènediamines***

Les dérivés de la phénylènediamine peuvent fonctionner en tant que donneurs d'hydrogène et exercer diverses actions biologiques, notamment des effets cytoprotecteurs contre le stress oxydatif, éventuellement en agissant en tant qu'antioxydant [110].

## ***II.3. La p-phénylènediamine***

La paraphénylène-diamine (PPD) ou para-aminobenzène est une amine aromatique dérivée de l'aniline, utilisée depuis 1863 par les femmes dans un but cosmétique comme teinture capillaire noire ou adjuvant de henné dans plusieurs pays d'Afrique et de Moyen Orient [111].

Les groupes amino de la p-phénylènediamine subissent des réactions typiques d'amines aromatiques (par exemple, la diazotation, l'acylation et l'alkylation) [90].

En milieu industriel, plusieurs dénominations commerciales lui sont attribuées : « Ursol D », « Orsin » ou « CI76060 » [112,113].

La forme la plus répandue est la « roche » que l'on trouve chez les herboristes marocains, mais la teneur en PPD varie fortement selon les échantillons [114].

### ***II.3.1. Propriétés physico-chimiques***

La PPD est une base de poids moléculaire 108, qui se présente sous la forme de cristaux blancs brunissant à l'air. Sa température de fusion est comprise entre 140 et 145°C, elle est soluble dans l'éthanol, le chloroforme, l'acétone et dans l'eau [115].

La para-phénylènediamine en tant qu'amine aromatique, est une classe importante de molécules présentant un intérêt photochimique. C'est un donneur d'électrons bien connu dans les complexes (transfère de charge) [116].

La p-phénylènediamine est plus toxique que les isomères meta et ortho. Ainsi qu'un grand moment dipolaire et une grande capacité à former des liaisons hydrogène de type N-H...X [117].

#### ***II.3.1.1. Amélioration d'adhésion***

Les fibres textiles d'aramide sont obtenues à partir de poly (p-phénylène téréphtalamide), qui est produit par la réaction de la p-phénylènediamine avec le chlorure de téréphtaloyle, ces fibres sont utilisées pour renforcer les pneus et les courroies trapézoïdales, en remplacement de l'amiante dans les garnitures de frein, dans les plastiques de renforcement pour les applications aérospatiales et sportives, ainsi que pour de nombreuses autres applications nécessitant une résistance élevée et un module de traction [118].

La réaction de la p-phénylènediamine avec le phosgène (dichlorure de carbonyle) produit du p-phénylène diisocyanate (PPDI), un diisocyanate symétrique qui donne des polyuréthanes hautement cristallins qui auraient de bonnes propriétés à haute température, à la fois comme thermoplastiques et comme élastomères moulés [119].

#### ***II.3.1.2. Oxydation des p-phénylènediamines***

La p-phénylènediamine s'oxyde plus facilement que les isomères o ou m. Le dioxyde de manganèse ou le dichromate de potassium produisent de la 1,4-benzoquinone, lorsque la p-phénylènediamine est oxydée avec du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), par exemple dans un colorant pour cheveux, le premier produit est la p-benzoquinonediimine, qui peut réagir avec la p-phénylènediamine n'ayant pas réagi pour former un colorant brun connu sous le nom de *Base de Bandrowsky*, la diimine réagit rapidement avec d'autres amines et phénols aromatiques pour former une variété de colorants [90, 120,121].

#### ***II.3.2. Utilisation du p-phénylènediamine***

La PPD est utilisée dans les pays occidentaux dans l'industrie des fourrures et la fabrication d'articles domestiques et d'agents cosmétiques [122,123].

La p-phénylènediamine (PPD) est largement utilisée dans divers procédés industriels, notamment le développement photographique [124], et en tant qu'intermédiaire dans la fabrication des colorants azoïques [125]. Dans le développement des encres d'impression [124] et plus récemment dans les tatouages au henné [126].

La p-phénylènediamine est également utilisée dans les colorants capillaires et constitue le composant principal des colorants capillaires par oxydation [127]. Les p-phénylènediamines N, N O-disubstituées sont largement utilisées en tant qu'additifs pour carburants et dans la composition du caoutchouc [90].

### ***II.3.3. Aspects toxicologiques de la p-phénylènediamine***

La large utilisation de la PPD et sa disponibilité en absence de réglementation de son emploi ont conduit à la découverte de ses effets toxiques, d'où son usage fréquent dans un but d'autolyse [128]. En effet, absorbée par voie orale, elle est responsable d'intoxication grave réalisant en premier temps une détresse respiratoire qui met en jeu le pronostic vital, en phase secondaire : une rhabdomyolyse et une insuffisance rénale [129].

Une exposition aiguë à une concentration élevée en PPD peut provoquer une dermatite grave, une irritation des yeux et des larmoiements, de l'asthme, des vertiges, des tremblements, des convulsions et le coma chez l'homme [130,131].

Les données épidémiologiques suggèrent que l'utilisation de colorants capillaires à base de PPD pourrait être liée au risque accru de cancer de la vessie, de lymphome non hodgkinien, de myélome multiple et de cancers hématopoiétiques [132,133]. Lors de la réduction azoïque de ces colorants par des microorganismes environnementaux ou intestinaux, la PPD serait libérée [133-135]. Lorsque la PPD est ingérée, elle sera absorbée et redistribuée aux sites cibles pour exercer son effet [95].

### ***II.4. Structure cristallines du p-phénylènediamine***

La structure cristalline du p-phénylènediamine a été déterminée par diffraction des RX. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P21/c avec huit motifs par maille monoclinique [136].

Une recherche bibliographique sur les structures cristallines des composés à base de p-phénylènediamine a conduit aux structures indiquées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Groupes d'espaces et paramètres de maille des composés à base de para-phénylènediamine.

| N° | Composé   | Groupe d'espace                               | Paramètres de maille  |
|----|---|---|---|
| 1  | P-Phenylendiamine [136]   | P2 <sub>1</sub> /c                            | a = 8.3020 (2) Å, b = 5.8970 (1) Å<br>c = 22.7600 (5) Å, β = 93.579 (2)                               |
| 2  | P-Phenylendiamine dihydrate [136]                                 | Pnma  | a = 8.8599 (8) Å,<br>b = 15.0248 (14) Å, c = 5.8952 (4)   |
| 3  | P-Phenylenediammonium diperchlorate [139]                         | P $\bar{1}$                                   | a = 5.0970(8) Å, α = 103.625(9)<br>b = 7.1061(13), β = 103.274(9),<br>c = 8.7475(12), γ = 108.086(9)  |
| 4  | P-phenylenediamine dihydrochloride [137]                          | P $\bar{1}$                                   | a = 8.75, b = 5.87 ; c = 4.34 Å<br>α = 99.47° ; β = 95.34°, γ = 11.10°                                |
| 5  | P-Phenylenediammonium dibromide [138]                             | Pmnm  | a = 4.740(1) Å, b = 7.541(1) Å<br>c = 12.682(1) Å.  |
| 6  | Tri(p-phenylenediammonium)<br>cyclohexaphosphatehexahydrate [140] | P-1   | a = 9.269(2) Å, α = 65.65(2)<br>b = 9.9219(19), β = 74.07(2),<br>c = 11.0609(2), γ = 76.32(2)         |
| 7  | P-Phenylenediammonium bis(trifluoroacetate)<br>[141]              | P2 <sub>1</sub> /c                            | a = 5.9661(5) Å, b = 16.0.900 (14) Å<br>c = 7.2186(5) Å, α = 90°, β = 101.075(5),<br>γ = 90°          |
| 8  | P-Phenylenediammonium Sulfate [141]                               | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> | a = 6.6270(13) Å, b = 7.3642(15) Å<br>c = 18.130(4) Å. α = 90°, β = 90°, γ = 90°                      |
| 9  | 1,4-phenylenediammonium dichloride [141]                          | P $\bar{1}$                                   | a = 4.2850(2) Å, α = 71.035(4)<br>b = 5.8053(15), β = 76.868(5),<br>c = 8.6259(6), γ = 79.631(5)      |
| 10 | 1,4-phenylenediammonium dibromide [141]                           | P $\bar{1}$                                   | a = 4.4488(5) Å, b = 6.089 (5) Å<br>c = 8.701(4) Å. α = 103.616(4),<br>β = 104.616(5), γ = 101.392(5) |
| 11 | 1,4-Phenylenediammonium hexafluorosilicate<br>[141]               | P $\bar{1}$                                   | a = 5.5834(11) Å, b = 9.4219(11) Å<br>c = 9.6386(19) Å. α = 80.86(7),<br>β = 89.959(6), γ = 73.219(6) |

**Références**

- [1] S. Saouli, Thèse de magistère, Université Larbi ben M'hidi, Oum el Bouaghi, (2005).
- [2] T. D. David, Chimie des hétérocycles aromatiques, Champin, Belgique, *Vol1*(1997).
- [3] D. E. Chavez, D.A. Parrish, *J. Heterocycl. Chem.* 46 (2009)88-90.
- [4] P. Arnaud, B. Jamart, J. Bodiguel, N. Brosse, 17 Ed: *Chim. Org. Cours*, (2004).
- [5] R. G. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005)16866-16881.
- [6] D. E. Chavez, D. A. Parrish, *J. Heterocycl. Chem.* 46(2009)88-90.
- [7] K. Watt, P. Manzoni, M. Cohen-Wolkowicz, S. Rizzollo, E. Boano, E. Jacqz-Aigrain, D. K. J. Benjamin, *Curr Drug. Metab.* 14(2013)193-202.
- [8] L. T. M. T. Yu, C. Y. Chang, T. K. Yang, *Tetrahedron. Asim.* 18(2007) 949-962.
- [9] A. Gupta, J. D. Unadkat, Q. Mao, *J. Pharm. Sci.* 96 (2007) 3226-3235.
- [10] S. D. Schiller, F. H. B. Maraviroc, *Clin. Ther.* 29 (2008)1862-1886.
- [11] M. Ashok, B. S. Holla, B. Poojary, *Eur. J. Med. Chem.* 42(2007)1095-1101.
- [12] I. Pibiri, S. Buscemi, *Curr. Bioact. Compd.* 6 (2010) 208-242.
- [13] M. Goodwin, Antimicrobial susceptibility testing protocols, Schwalve, Crc Press, (2007).
- [14] M. C. S. Lourenco, M.V. N.deSouza, A. C. Pinheiro, L. M. Ferreira, B.R.S. Goncalves, T. C.M. Nogueira M. A. Peralta, *RKIVOC.* 15(2007)181-191.
- [15] K. Shalini, N. Kumar, S. Drabu, P.K. Sharma, *Beilstein J. Org. Chem.* 7(2011) 668-677.
- [16] M. Ghannoum, L.B. Rice, *Clin. Microbiol. Rev.* 12 (1999) 501-517.
- [17] S. Ferfra, N. H. Ahabchane, B. Garrigues, E. M. Essassi, *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry, Vol 4* (2001) 905-911
- [18] C. Zhou, Y. Wang, *Curr. Med. Chem.* 19 (2012)239- 80.
- [19] A. Bladin, *J. Ber.* 18 (1885)1544.
- [20] A. Bladin, *J. Ber.* 19 (1886) 2598.
- [21] J. L. M. Abboud, C. R. F-F. Notario, R. E. Trifonov, A. P. Volovodenco, V. A. Ostrovskii, I. Alkorta. J. Elguero, *Eur. J. org. Chem.* (2001) 3013-3024.
- [22] C. Li, M. G. Finn, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 44(2006) 5513-5518.
- [23] K. Schofield, M. R. Grimmet, B. R. T. Keene. Hetero-aromatic nitrogen compound: The azoles, 473(1976).
- [24] T. D. David, Chimie des hétérocycles aromatiques, Champin, Belgique, (1997) 1.
- [25] R. Kharb, P. C. Sharma, M. S. Yar, *J. Enzyme Inhib.* 26 (2011)1-21.
- [26] B. Zech, H. Croetz, *J. Indian Chem. Soc.* 280(1981) 2923-2926.
- [27] Sudheendra, R. H. Udipi, V. Himabindu, *Int. J. Pharm.* 2 (2012).
- [28] B. N. Goswami, J. C. Katakya, M. M. Datta, *Ind. J. Chem. (Sect.23B)* (1984)796-797.
- [29] Y. Zhang, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem.* 1(2013)585-593.
- [30] T. L. Gilchrist, Heterocyclic Chemistry. Singapore: Pearson Ed: India, (2005)298-307.
- [31] P. Métra, J. Amelin, *J. Chem.* 60 (1982) 285.
- [32] D. S. Holla, M. Mahalinga, M. S. Karthikeyen, B. Poojary, P. M. Akberali, N. S. Kumari, *Eur J. Med. Chem.* 40 (2005)1173-1178.
- [33] Y. S. Sanghvi, B. K. Bhattacharya, G.D. Kini, S. S. Matsumoyo, S. B. Larson, W. B. Jolley, *J. Med. Chem.* 33(1990)336-344.
- [34] S. G. Agalave, S. R. Maujan, V. S. Pore, *Chem. Asian .J.* 6(2011) 2696-2718.

- [35] M. D. Chen, S. J. Lu, G. P. Yuag, S. Y. Yang, X. L. Du, *Heterocyclic. Comm.* 6 (2000)421-426.
- [36] E. A. Sherement, R. I. Tomanov, E. V. Trukhin, V. M. Berestovitskaya, *Russ. J. Org. Chem.* 40 (2004)594-595.
- [37] H. N. Hafez, H. A. Abbas, A. R. El-Gazzar, *Acta. Pharm.* 58 (2008)359-378.
- [38] K. M. Banu, A. Dinaker, C. Ananthnarayan, *Indian J. Pharm. Sci.* 61(1999)202-205.
- [39] L. P. Guan, Q. H. Jin, G. R. Tian, K. Y. Chai, Z.S. Quan, *J. Pharm. Sci.*10 (2007)254-262.
- [40] A. Passannanti, P. Diana, P. Barraja, F. Mingooia, A. Lauria, G. Cirrincine, *Heterocycles.* 48 (1998)1229-1235.
- [41] R. Gujjar, A. Marwaha, J. White, L. White, S. Creason, D. M. Shackelford, J. Baldwin, W. N. Charman, F.S. Buckner, S. Charman, P. K. Rathod, M. A. Phillips, *J. Med. Chem.* 52(2009)1864-1872.
- [42] B. A. Johns, J. G. Weatherhead, S. H. Allen, J. B. Thompson, E. P. Garvey, S. A. Foster, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 9 (2009)1802-1806.
- [43] S. Manfredini, C.B. Vicentini, M. Manfrini, N. Bianchi, C. Rustigliano, C. Mischiati, R. Gambari, *Bioorg. Med. Chem.* 8 (2000)2343-2346.
- [44] A. Duran, H. N. Dogan, H. Rollas, *Farmaco.* 57 (2002)559-564.
- [45] K. Sztanke, T. Tuzimski, J. Rzymowska, *Eur. J. Med. Chem.* 43(2008) 404-419.
- [46] P. Gupta, R. S. Chaudhary, T. K. G. Namboodhiri, B. Prakash, *corros. J.* 17 (1982)136.
- [47] T. Notova, G. W. Poling, B. Gijutsu, *Corrosion.* 30 (1981)381-389.
- [48] A. Laachach, M. Aoulal, A. Srhiri, A. Benbachir, *J. Chim. Phys.* 89(1992)2011-2027.
- [49] Z. Khiati, A. A. Othman, M. Sancez-Moreno, M. C. Bernard, S. Joiret, E. M. M. Sutter, V. Vivier, *Corrosion Science.* 53 (2011) 3092-3099.
- [50] N. D. Heindel, J. R. Reid, *J. Heterocycl. Chem.* 17 (1980)1087.
- [51] K. Sancak, Y. Unver, D. Unlue, E. D. Du, I. Cel, E. Birinci, *Turk J. Chem.* 36(2012) 457-466.
- [52] M. Gomathinavagam, C. A. Jaleel, M. M. Azooz, R. V. Panneersel, *Global J. Pure Appl. Sci.* 4(2009) 23-28.
- [53] A. Leventtuna, *Aust. J. Chem.* 8(2014) 71-79.
- [54] B. S. Holla, B. Veerendra, M. K. Shivanda, B. Poojary, *Eur. J. Med. Chem.* 38(2003) 759-767.
- [55] B. M. Banachiewicz, J. Banachiewicz, A. Chodkowskae, J. Wojtowicz, L. Maazur, *Eur. J. Med. Chem.* 39 (2004) 873-877.
- [56] Q. J. Zhao, Y. Song, H. Gang Hu, S. ChongYu, Q. Y. W. Wu, Chin, *Chem. Lett.* 18 (2007) 670-672.
- [57] M. Bali, S. Sood, P. S. Singh, *Int. J. Theor.* 1(2009)38-41.
- [58] T. P. Kofman, *Russ. J. Org. Chem.*38 (2002)1231-1243.
- [59] Z. Bahnes, Thèse de magistère, Université d'Oran, (2010).
- [60] O. R. Gautun, P. H. J. Carlsen, *Acta Chem. Scand.* 46 (1992)469-473.
- [61] S. Wang, Q-S. Li, M-G. Su, *J. Chem. Eng.* 52(2007)856-858.
- [62] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* 255(2011)485-546.
- [63] H. V. R. Dias, S. Singh, C.F. Campana, *Inorg. Chem.* 47(2008) 3943-3945.

- [64] M. F. Fillat, M. C. Gimeno, A. Laguna, E. Latorre, L. Ortego, M. D. Villacampa, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011)1487-1495.
- [65] J. A. Kitchen, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 2072-2092.
- [66] J. A. Kitchen, N. G. White, G. N. L. Jameson, J. L. Tallon, S. Brooker, *Inorg. Chem.* 50(2011)4586-4597.
- [67] B. Y. Li, D. Jin, B. H. Ma, D. Liu, G. H. Li, Z. Shi, S. H. Feng, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011(2011) 35-38.
- [68] S. K. U. Riederer, B. Bechlars, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, (2011) 249-254.
- [69] S. M. Tekarli, T. R. Cundari, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008)1669-1675.
- [70] W. T. Wei, Y. Z. Lu, W. Chen, S. W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 133(2011)2060-2063.
- [71] T. Yamada, G. Maruta, S. Takeda, *Chem. Commun.* 47(2011) 653-655.
- [72] O. H. Boumedien, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2014).
- [73] V. A. Ostrovskii, M. S. Pevzner, T.P. Kofman, M. B. Shcherbinin, I. V. Tselinskii, Targets in heterocyclic Systems, *Italian Society of Chemistry. Vol 3(1999) 476-526.*
- [74] G. Xue, J. L. Ding, P. Dong, J. Sers, *J. phys. Chem.* 95(1991) 7380-7384.
- [75] P. Cao, J. L. Yao, J. W. Zheng, R. U. Gu, Z.Q. Tian, *Langmuir.* 18 (2002) 100-104.
- [76] J. Rubim, G. R. Gutz, O. Sala, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.* 100(1983) 571-583.
- [77] R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, *Electrochimica acta.* 53 (1990) 1011-1017.
- [78] M. M. El-Naggar, *J. Mat. Science.* 35(2000).
- [79] B. Trachli, M. Kedamm, H. Takenouti, A. Srhiri, *corrosion science.* 30 (2002) 997-1008.
- [80] F. Jose´A, B. Liu, P. C. T. Joaõo, C. S. Lui´s, A. A. P. Filipe, *Acta Crystallogr. (Sect.E* 67) (2011) o2073- o207.
- [81] A. Ouakkaf, F. Berrah, S. Bouacida, T. Roisnel, *Acta Crystallogr. (Sect.E67)* (2011)1171-1172.
- [82] J. Wang, W- Z. Li, W. Jia- Guo, Z. Hong-Ping Xiao, *Cristallogr. NCS.* 226(2011)163-164.
- [83] F. Berrah, R. Bouchene, S. Bouacida, J-C. Daran, *Acta Crystallogr. (Sect.E68)* (2012) 1333-1334.
- [84] B. Liu, J. A. Fernandes, J. P. C. Tomé, F. A. Almeida Paz, C-S. Luis, *Molecules.* 20 (2015)12341-12363.
- [85] K. A. Siddiqui, G. K. Mehrotra, S. S. Narvi, R. Butcher, *J. Inorg. Chem. Commun.* 14(2011) 814-817.
- [86] F-Y. Liu, D-M. Zhou, X-L. Zhao, J-F. Kou, *Acta Crystallogr. (Sect.C73)* (2017) 1010-1016.
- [87] P. Pruszynski, K. T. Leffek, B. Borecka, T. S. Cameron, *Acta Crystallogr. (Sect.C48)* (1992)1638-1641.
- [88] H. Yagi, A. M. El Hendi, *East Afr Med J.* 1968 (1991) 404.
- [89] D. Lucet, T. L. Gall, C. Mioskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998)2580-2627
- [90] R. A. Smiley, Phenylene- and Toluenediamines, Wilmington, Delaware, United States, Vol 26. 19880-0336.
- [91] K-T. Chung, C. A. Murdock, S. E. J. Stevens, Y-S. Lib, C-I. Weic, T-S. Huangc, M. W. Choud, *Toxicol. Lett.* 8 1 (1995) 23-32.

- [92] S-C. Chen, C-H. Chen, C-L. Chern, L-S. Hsu, Y-C. Huang, K-T. Chung, S-M. Chye, *Toxicology in Vitro*. 20 (2006) 801-807.
- [93] Y. K. Che, X. M. Yang, S. Loser, L. Zang, *Nano Lett.* 8 (2008) 2219-2223.
- [94] S.W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1339-1386.
- [95] C. Zhang, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11548-11549.
- [96] X. Mei, C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13326-13327.
- [97] L. XG, M. Huang, W. Duan, *Chem Rev.* 102(2002)2925-3030.
- [98] A. Janosević, B. Marjanović, A. Rakić, G. Ćirić- Marjanović, *J. Serb. Chem. Soc.* 78 (2013)1809-1836.
- [99] J. Stejskal, *Prog. Polym. Sci.*10 (2014) 007.
- [100] X. G. Li, M. R. Huang, W. Duan, Y. L. Yan, *Chemical Reviews.* 102(2002) 2925-3030.
- [101] E. L. Martin, *Org Synth.*19 (1939)70.
- [102] A. S. Aljaber, E-M. Nour, *Spectrochimi. Acta (Part A 70)* (2008) 997-1000.
- [103] R. Betz, P. Klüfers. *Acta Crystallogr. (Sect. E64)* (2008) o2501.
- [104] B. Portis, K. R. Dey, M. A. Saeed, D. R. Powellb, M. A. Hossaina. *Acta Crystallogr. (Sect. E65)* (2009) o2601
- [105] A. Czapik, H. Konowalska, M. Gdaniec. *Acta Crystallogr. (Sect.C66)*(2010) o128-o132.
- [106] E. Akalin, S. Akyu'z, *Vib. Spectrosc.* 22 (2000) 3-10.
- [107] C. Jenkinson, R. E. Jenkins, M. Aleksic, M. Pirmohamed, D. J. Naisbitt, B. K. Park, *J. Invest. Derm.* 130 (2010)732-742.
- [108] S. Chatterjee, S. C. Bhattacharya, *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 407-413.
- [109] Z. Cibulkova', P. Šimon, P. Lehocky', J. Balko, *Polym. Degrad. Stab.* 87 (2005) 479-486.
- [110] M. Yanagitai, T. Kitagawa, K. Okawa, H. Koyama, T. Satoh, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 417 (2012) 294-298.
- [111] S-C. Chen, C-H. Chen, C-L. Chern, L-S. Hsu, Y-C. Huang, K-T. Chung, S-M. Chy, *Toxicology in Vitro*. 20 (2006) 801-807.
- [112] A. Ababou, K. Ababou, A. Mosadik, C. Lazreq, A. Sbihi, *Annales françaises d'Anesthésie et de Réanimation.*19 (2000)105-107.
- [113] K. S. Chugh, G. H. Malik, P.C. Singhal, *J Med.*13(1982)131-137.
- [114] Y. Bousliman, J. P. Gay-Montchamp, Y. Cherrah, M. Ollagnier, A-A. Zeggwagh, *Annales françaises d'Anesthésie et de Réanimation.* B25 (2006) 902-910.
- [115] B. Dessendier, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2009).
- [116] E. Akalin, S. Akyu'z, *Vib. Spectrosc.* 22(2000)3-10.
- [117] X. Cao, N. Zhao, A. Gao, H. Lv, Y. Jia, R. Wu, Y. Wu, *Mater. Sci. Eng. C* 70 (2017) 216- 222.
- [118] B. R. Akzo, *I* 547(1979) 802.
- [119] Du Pont, Paraphenylenediisocyanate, Product Bulletin, E. I. du Pont de Nemours & Co, Inc., (Petrochemicals Dept.), Wilmington, Del, (1990).
- [120] M. Bracheer, C. Faller, W. Grottsch, R. Marshall, J. Spengler, *Mutat on Research,* 241 (1990) 313-323.
- [121] E. Klein, Z. Cibulkova, V. Lukes, *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005) 548-554.

- [122] C. Mascres, J. Gaeton, *Union Méd Canada*. 103(1974) 672-7.
- [123] K. S. Chugh, G. H. Malik, P. C. Singhal, *J Med*. 13 (1982)131-7.
- [124] M. Shapiro, C. Mowad, W. D. James, *Am. J. Contact Dermat*. 12 (2001)109-12.
- [125] N. S. Lawrence, E. L. Beckett, J. Davis, R. G. Compton, *Analyst*. 126(2001)1897-1900.
- [126] J. Matulich, J. Sullivan, *Contact Dermatitis* 53(2005)33-6.
- [127] J. F. Corbett, *J. Soc Cosmet. Chem*. 24(1973)103-34.
- [128] J. P. McFadden, I. R. White, P. J. Frosch, H. Sosted, J. D. Johansen, T. Menne, Allergy to hair dye, *BM. J* .334 (2007) 220.
- [129] J. García - Gavín, J. C. Armario - Hita, V. Fernández - Redondo, J. M. Fernández – Vozmediano, J. Sánchez - Pérez, J. F. Silvestre, W. Uter, A. M. Giménez - Arnau, *Actas Dermosifiliogr*. 102 (2011) 98-105.
- [130] P. Tachon, J. Cotovio, K.G. Dossou, M. Prunieras, *Int. J. Cosmet. Sci*. 8 (1986) 265-273.
- [131] Y. Kawakubo, B. Blomeke, H. F. Merk, T. A. Masaoudi, *J. Pharmacol. Exp Ther*. 292 (2000)150 - 5.
- [132] M. Bonnard, Coll, Fiche toxicologique paraphénylènediamine, Services Techniques Et médicaux de l'institut de recherche et de sécurité, (2008).
- [133] C. Bavoux, N. Bonnard, D. Jargot, D. Lafon, Fiche Toxicologique Para-phénylène Diamine, Services techniques et médicaux de l'institut de recherche et de sécurité, (2006).
- [134] M. J. Thun, S. F. Altekruze, M. M. Namboodiri, E. E. Calle, D. G. Myers, J. C. W. Heath, *J. Natl. Cancer Inst*. 86 (1994) 210-215.
- [135] M. Gago-Dominguez, J. E. Castelao, J. M. Yuan, M. C. Yu, R. K. Ross, *J. Cancer* 91 (2001) 575-579.
- [136] A. Czapik, H. Konowalska, M. Gdaniec. *Acta Crystallogr. (Sect. C66)* (2010) o128-o132.
- [137] R. Chandrasekaran. *Acta Crystallogr. (Sect. B25)* (1969) 369-374.
- [138] S. Pratibha, P. Inder, S. Kapoor, S. Gurdip, F. Roland. *J. Therm. Anal. Calorim*.100 (2010) 233-238.
- [139] I. P. S. Kapoor, P. Srivastava, G. Singh, U. P. Singh, R. Frohlich. *J. Phys. Chem. A*112 (2008) 652-659.
- [140] R. Fezai, A. Mezni, M. Kahlaoui, M. Rzaigui, *J. Mol. Struct*. 1119 (2016) 54-63.
- [141] K. M. Anderson, A. E. Goeta, K. S. B. Hancock, J. W. Steed, *Chem. Commun*. 20 (2006) 2138-2140.

# CHAPITRE II

## LES LAISONS HYDROGENE

## Les Liaisons Hydrogène

### I. Introduction

La liaison hydrogène est une des interactions les plus étudiées à ce jour. Découverte il y a près d'un siècle, le terme qui la désigne a été inventé à l'origine pour décrire la structure de l'eau [1, 2]. Cette interaction a depuis fait l'objet de nombreuses publications et d'ouvrages [3, 4].

Les liaisons hydrogène (liaisons H) sont des interactions importantes et omniprésentes en chimie et en biologie [5, 6]. Elles sont responsables de la structure et des propriétés de l'eau, un composé essentiel à la vie [7]. De plus, les liaisons H jouent également un rôle clé dans la détermination des formes tridimensionnelles, des propriétés chimiques et physiques ainsi que des fonctions des biomolécules, telles que les protéines [8, 9], et les acides nucléiques [10]. La liaison hydrogène est proposée comme une interaction purement électrostatique et directionnellement entre l'hydrogène déficient en électrons et une région de haute densité électronique de *Pauling* [11].

Bien que toutes les méthodes de la chimie physique, de la spectroscopie et de la diffraction puissent être utilisées pour reconnaître et étudier les liaisons hydrogène, l'existence de liaisons hydrogène n'est déduite a posteriori que de la proximité spatiale et de l'orientation relative du donneur de la liaison hydrogène, de l'hydrogène et l'accepteur de liaison hydrogène une fois que la structure d'une molécule est résolue par cristallographie aux rayons X ou par RMN [12,13].

#### I.1. La liaison hydrogène

Depuis la description qu'a fait *Linus Pauling* il y a près d'un demi-siècle [11], la notion de liaison hydrogène n'a guère évoluée. Une définition, proposée par *Steiner* [14], peut être énoncée comme suit : une interaction D-H...A est appelée liaison hydrogène si elle constitue une liaison locale (c'est-à-dire si la distance A...H est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals), et si D-H agit comme un donneur de proton envers A. Cette interaction est essentiellement de nature électrostatique et implique trois centres: un atome électronégatif **D**, un atome d'hydrogène **H** lié de manière covalente à ce dernier, et une région de forte densité électronique sur un atome électronégatif **A**.



**D** est appelé atome donneur ; il est en général un oxygène, un azote, un halogène, un soufre, un phosphore ou dans certains cas un carbone riche en électrons (C-H aromatique, éthylénique ou acétylénique). L'atome électronégatif **A**, appelé accepteur, est en général un site riche en densité électronique (atomes portant des doublets électroniques : O, N ou halogène).

La liaison hydrogène est modélisée par une interaction de type dipôle-dipôle [15], (Figure II.1), comme c'est le cas pour les liaisons de Van der Waals [16]. 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 [17]. Le noyau d'hydrogène et l'atome **D** forme alors un moment dipolaire fort, l'atome accepteur **A** porteur d'un doublet non liant (polarisabilité très forte), est polarisé par le champ créé par le dipôle précédent [15, 17].

La liaison hydrogène est une interaction de type électrostatique, elle est énergétiquement faible par rapport aux liaisons covalentes et ioniques mais plus forte que les liaisons de Van der Waals [18].

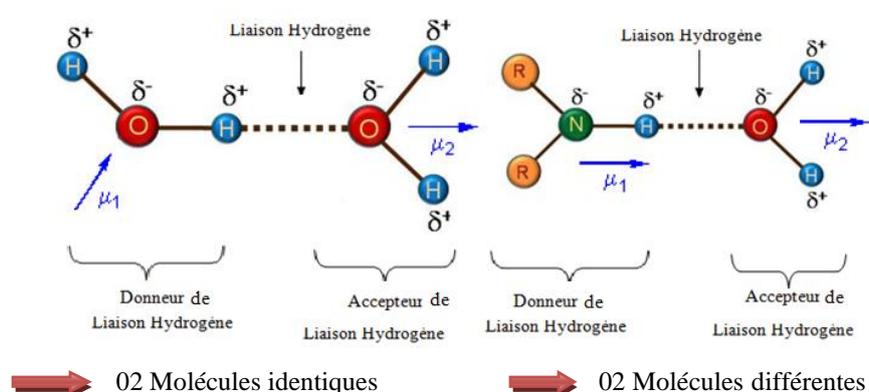


Figure II.1. Représentation schématique de la liaison hydrogène.

## I.2. Propriétés de la liaison hydrogène

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 [19]. La force de la liaison hydrogène peut être très différente suivant les valeurs de ces variables, et dépend fortement de la nature de l'atome accepteur **A** et de l'atome donneur **D** (charge et électronégativité) ainsi que de l'environnement (contraintes

stériques, environnement chimique...) [20]. Globalement, l'énergie d'une liaison hydrogène formée entre deux fragments chargés peut aller jusqu'à 190KJ/mol [21,22].

### ***1.2.1. Liaisons faibles***

Une liaison hydrogène faible est généralement formée quand l'atome d'hydrogène est lié par covalence à un atome légèrement plus électronégatif, tel que l'interaction **C-H...A**, elle peut aussi se former lorsque l'accepteur n'a pas de doublet d'électron libre, mais des électrons  $\pi$ , l'énergie de ce type de liaison est comparable aux interactions de Van der Waals [5,23-27].

### ***1.2.2. Liaisons modérées***

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres, l'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome donneur possède un doublet libre d'électrons, ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature, on les considère comme des liaisons hydrogène normales [5, 23-27].

### ***1.2.3. Liaisons fortes***

Les liaisons hydrogène fortes font partie de la catégorie de liaisons hydrogène la plus intrigante, elles sont formées quand le proton est partagé entre deux fortes bases, ou entre ions et molécules dans le cas où il y a une déficience dans la densité électronique pour le groupement donneur ou bien un excès de densité électronique pour le groupement accepteur [23-27, 28].

## ***1.3. Caractéristiques des liaisons hydrogène***

Dans les structures cristallines, l'empilement des molécules dépend de la forme et des différents types d'interactions présentes y compris les liaisons hydrogène. On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs attachements en cinq catégories :

***1.3.1. Liaison d'hydrogène à quatre centres*** : Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs), sont rarement observées dans les structures cristalline (< 5%), les

distances H...A sont généralement plus longues que les liaisons d'hydrogène à trois centres et la somme des angles D-H...A doivent être supérieurs à  $90^\circ$  [28-31] (Figure II.2) :

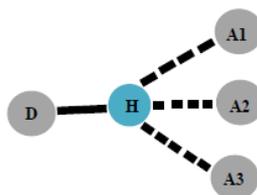


Figure II.2. Liaison hydrogène à quatre centres

**I.3.2. Liaisons hydrogène à trois centres :** On dit qu'une liaison hydrogène moyenne est à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Ces trois atomes (D, A1, A2) se trouvent dans un plan où la somme des angles est approximativement de  $360^\circ$  ( $\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$ ) [17].

Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où  $r_1 \neq r_2$  (Figure II.3).

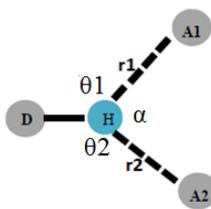


Figure II. 3. Liaison hydrogène à trois centres

**I.3.3. Liaison hydrogène à deux centres :** La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres [5, 7, 11, 18, 27].

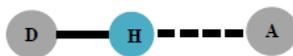


Figure II. 4. Liaison hydrogène à deux centres

**I.3.4. Liaison hydrogène chélate :** L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X [18, 29, 32].

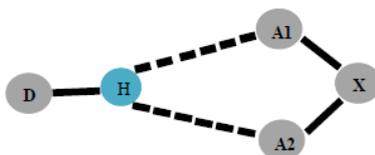


Figure II. 5. Liaison hydrogène chélate

**I.3.5. Liaison hydrogène bifurquée :** La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée, où ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de  $50^\circ$  [29, 32, 33] (Figure II.6).

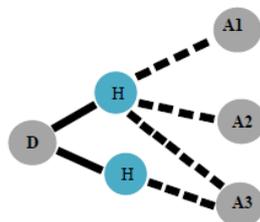


Figure II. 6. Liaison hydrogène bifurquée

**I.3.6. Liaison hydrogène Tandem :** La liaison hydrogène tandem est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés [5-7,35] (Figure II.7).

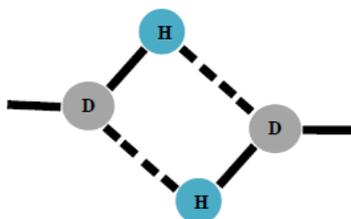


Figure II. 7. Liaison hydrogène Tandem

Tableau II.1. Caractéristiques géométriques statistiques de quelques types de liaison hydrogène [21].

| D-H...A  | D...A (Å) | H...A (Å) | Angle D-H-A (°) |
|----------|-----------|-----------|-----------------|
| O-H...O  | 2.4-3.3   | 1.5-2.4   | 150-180         |
| N-H...Cl | 2.6-3.1   | 2.1-2.6   | 130-180         |
| N-H...N  | 2.5-3.3   | 1.6-2.4   | 130-180         |
| N-H...O  | 2.6-3.3   | 1.6-2.4   | 130-180         |

#### I.4. Description d'un réseau de liaison hydrogène dans une structure cristalline (Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène)

En dérivant l'approche du graphe des modèles des liaisons hydrogène, afin de rationaliser ce type de liaisons, Etter (1990) [36-38] définit un réseau comme un sous-ensemble d'un groupe de molécules dans lequel chaque molécule est reliée à l'autre par au moins une liaison hydrogène.

La méthode de la théorie des graphes, utilise pour décrire les réseaux de liaisons hydrogène des lettres majuscules **G** (**G** = **S**, **C**, **R** ou **D**) pour distinguer entre des liaisons inter et intramoléculaires et si ces liaisons forment des chaînes finies ou infinies ou des anneaux (**S** = intramoléculaire; **C** = chaînes infinies; **R** = anneaux; **D** = dimères non cycliques et chaînes finies). Des nombres en indice (d) ou en exposant (a) de ces lettres, indiquent respectivement le nombre des différents types de donneurs et d'accepteurs, un paramètre entre parenthèses (r) indique le nombre d'atomes dans le cycle ou la longueur de répétition de la chaîne, y compris les liaisons covalentes [7].

Des concepts mathématiques apportés à cette théorie par *J. Grell et al.* (1999) [40], font la distinction entre les graphes quantitatifs et les graphes qualitatifs [40].

#### ***1.4.1. Graphe unitaire***

Le graphe unitaire est celui mettant en jeu le plus petit nombre d'atome participant dans une liaison hydrogène appelé aussi degré [41].

#### ***1.4.2. Graphe binaire***

Le graphe binaire est celui mettant en jeu le plus grand degré [41].

**Références**

- [1] M. C. R. Symons, *Acc. Chem. Res.* 14(1981)179.
- [2] H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 99(1977)1316-1332.
- [3] S. Bouacida, H. Kechout, R. Belhouas, H. Merazig, T. Roisnel, *Acta Crystallogr. (Sect.E67) (2011) m39*.
- [4] A. D. Burrows, C. W. Chan., M. M. Chowdhry, J. E. McGrady, D. M.P. Mingos, *Chem. Soc.* 24(1995)329-339.
- [5] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, (1997).
- [6] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, (1991).
- [7] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, (1997).
- [8] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 37(1951)205
- [9] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature.* (1953)171-737.
- [10] P. Schanda, M. Huber, R. Verel, M. Ernst, B. H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 9322-9325.
- [11] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1960).
- [12] M. Goswami, E. Arunan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11(2009) 8974-8983.
- [13] E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini, C. A. Tulk, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999)600-603.
- [14] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41(2002)48-76.
- [15] B. Pasquiou, Thèse de doctorat, Université Paris XIII, (2012).
- [16] I. Gerber, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, (2005).
- [17] A. Ouakkaf, Thèse de doctorat, Université Larbi ben m'hidi, Oum elbougghi, (2017).
- [18] F. Cavillon, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, (2004).
- [19] E. Arunan, R. G. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* 83(2011)1637-1641.
- [20] P. I. Nagy, *Int. J. Mol. Sci.* 15 (2014)19562-19633.
- [21] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 397 (1993).
- [22] H. M. A. Braham, P. P. Duce, D. V. Prior, *Hydrogen Bonding. Part 9. Solute Proton Donor and Proton Acceptor Scales for Use in Drug Design*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (1989).
- [23] W. Boukhemis, Thèse de magister, Université de Constantine 1, (2014).
- [24] M. A. Bensegueni, Thèse de magistère, Université de Mentouri, Constantine, (2007).
- [25] Z. Lecheheb, Thèse de magister, Université de Constantine 1, (2014).
- [26] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, OUP: Oxford, (1999)108-113.
- [27] S. Hammerum, *J. Am. Chem. Soc.* 131(2009)8627-8635.
- [28] L. Brammer, *In Crystal design, Structure and Function*, J. Wiley and Sons Ltd, 1(2003).
- [29] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/π interactions: evidence, nature and*

- consequences, Wiley-VCH, Inc., ISBN (1998) 0-471-25290 -5.
- [30] S. J. Grabowski, Hydrogen Bonding - New Insights, Ed: Springer, Dordrecht, The Netherlands, (2006).
- [31] G. R. Desiraju, T. Steiner, Oxford University Press, 13(1997).
- [32] M. Bagieu-Beucher, *Acta Crystallogr. (Sect. C46)* (1990)238-240.
- [33] A. Messai, Thèse de doctorat, Université de mentouri, Constantine, (2010).
- [34] M. E. Balis, Antagonists and Nucleic acids, New York, American Elsevier, (1968).
- [35] C. N. Pace, B. A. Shirley, M. Mc Nutt, K. Gajiwala, *Faseb. J.* 10(1996)75-83.
- [36] M. C. Etter, *Chem. Res.* 23(1990)120-126.
- [37] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr. (Sect. B46)* (1990)256-262.
- [38] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* 95(1991) 4601-4610.
- [39] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, Thèse de Doctorat, Université de munchen, (1999)1-31.
- [40] A. Bouhraoua, Thèse de magistère, Université larbi ben m'hidi, Oum el bouaghi, (2013).
- [41] S. Farah, Thèse de magistère, Université mentouri, Constantine, (2007).

**PARTIE. B**

**ETUDE THÉORIQUE**

# CHAPITRE I

## METHODES DE CALCUL THEORIQUE

## Méthodes de calcul théorique

### I. Base de la Chimie Quantique / Méthode *ab-initio*

#### I.1. Introduction

La modélisation moléculaire est devenue ces dernières années un outil complémentaire des différentes méthodes expérimentales liées à la caractérisation des nouveaux composés chimiques.

La modélisation moléculaire est définie comme l'application des méthodes théoriques de calcul (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *ab-initio* ou *semi-empirique*...) pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique [1-4]. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation de quantités impressionnantes de données numériques en quelques représentations graphiques facilement interprétables [5].

Le but de la modélisation moléculaire est en fait double: d'une part c'est la compréhension théorique du matériau modélisé et de tester de nouvelles approches permettant de mieux comprendre le comportement local de ces systèmes ; d'autre part, de prédire le comportement du matériau sous certaines conditions.

Les modélisations moléculaires, décrivant les matériaux à l'échelle atomique grâce aux différents types d'interactions interatomiques, ne remplacent pas certes les méthodes expérimentales mais donnent un outil complémentaire pour comprendre mieux le comportement macroscopique ou microscopique des matériaux et de prédire certaines propriétés physico-chimiques, optiques et thermodynamiques [6].

Les méthodes (*ab-initio*) [7,8] dont l'archétype est le modèle de *Hartree-Fock* [9], sont des modèles quantiques dérivés directement de l'équation de Schrödinger [10-13]. Ils permettent en théorie d'avoir accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système (structurales, électroniques, vibrationnelles...) [14].

#### I.2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [10-13] décrit une particule par sa fonction d'onde  $\Psi(r, t)$ :

$$\hat{H}\Psi(r, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien [15,16] du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (2)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique et le deuxième terme à l'énergie potentielle. L'équation de Schrödinger indépendante du temps (ou dite stationnaire), pour un ensemble d'atomes (un système à  $N$  particules et  $M$  noyaux), s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} & \hat{H} \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_M) \\ & = E_i \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_M) \end{aligned} \quad (3)$$

$\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien pour le système formé de  $M$  noyaux et de  $N$  électrons. Les coordonnées  $\vec{r}_i$  regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron  $i$ , les coordonnées  $\vec{R}_j$  celles du noyau  $k$ . La résolution exacte de cette équation (3) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène. Le Hamiltonien du système  $\hat{H}$  peut se décomposer ainsi :

$$\begin{aligned} \hat{H} & = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{1>k}^M \frac{Z_k Z_1}{R_{k1}} \\ & = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \end{aligned} \quad (4)$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons  $\hat{T}_e$  et celle des noyaux  $\hat{T}_n$  [17]. Les termes restant désignent les énergies potentielles et qui se répartissent en trois sommations : un premier attractif dû à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons  $\hat{V}_{n-e}$ , deux autres répulsifs résultant des interactions coulombiennes, l'un de type électron-électron  $\hat{V}_{e-e}$ , l'autre attaché aux interactions noyau-noyau  $\hat{V}_{n-n}$  [18]. Devant l'impossibilité de trouver une solution exacte de l'équation (4) dans le cas des systèmes poly-électroniques à  $n$  corps, il est nécessaire d'utiliser des approximations simplificatrices [19].

### ***1.3. Approximation Born-Oppenheimer***

L'*approximation de Born Oppenheimer* [20] est largement utilisée dans de nombreux calculs en physique de la matière condensée [21]. Sachant que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux (1836 fois), ainsi leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [20,22].

Dans l'approximation de Born Oppenheimer on néglige  $\Delta_n(\mathbf{R})$  et l'équation de Schrödinger nucléaire devient :

$$\{\check{T}_N + E_n(\mathbf{R})\}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (5)$$

La surface définie par  $E_n(\mathbf{R})$  est appelée *surface de Born-Oppenheimer* [20].

### ***1.4. Méthode Hartree-Fock***

Malgré l'approximation de Born Oppenheimer, une solution exacte de l'équation de Schrödinger n'est pas possible pour des systèmes contenant deux électrons ou plus [23].

D'autres approximations sont nécessaires. La théorie de Hartree-Fock (HF) [24,25] est basée sur le principe variationnel qui postule que si  $E_1$  est l'énergie de l'état fondamental d'un système, la valeur moyenne de l'énergie est supérieure ou égale à  $E_1$  pour toutes les fonctions d'ondes possibles de ce système [26]. Une solution approximative de l'équation de Schrödinger est alors obtenue en cherchant la fonction d'onde qui minimise la valeur moyenne de l'énergie. Dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock, on fait appel à une approximation spécifique aux systèmes multiélectroniques : l'approximation du champ auto-cohérent (SCF) [27,28].

Cette approximation consiste à considérer que chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres, en conséquence, la fonction d'onde peut être écrite telle que le produit de fonctions mono-électroniques appelées orbitales moléculaires (OM) [29].

### ***1.5. Méthodes post-Hartree-Fock***

Les méthodes post-HF tentent de corriger ces problèmes en introduisant des fonctions d'onde basées sur la fonction d'onde HF mais en tenant compte de configurations électroniques autres que celles de l'état fondamental (dites « configurations excitées »)

[23,30, 31]. Or ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et deviennent vite impraticables pour de grosses molécules ayant un intérêt chimique, ne pouvant traiter que des systèmes contenant une centaine d'atomes, une alternative très efficace à ces méthodes consiste à utiliser des méthodes *DFT* (*La théorie fonctionnelle de la densité*) permettent de tenir compte d'une partie des effets de corrélation électronique et avec un coup de calcul moins élevé que celui des méthodes *post-HF*[32,33].

### 1.6. Approximation d'Orbitale Moléculaire

La fonction d'onde la plus simple qui respecte le principe de *Pauli*[34], peut s'écrire sous la forme d'un déterminant, appelé *déterminant de Slater* [35,36]. Ce déterminant pondéré par un facteur de normalisation est construit à partir d'un ensemble de fonctions mono-électroniques, ou spin-orbitales  $\chi_i$ , définies comme le produit d'une fonction spatiale, ou orbitale moléculaire (OM)  $\psi_i$ , par une fonction de spin  $\alpha$  ou  $\beta$  [35,36]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} X_1(1) & \dots & X_n(1) \\ X_1(2) & \dots & X_n(2) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ X_1(n) & \dots & X_n(n) \end{vmatrix} \quad (6)$$

$$X_i(X) = \Psi_i(X) \cdot \alpha_i(x) \quad (7)$$

$$x_j(X) = \Psi_j(X) \cdot \alpha_j(x) \quad (8)$$

Ce déterminant peut également s'écrire plus simplement :

$$\Psi = |X_1 X_2 \dots X_n| \quad (9)$$

### 1.7. Approches de l'analyse de population

Les analyses de population représentent un moyen mathématique d'analyser une fonction d'onde ou une densité électronique au niveau local sous la forme de charges atomiques ou encore d'ordres de liaison, elles interviennent notamment dans les interactions électrostatiques au sein des systèmes moléculaires [37].

La distribution de charge peut être traitée à différents niveaux de théorie depuis les approches empiriques basées sur le concept d'électronégativité des atomes aux méthodes issues de la chimie quantique, telles que l'approche de Mulliken ou l'analyse de la population naturelle (NPA) [38].

### ***1.7.1. Approche de Mulliken***

Quand l'OM occupée est unique, le nuage électronique n'est pas trop difficile à visualiser, les choses se compliquent quand il y a plusieurs OM occupées [39]. L'analyse de Mulliken propose une partition simple du nuage électronique, permettant de calculer les populations de recouvrement (qui renseignent sur les forces de liaisons) et les charges atomiques nettes (qui donnent une idée des sites réactifs) [39,40].

### ***1-7.2. Approche NPA***

Dans le cadre de l'analyse des populations naturelles (NPA), plutôt que les orbitales moléculaires, ce sont les fonctions propres de la matrice de densité au premier ordre, ou orbitales naturelles, qui sont employées, par définition, ces dernières sont localisées et orthogonales, la procédure de localisation permet aux orbitales moléculaires d'être définies de la même manière que celles centrées sur des atomes ou celles entourant une paire d'atomes [41,42]. À partir de ces orbitales, non seulement les charges atomiques peuvent être déterminées mais l'analyse des poids des fonctions d'ondes et des propriétés nodales permet aussi la caractérisation des différentes orbitales (Liantes, non-liantes, de cœur...) ainsi que des liaisons chimiques via l'approche *NBO* (Natural Bond Orbital) [43-45].

### ***1.7.3. Analyse NBO (Natural Bond Orbital)***

L'analyse NBO dont la procédure se déroule en trois étapes, a été proposée par *Weinhold et al.* [46-48]. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs mono-centriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (Natural Atomic Orbital NAO) [50-52]. La seconde étape du processus NBO [46-49] consiste à orthogonaliser les orbitales NAO. La dernière étape est une recherche d'orbital naturel hybride, processus qui diagonalise des blocs bi-centriques d'orbitales naturelles orthogonalisées [53,54]. Ce concept d'orbitales naturelles utilise la matrice densité pour distribuer les électrons dans des orbitales dans le but de calculer des charges et de caractériser des liaisons [55,56].

La matrice densité  $r$  d'un système à plusieurs centres A, B, C..., peut s'écrire:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (10)$$

Les orbitales naturelles atomiques NAO pour l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc  $\rho^{AA}$ , Les NAO pour l'atome B sont celles qui diagonalisent le bloc  $\rho^{BB}$  et ainsi de suite [55,56].

## 1.8. Choix de la base des orbitales atomiques

### 1.8.1. La base 6-311G (d,p) :

La précision des résultats dépend évidemment du nombre de fonctions gaussiennes utilisées pour développer chaque OA[57]. Les bases les plus couramment employées sont les bases double-zéta 6-31G [58], (une combinaison de 6 fonctions gaussiennes pour représenter les électrons de cœur et 3+1 fonctions pour les électrons de valence) et triple-zéta 6-311G [59], contenues dans les logiciels de type Gaussian [60]. Dans le but de mieux décrire les systèmes ioniques ou radicalaires, et mieux rendre compte de la dissymétrie du nuage électronique par rapport aux noyaux, on peut inclure des fonctions supplémentaires de diffusion (+)ou de polarisation (\*) [59,61].

### 1.8.2. La base polarisée :

Les bases polarisées contiennent des OA de polarisation qui permettent une description fine des systèmes plus ou moins polarisés, c'est à dire, des fonctions de base de nombre quantique de moment angulaire supérieur, de telles fonctions accroissent la flexibilité de la base en autorisant les charges électroniques à se délocaliser [61,62].

En pratique, des orbitales virtuelles sont ajoutées afin de prendre en compte la déformation des orbitales lorsqu'elles participent à une liaison. Par exemple, des orbitales p sont ajoutés pour l'atome d'hydrogène et des orbitales d sont ajoutés pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique [61].

## 1.9. Définition de quelques paramètres calculés par la modélisation

- **HOMO (HighestOccupiedMolecular Orbital)** traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule, plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons [63,64].

- **LUMO (LowestUnoccupiedMolecular Orbital)** traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule, plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons [63,64].
- **L'écart d'énergie** entre HOMO et LUMO, appelé *Gap* est un indice de stabilité importante dont l'ordre de grandeur évolue avec la stabilité de la molécule, un grand écart implique une grande stabilité et un petit écart implique une faible stabilité, en règle générale, un grand écart indique une faible réactivité chimique et un petit écart est le gage d'une bonne réactivité chimique [63-65].
- **Le moment dipolaire** d'une molécule est une propriété utilisée pour étudier les interactions intermoléculaire électrostatiques. Plus le moment dipolaire d'une molécule est grand, plus elle sera susceptible d'interagir fortement avec ses voisines en induisant à sa proximité un champ électrique [66,67].
- **Les cartes de potentiel électrostatique (MEP)** également appelées cartes d'énergie de potentiel électrostatique, ou surfaces moléculaires de potentiel électrique, illustrent la distribution de charge des molécules en trois dimensions [68]. Ces cartes nous permettent de visualiser les régions d'une molécule à charge variable, la connaissance des distributions de charge peut être utilisée pour déterminer comment les molécules interagissent les unes avec les autres [68-70].
- **Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)** en un point de l'espace autour d'une molécule donne des informations sur l'effet électrostatique net produit à ce point par la distribution de charge totale (électron + proton) de la molécule et est en corrélation avec les moments dipolaires, l'électronégativité, les charges partielles et la réactivité chimique, des molécules [71,72]. Il fournit une méthode visuelle pour comprendre la polarité relative de la molécule, une isosurface de densité électronique cartographiée avec une surface de potentiel électrostatique décrit la taille, la forme, la densité de charge et le site de réactivité chimique des molécules [71-73].
- **Le potentiel électrostatique à la surface (ESP)** mesure l'interaction électrostatique entre une charge ponctuelle placée en  $r$  et le système d'intérêt, une valeur positive (négative) implique que la position actuelle est dominée par

les charges nucléaires (électroniques) [68,69]. Dans un système moléculaire, le *ESP* peut s'écrire comme suit [68]:

$$V_{Total}(\mathbf{r}) = V_{Nuc}(\mathbf{r}) + V_{Elec}(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (11)$$

Où *Z* et *R* désignent respectivement la charge nucléaire et la position nucléaire.

Les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont représentées par des couleurs différentes; le rouge représente les régions du potentiel électrostatique le plus électro négatif, le bleu représente les régions du potentiel électrostatique le plus positif et le vert représente la région du potentiel zéro, le potentiel diminue dans l'ordre rouge <orange <jaune <vert <bleu [72-74].

### ***1.10. Logiciels utilisés***

Il existe plusieurs logiciels dans le domaine de la chimie théorique. Pour notre travail, nous avons utilisé le logiciel *Gaussian 09* [75] et son interface graphique *Gauss view version 5.08* [76] pour visualiser les résultats obtenus.

**Références**

- [1] R. I. Bahoussi, Thèse de doctorat, Université abdelhamid ibn badis, mostaghnem, (2017).
- [2] C. Becquart, M. Perez, Dynamique moléculaire appliqué aux matériaux, Ed: Technique de L'ingénieur RE, 136 (2010)1-9.
- [3] F. Jansen, "Introduction to Computational Chemistry", John Wiley and sons, Inc., New York, (1999).
- [4] D. J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, USA, New Jersey., Prentice-Hall, Inc., (1995).
- [5] D. Liotta, Advances in Molecular Modeling, Ed: JAI Press, 1(1988).
- [6] O. Charles-Nicolas, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *J. Chim. Phys.* 95(1998) 1457-1460.
- [7] J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique, Inter, Ed : CNRS, Paris, (1994).
- [8] I. N. Levine, Quantum Chemistry, 5th Ed: Prentice-Hall, Inc., USA, New Jersey, (2000).
- [9] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 89-110.
- [10] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig.* 76 (1926) 361-376.
- [11] E. Schrodinger, *Ann. Physik.* 79(1926) 489.
- [12] E. Schrodinger, *Ann. Physik.* 81(1926)109.
- [13] E. Schrodinger, *Phys. Rev.* 28(1926)1049.
- [14] N.O.Ventura, M.Kieninger, *Pure Appl. Chem.* 70(1998) 2301-2307.
- [15] M. Gaudin, *J. Phys. France.* 37(1976) 1087-1098.
- [16] L. Bel, J.Martim, *Ann. Lnst. Henri Poincaré.* 22(1975)173-199.
- [17] I. Shavitt. « Methods of Electronic Structure Theory », H. F. Shafer, Ed: Plenum Press, New York, 189 (1977).
- [18] V. Minkine, B. Simkine, R. Minaev, Théorie de la structure moléculaire, Ed : Mir, Moscou, (1982).
- [19] N. Dadda, Thèse de doctorat, Université de constantine 1, (2013).
- [20] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.* 84 (1927) 457-484.
- [21] A. Hinchcliff, 'Modeling Molecular Structure', Wiley & Sons, Chester, (1996).
- [22] H. Dugas, Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects Théoriques et Pratique, introduction aux méthodes de minimisation d'énergie ,4ème Ed : Chapitre 3, (1996).
- [23] M. Plazanet, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier, (2000).
- [24] V.Z.Fock, *Physik,* 61 (1930)126-148.
- [25] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24(1928) 89-111.
- [26] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 111-132.
- [27] D.Vito, A. David, Thèse de doctorat. Université de Genève, Suisse, (2003).
- [28] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* (1951)23, 69-89.
- [29] P-O. Lowdin, *J. Math. Phys.* 3 (1962)1171.
- [30] M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer. *Adv. Quantum Chem.* 18(1986) 207-279.
- [31] G. G. Hall, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*205 (1951)541-552.
- [32] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* (1998)178-180, 699-721.
- [33] W. Kohn, F Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi, Density functional theory: Fundamentals and Applications, Pro-ceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Elsevier Science Ltd, (1985).

- [34] W. Pauli, *J. Z. Physik*, 31(1925) 765-783.
- [35] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 38 (1931) 1109.
- [36] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 34 (1929) 1293-1322.
- [37] A. Caristan, P. Bothorel, *J. Chim. Phys.* 66 (1969) 740-750.
- [38] S.M.Bachrach, *Computational organic chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed : TX John Wiley & Sons, Inc., San Antonio, (2014).
- [39] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23(1955) 1833.
- [40] D. Rinaldi, J-L. Rivail, J. Barriol, *Theor. Chem. Acc.* 22(1971)291-298.
- [41] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
- [42] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736.
- [43] P-O. Lowdin, H. Shull, *Phys. Rev.* 101 (1956) 1730.
- [44] P-O. Lowdin, *Phys. Rev.* 97(1955)1474.
- [45] J. K. Badenhop, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 5406.
- [46] F. Weinhold, « Natural bond orbital methods », Ed: Encyclopedia of Computational Chemistry, Chichester, John Wiley & Sons, 3(1998)1792-1811.
- [47] F. Weinhold, C. R. Landis, “Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective”, Cambridge University Press, New York, (2005).
- [48] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *Natural Bond Orbital Analysis Programs .NBO 5.0.*, Madison, WI, Theoretical Chemistry Institute, (2001).
- [49] J. P. Hagon, *Introduction to NBO analysis and visualization*, School of chemistry, University of Newcastle ,(2014).
- [50] F. Neese, E. F. Valeev, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011)33-43.
- [51] The NBO Website URL is <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- [52] E. D. Glendening, C.R. Landis, F. Weinhold, W. Interdiscip, *Rev. Comput. Mol. Sci.* 2(2012)1-42.
- [53] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211-7218.
- [54] F. Weinhold, C. R. Landis, *Natural bond orbitals and extensions of localized bonding Concepts*, *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.* 2 (2001)91-104.
- [55] F. Weinhold, *Natural Bond Orbital Analysis: A Critical Overview of Relationships to Alternative Bonding Perspectives*, Wiley Periodicals, Inc., *J. Comput. Chem.*, (2012).
- [56] G. N. Lewis, “Valence and the structure of atoms and molecules” (The Chemical Catalog Co.), New York, (1923).
- [57] M. J. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 80 (1984)3265.
- [58] C. Cézard, *Thèse de doctorat*, Université de Picardie jules verne, (2007).
- [59] S. F. Boys, *Proc. Soc. A* 200 (1950) 542.
- [60] L. K. McKemmish, P. M. W. Gill, *J. Chem. Theory. Comput.* 8 (2012)4891-4898.
- [61] M. Mohamadi, *Thèse de doctorat*, Université de 08 mai 45, Guelma, (2017).
- [62] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* 52(1970)1033.
- [63] K. Fukui, N. Koga, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 196-197.
- [64] K. Fukui, *Science*. 218 (1982) 747-754.
- [65] N.T.Anh, *Orbitales frontières « Manuel pratique »*, 2<sup>ème</sup> Ed : EDPSciences/ CNRS, (2007).

- [66] P. Mauret, Contribution à l'étude des moments dipolaires en chimie organique, 4ème série, tome 18, (1954)5-95.
- [67] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2550-2560.
- [68] K.W.Paul, R. Langridge, J. M. Blaney, R. Schaefer, P. A. Kollman, *Proc. Natl. Acad. Sci.USA.* 79 (1982) 3754-3758.
- [69] S. R. Cox, D.E. Williams, *J. Comput. Chem.* 2 (1981)304-323.
- [70] J. S. Murray. K. Sen, *Molecular Electrostatic Potentials. Concepts and Applications*, Elsevier, New York-Oxford, (1996).
- [71] J. S. Murray, P. Politzer, *Comput. Mol. Science.* 1 (2011) 153-163.
- [72] T.Lu, F.Chen, *J. Mol. Graphics Model.* 38 (2012) 314-323.
- [73] P. Politzer, P.R. Laurence, K. Jayasuriya, *Environ. Health Perspect.* 61 (1985) 191-202.
- [74] J. S. Murray, P. Politzer, *Electrostatic potentials: chemical applications*, Ed: P.v.R. Schleyer, John Wiley & Sons, West Sussex, *Encyclopedia.Comput. Chem.* 2(1998) 912-920.
- [75] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A Montgomery, Jr. J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2009).
- [76] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *Gaussview Version5*, Semichem. Inc., Shawnee Missions KS, (2009).

# CHAPITRE II

## LA SURFACE DE HIRSHFELD

## La Surface de Hirshfeld

### I. Introduction

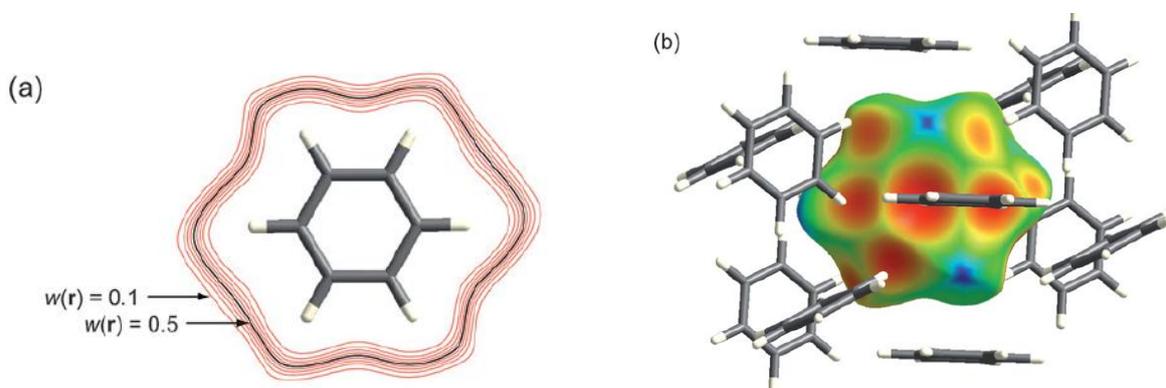
Au sein d'un cristal, la surface de Hirshfeld d'une molécule (la promolécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés, cette partition est définie par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques composant la promolécule et la somme de la densité électronique moyenne des atomes constituant le procrystal [1-4].

En définissant  $\rho_A(\mathbf{r})$  comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la surface de Hirshfeld résulte d'une fonction de distribution  $W(\mathbf{r})$  définie par l'équation (1) [4].

$$W(\mathbf{r}) = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{cristal}]} \quad (1)$$

$$= \rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r})$$

La surface de Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque  $W(\mathbf{r}) \geq 0.5$ , ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal (Figure II.1). Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique [4,5].



**Figure II.1.** (a) : Contours  $w(\mathbf{r})$  entourant une molécule de benzène dans le cristal ; (b) : Surface Hirshfeld pour le benzène cartographiée avec  $d_e$  et tracée à la même taille et la même orientation que le contour [4].

### I.1. Propriétés des surfaces $d_e$ et $d_i$

Le terme  $d_e$  correspond à la distance séparant la surface de Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur de cette surface (Figure II.2). Quant à lui, le terme  $d_i$  correspond à la distance séparant la surface de Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface. Lorsque le  $d_e$  est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal [6, 7].

L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions ayant lieu dans la structure [8].

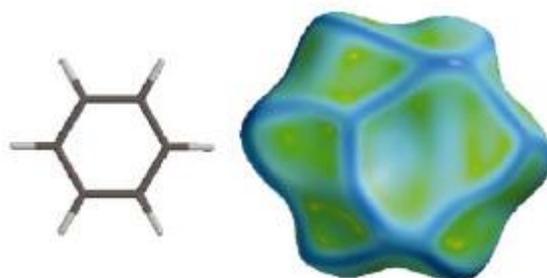


Figure II.2. Surfaces Hirshfeld tracée avec  $d_e$  pour le benzène [9]

### I.2. Propriétés des surfaces $d_{norm}$

Une autre façon de figurer les surfaces de Hirshfeld est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse, cette façon de dépeindre la surface est nommée  $d_{norm}$  [5]. Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des  $d_e$  et  $d_i$  en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression, le  $d_{norm}$  est donné par l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{(d_i - r_i^{vdW})}{r_i^{vdW}} + \frac{(d_e - r_e^{vdW})}{r_e^{vdW}} \quad (2)$$

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié [10]. Tel qu'illustré à la figure II.3, ce gradient

varie du bleu au rouge en passant par le blanc, en considérant des interactions intermoléculaires, les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs, les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considérés, la couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins [4].

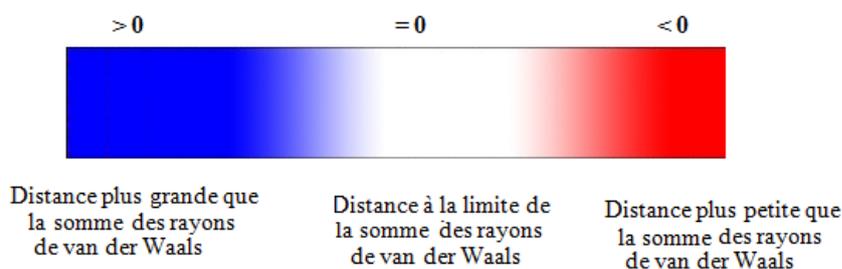


Figure II.3. Gradient de couleur employé pour couvrir les surfaces Hirshfeld d'un cristal.

De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupe d'atomes) situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces atomes (Figure II.4), la situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui est à la limite de la somme des rayons de van der Waals, les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux [8].

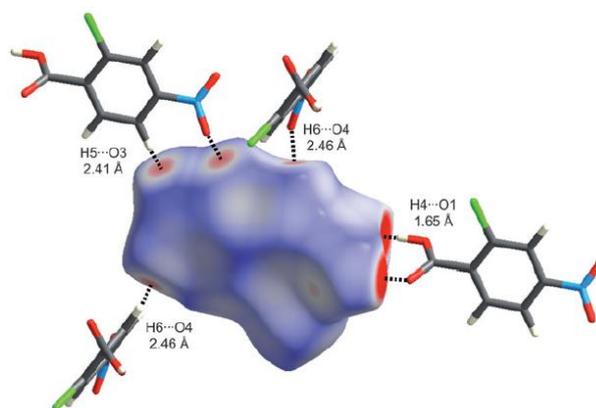


Figure II.4. Surface Hirshfeld pour l'acide 2-chloro-4-nitrobenzoïque cartographiée avec  $d_{norm}$ . Les molécules voisines associées à des contacts proches sont indiquées, ainsi que les distances entre les atomes impliqués [4].

### I.3. Note sur les longueurs de liaisons C-H

Les longueurs des liaisons C-H, obtenues à partir de structures élucidées par la diffraction des rayons X, sont plus petites que les valeurs obtenues par diffraction des neutrons [8]. Le logiciel "Crystal Explorer 3.1" [11], employé pour générer les surfaces de Hirshfeld, normalise les longueurs de liaisons C-H en tenant compte des grandeurs issues de la diffraction des neutrons [12]. Ainsi, ce programme considère une valeur arbitraire de 1.083 Å pour n'importe quelle liaison C-H. Par diffraction des rayons-X, la longueur des liaisons C-H varie de 0.950 à 1.000 Å, il s'agit là d'une différence importante de près de 14 % [8]. Cette normalisation est motivée par le désir de générer des surfaces représentatives quelque soit la méthode employée pour déterminer les structures [12]. Cette façon de procéder fait ressortir des contacts impliquant des atomes d'hydrogène dont la distance séparant les atomes observés est plus grande que la somme des rayons de van der Waals de ces atomes [13] (Figure II.5).

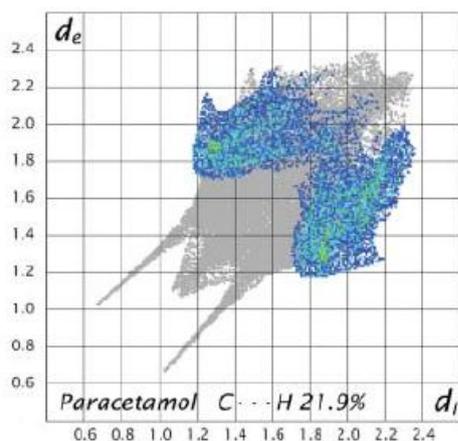


Figure II.5. Empreinte digitale décomposée des contacts C...H dans du paracétamol [5].

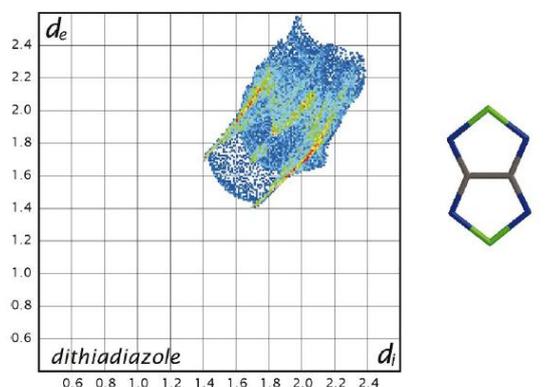
En conséquence, les surfaces de Hirshfeld font apparaître des contacts rapprochés qui ne sont pas observés lorsque le traitement se fait avec un logiciel tel "Mercury" qui illustre les longueurs de liaisons C-H telles que mesurées par diffraction de rayons X [8].

### I.4. Les empreintes 2D des surfaces de Hirshfeld

L'empreinte bidimensionnelle (2D) des surfaces de Hirshfeld constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire

[6,14]. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples ( $d_i$ ,  $d_e$ ) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements.

Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions moléculaires dans le cristal [8]. À chaque point de la surface de Hirshfeld est associée une valeur de  $d_i$  et  $d_e$ . Un graphique à deux dimensions est obtenu en rapportant tous les points correspondant à une paire unique ( $d_i$ ,  $d_e$ ) [3] (Figure II.6). La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique, par défaut, les points sont de couleur bleue, lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ceux-ci [6,8]. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse. Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus, en plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes, cela permet de mettre en évidence des interactions non covalentes de type C-H... $\pi$ , halogène...halogène, C-halogène...H et empilement  $\pi$  ayant lieu dans les arrangements étudiés [8].



**Figure II.6.** Tracé d'empreinte digitale en deux dimensions pour le 1,2,5-thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole [15].

Lors de l'étude de ce type de graphiques, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de  $d_i$  et  $d_e$  avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire ( $d_i$ ,  $d_e$ ), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point [3]. Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme

des rayons de van der Waals des atomes impliqués [5]. Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié [8]. Ce critère est exprimé par l'équation (3).

$$d_i + d_e \leq r_i^{vdW} - r_e^{vdW} \quad (3)$$

**Références**

- [1] F. L. Hirshfeld, *Theoretica Chimica Acta*. 44(1977)129-138.
- [2] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* 267(1997) 215-220.
- [3] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr. (Sect. B60)* (2004) 627-668.
- [4] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.* 11(2009) 19-32.
- [5] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* (2007) 3814-3816.
- [6] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Cryst. Eng. Comm.* 4 (2002) 378-392.
- [7] A. L. Rohl, M. Moret, W. Kaminsky, K. Claborn, J. J. McKinnon, K. Bart, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008)4517-4525.
- [8] F. Raymond, Thèse de doctorat, Université de montréal, (2010).
- [9] G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, J. A. Pople, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 414 (1987) 47-57.
- [10] N. Salah, A. Samet, B. Hamadi, A. Ben Salah, *Chem. Sci. J.* 7(2016) 2150-3497.
- [11] Crystal Explorer 1.5. University of Western Australia, Perth, Australia, (2006).
- [12] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, *Frequently Asked Questions*, [http://hirshfeldsurface.net/wiki/index.php/Frequently\\_Asked\\_Questions](http://hirshfeldsurface.net/wiki/index.php/Frequently_Asked_Questions), 3 juillet 2009.
- [13] J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman. *Chem. Eur. J.* 4(1998)2136-2141.
- [14] A. Parkin, G. Barr, W. Dong, C. J. Gilmore, D. Jayatilaka, J. J. McKinnon, M. A. Spackman, C. C. Wilson, *Cryst. Eng. Comm.* 9(2007) 648-652.
- [15] J. Kane, R. Schaeffer, *Cryst. Struct. Commun.* 10 (1981) 1403.

# PARTIE.C

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

# CHAPITRE I

**BIS (5-AMINO-3-CARBOXY-1H-1, 2,4  
TRIAZOL-4-IUM) SELENATE  
DIHYDRATE**

## I. Introduction

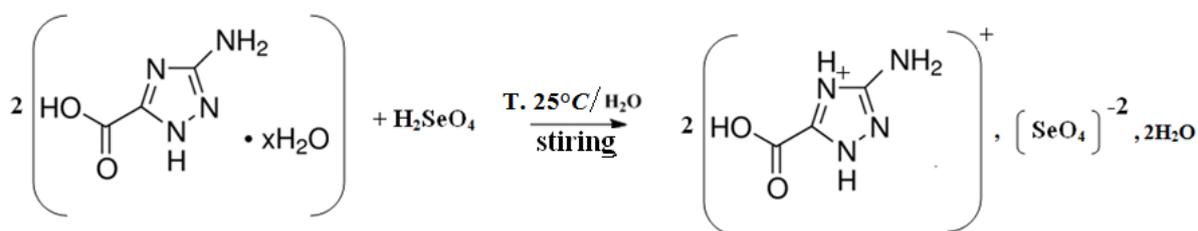
Les dérivés du 1, 2,4-triazole forment une large famille de composés présentant un large éventail de propriétés intéressantes; plusieurs d'entre eux présentent des activités pharmacologiques et biologiques (antidépresseurs [1], anti-inflammatoires [2] et fongicides [3]), tandis que d'autres trouvent une utilisation dans le domaine des matériaux et dans la chimie de coordination (propriétés d'optique non linéaire et magnétique [4, 5], ligands multi-dentés [6]). D'autre part, les sels de l'acide sélénique ont été intensivement étudiés et beaucoup de leurs propriétés sont mises en évidence par des méthodes structurale [7], spectroscopique [8,9], optique [10], thermique [11] et théorique [12]. En outre, il est rapporté dans la littérature que de nombreux composés organo-séléne jouent un rôle important dans les processus biochimiques allant des antioxydants aux agents anticancéreux et antiviraux [13].

Au cours des dernières années, les composés de transfert de protons à base de dérivés azotés et d'acide sélénique ont suscité un intérêt considérable. Les propriétés thermiques et diélectriques du sélénate de bis (2-méthylanilinium) ont été décrites par *Ben Hassen et al.* [14]. Les transitions de phase et les propriétés électriques du mono hydrogène-sélénate du 4-benzylpyridinium ont été étudiées par *Maaleje et al.* [15]. Les comportements thermiques du bis-4-benzylpipéridinium tétraoxosélénate monohydrate, du 1,3-diammonium propylsélénate monohydrate et des cristaux de bis (adéninium) sélénate dihydrate ont été étudiés par *Kessentini et al.* [16], *Thirunarayanan et al.* [17] et *Ben Hassen et al.* [18], respectivement. Des études de chimie quantique du bis (1-hydroxy-2-méthylpropan-2-aminium) sélénate et de 1, 2,4-triazolium hydrogène-sélénate ont été rapportées [19,20].

Le sel sélénique, Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium) selenate dihydrate (BACTSe) que nous rapportons dans le présent travail, présente une structure cristalline isotype avec celle obtenue avec l'acide sulfurique. Le sélénate partiellement et complètement substitué au sulfate a déjà été rapporté, par exemple dans l'ettringite par *D.J. Hassett et al.* [21].

## II. Synthèse

L'hydrate de l'acide 3-amino-1, 2,4-triazole-5-carboxylique ( $C_3H_4N_4O_2 \cdot xH_2O$ ) et l'acide sélénique (99,95%, plus) ont été utilisés tels quels sans purification supplémentaire. L'acide  $H_2SeO_4$  a été ajouté goutte à goutte à l'acide ( $C_3H_4N_4O_2 \cdot xH_2O$ ) dissous dans de l'eau distillée chaude. La solution résultante a été refroidie sous agitation jusqu'à la température ambiante. Après deux semaines d'évaporation spontanée lente, de petits cristaux incolores de BACTSe se sont formés. La réaction chimique de formation du sel étudié est donnée ci-dessous.



T. 25°C Schéma I.1. Synthèse du sel BACTSe

## III. Etude cristallographique

### III.1. Enregistrement des intensités de diffraction des rayons X

Les données de l'enregistrement DRX ont été recueillies avec un diffractomètre Bruker Apex II à détecteur CCD avec la radiation Mo-K $\alpha$  (0,71073 Å) et à monochromateur en graphite à 298 K dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de 3.19-30.89° (Tableau I.1). Toutes les corrections d'absorption ont été effectuées avec le programme SADABS [22].

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

La structure a été résolue par méthodes directes et affinée à l'aide de la chaîne de logiciels implanté sur le programme WinGX [23]. Tous les atomes non-hydrogène ont été localisés grâce au programme SIR2002 [24] et affinés anisotropiquement avec le programme SHELXL97 [25] en utilisant la méthode des moindres carrés avec matrice complète

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une carte de Fourier différence mais ces atomes, sauf ceux de la molécule d'eau, ont été placés par calcul géométrique et affinés par rapport à leurs atomes parents c'est-à-dire aux atomes aux quels ils sont attachés. Les positions des deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été affinées de manière isotrope avec  $U_{iso}(\text{H}) = 1,5U_{eq}(\text{O})$ .

L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de réalisabilité pondéré  $R_w = 0,0334$ , non pondéré  $R = 0,0793$  et d'estime de la variance (GOF)  $S = 1.106$ . A ce stade de l'affinement, une Fourier différence finale n'a révélé aucun pic significatif ( $\Delta\rho_{\max} = 0.812 \text{ e. \AA}^{-3}$ ). Les détails de l'affinement de cette structure sont répertoriés dans le tableau I.1.

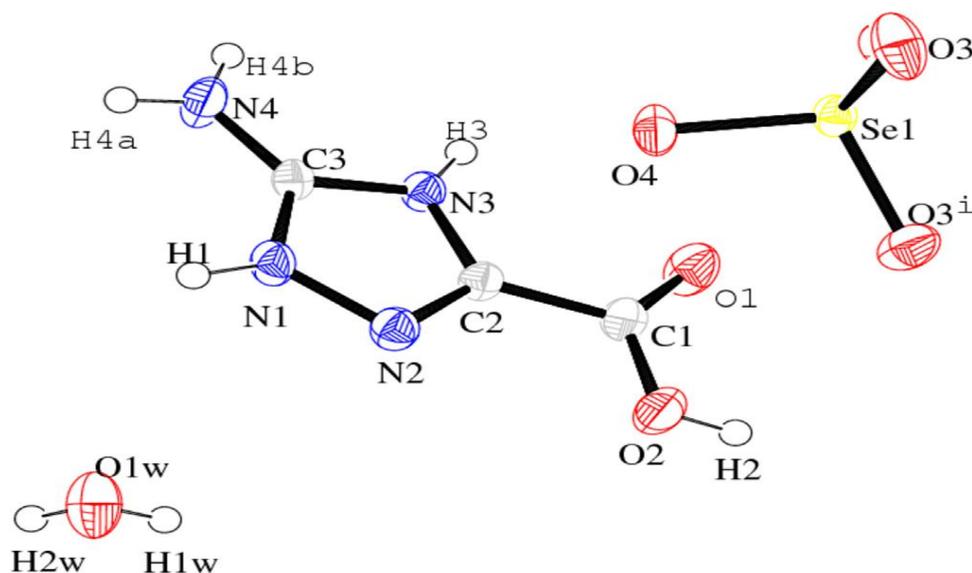
**Tableau I.1.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium) selenate dihydrate

| <b>Données cristallographiques</b>  |  |
|---|--|
| $2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)_2^+ \cdot \text{SeO}_4^{2-} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ |  |
| Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )  | 437.21                                   |
| Longueur d'onde (Å)   | 0.71073                                  |
| Température (K)   | 298                                      |
| Système cristallin  | monoclinique                             |
| Groupe d'espace   | C2/c                                     |
| a (Å)   | 19.8690(14)                              |
| b (Å)   | 5.8789(4)                                |
| c (Å)   | 13.4826(9)                               |
| $\beta$ (Å <sup>3</sup> )   | 108.906(3)                               |
| Dimension du monocristal (mm <sup>3</sup> )   | 0.2 × 0.02 × 0.01                        |
| F(000)  | 880                                      |
| volume(Å <sup>3</sup> )   | 1489.91(18)                              |
| Z   | 4  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 2.596                                    |
| $\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )   | 1.949                                    |
| <b>Conditions d'enregistrement</b>  |  |
| Diffractomètre BRUCKER ,APEXII  |  |
| R <sub>int</sub>  | 0.1551                                   |
| Type de radiation   | MoK $\alpha$                             |
| Limites de $\theta$ (°)   | 3.19- 30.89                              |
| Limites h.k.l   | -28 ≤ h ≤ 26 ; -8 ≤ k ≤ 8 ; -19 ≤ l ≤ 19 |
| Reflexions mesurées   | 9082                                     |
| Réflexions indépendantes  | 2350                                     |
| Reflections avec $I > 2\sigma(I)$   | 2182                                     |
| <b>Affinement</b>   |  |
| coefficient d'extinction  | 0.0041 (12)                              |
| $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )                                | 0.812/-2.071                             |
| R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]  | 0.0344                                   |
| wR( $F^2$ )   | 0.0793                                   |
| Goodness-of-fit on $F^2$  | 1.106                                    |

### III.3. Propriétés structurale du composé BACTSe

#### III.3.1. Unité asymétrique

Le BACTSe cristallise dans une maille monoclinique avec les paramètres  $a = 19,8690$  (14) Å,  $b = 5,8789$  (4) Å,  $c = 13,4826$  (9) Å et  $\beta = 108,906$  (3) ° (Tableau I.1). L'unité asymétrique comprend un cation, la moitié d'un anion sélénate et une molécule d'eau. La structure moléculaire et le schéma de numérotation des atomes sont présentés à la figure I.1.



*Figure I.1. Ortep de la structure moléculaire  
Les déplacements sont tracés au niveau de probabilité de 50%*

#### III.3.2. Protonation

L'atome de sélénium se situe sur l'axe binaire ce qui donne à l'ion sélénate ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) une géométrie plutôt régulière par rapport à celle observée dans des composés similaires [26, 27,28] (Tableau B1.3: ANNEXE B1). Les écarts observés entre les longueurs de liaison Se-O dans le présent composé (deux courtes distances de 1,6269(11) Å et deux longues distances de 1,6492(13) Å) et celles observées dans la structure de l'acide sélénique (deux courtes distances de 1,587(3) Å et 1,585(3) Å et deux longues distances de 1,678(3) Å et 1,672(2) Å) [29], confirmer le transfert de deux protons de l'acide sélénique à l'acide 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylique. La protonation se produit sur l'atome N3 du noyau triazole.

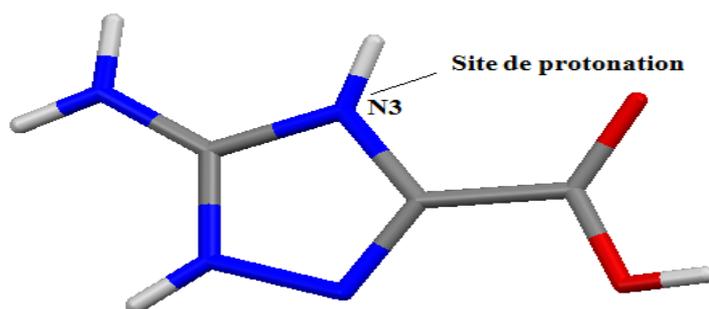


Figure I.2. Le site de protonation de l'acide 3-amino-1, 2,4-triazole-5-carboxylique

### III.3.3. Description de la structure

La structure de ce composé hybridé est formée d'entités cationiques, anioniques et de molécules d'eau. La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires. La présence de ce réseau complexe de liaisons hydrogène permet de développer un empilement tridimensionnel (Figure I.3) qui peut être décrit si on considère des chaînes infinies mixtes se développant le long de l'axe *b* (Figure I.9) et déduites les unes des autres par les différents éléments de symétrie du groupe d'espaces  $C2/c$ . Ainsi, des motifs de graphe anneaux centro-symétriques  $R^4_4$  (14) et  $R^2_2$  (8) et  $R^2_4$  (8) sont identifiés (Figure I.9).

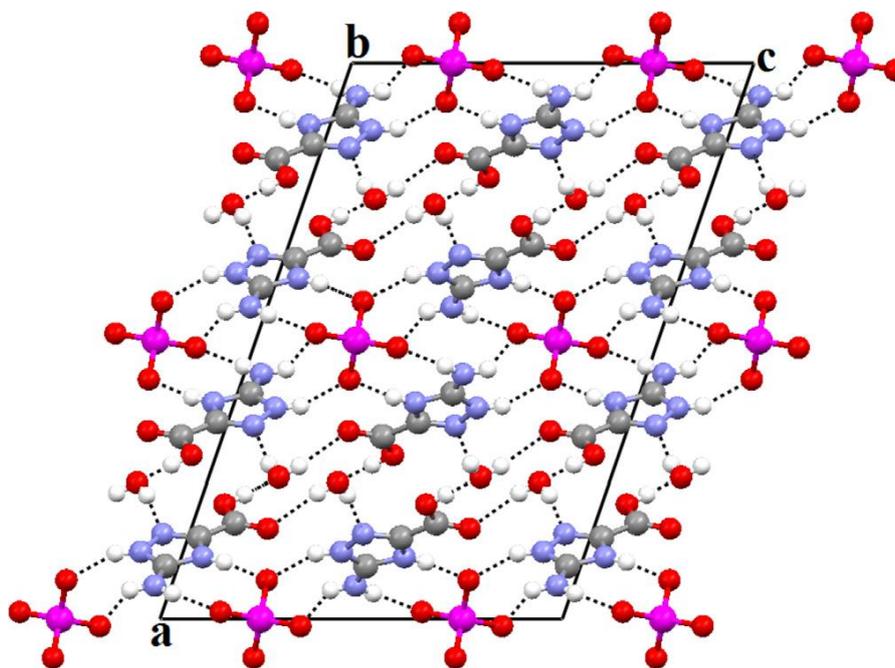


Figure I.3. Projection de l'empilement tridimensionnel de BACTSe le long de l'axe *b*.

Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés.

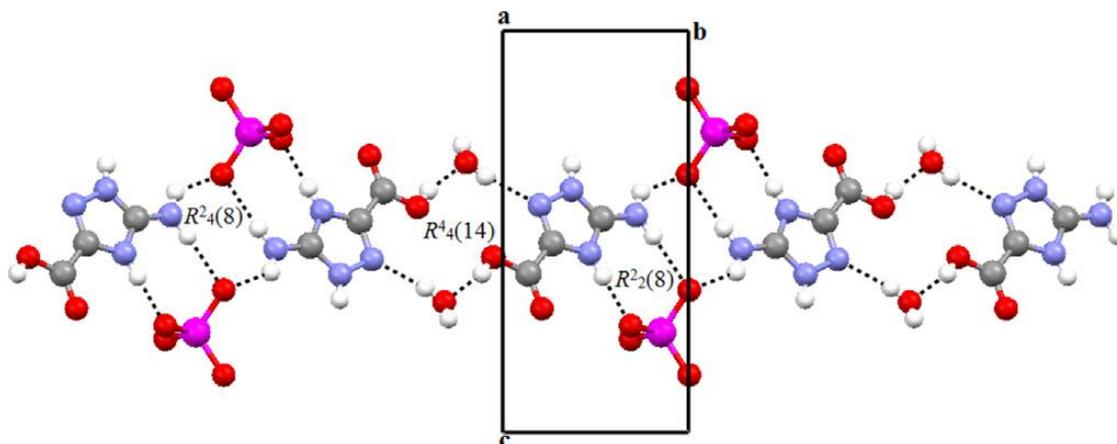


Figure I.4. Projection des chaînes infinies mixtes parallèles au plan (100)

### III.3.4. Liaisons hydrogène

Les entités anioniques et cationiques sont liées par les liaisons hydrogène N-H...O observées entre 1,91 Å et 2,923 (2) Å. L'anion sélénate joue le rôle de l'accepteur via ses quatre atomes d'oxygène alors que le cation agit comme donneur via les atomes d'azote N1 et N3 du noyau triazole et N4 du groupe amino. Les liaisons hydrogène O-H...O et O-H...N, comprises entre 1,76 Å et 2,19 (4) Å, associent les molécules d'eau et les cations. Dans ce cas, les molécules d'eau jouent en même temps le rôle de donneur et d'accepteur de liaison hydrogène (Tableau I.2).

Tableau I. 2. Liaisons hydrogène formées entre les différentes entités (distances en Å et angles en°) du composé Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) selenate dehydrate

| D-H...A                     | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|-----------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| N1 --H1...O3 <sup>ii</sup>  | 0.86    | 1.91      | 2.701(2)  | 153         |
| O1W--H1W...O1               | 0.78(4) | 2.05(4)   | 2.816(2)  | 167(4)      |
| O2--H2...O1W <sup>i</sup>   | 0.82    | 1.76      | 2.553(2)  | 162         |
| O1W--H2W...N2 <sup>vi</sup> | 0.81(4) | 2.19(4)   | 2.992(2)  | 170(4)      |
| N3--H3...O3 <sup>iii</sup>  | 0.86    | 1.80      | 2.650(2)  | 172         |
| N4--H4A...O4 <sup>v</sup>   | 0.86    | 2.827(2)  | 2.827(2)  | 133         |
| N4--H4B...O4 <sup>iv</sup>  | 0.86    | 2.923(2)  | 2.923(2)  | 173         |

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

### III.3.5. Graphe set des liaisons hydrogène

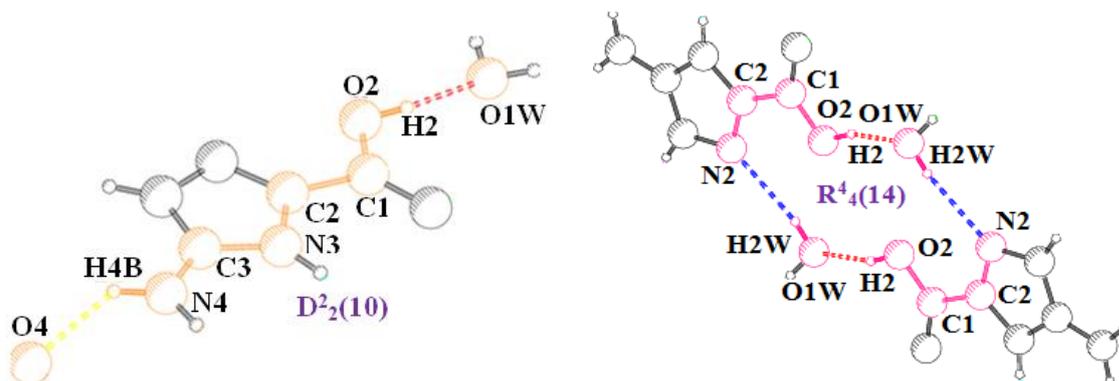
Le graphe quantitatif de modèle des liaisons hydrogène de la présente structure a été réalisé à l'aide du programme RPluto [30]. Le graphe unitaire dans cette structure est :

$$N1=D^2_2(5) D^2_2(5) D^2_2(5) D^2_2(5) D^1_1(2) D^1_1(2) D^1_1(2) \text{ (Tableau I.3).}$$

Les sept liaisons hydrogène indépendantes formées dans ce composé, se combinent deux à deux pour former le graphe binaire dont les motifs sont de formes (*D*, *C* et *R*) et de degrés variés. Les graphes basique et complexe sont  $D^2_2(5)$ ,  $R^4_4(16)$ , respectivement. Sur la figure I.5, sont illustrés quelques modèles de ces motifs:

Tableau I. 3. Graphe des liaisons hydrogène dans le composé composé

|                                | a           | b           | c           | d           | e           | F          | g          |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| a : N3-H3...O3 <sup>iii</sup>  | $D^2_2(5)$  |             |             |             |             |            |            |
| b : N1-H1...O3 <sup>ii</sup>   | $C^1_2(6)$  | $D^2_2(5)$  |             |             |             |            |            |
|                                | $R^4_4(16)$ |             |             |             |             |            |            |
| c : N4-H4A...O4 <sup>v</sup>   | $C^2_2(8)$  | $C^2_2(8)$  | $D^2_2(5)$  |             |             |            |            |
|                                | $R^4_4(16)$ |             |             |             |             |            |            |
| d : N4-H4B...O4 <sup>iv</sup>  | $R^4_4(16)$ | $R^4_4(16)$ | $R^2_4(8)$  | $D^2_2(5)$  |             |            |            |
|                                | $R^2_2(8)$  |             | $C^2_2(6)$  |             |             |            |            |
| e : O2-H2...O1W <sup>i</sup>   | $D^2_2(8)$  | $D^2_2(9)$  | $D^2_2(10)$ | $D^2_2(10)$ | $D^1_1(2)$  |            |            |
| f : O1W-H1W...O1               | $D^2_2(7)$  | $D^2_2(8)$  | $D^2_2(9)$  | $D^2_2(9)$  | $C^2_2(6)$  | $D^1_1(2)$ |            |
| g : O1W-H2W...N2 <sup>vi</sup> | $D^2_2(6)$  | $D^2_2(5)$  | $D^2_2(7)$  | $D^2_2(7)$  | $R^4_4(14)$ | $C^2_2(7)$ | $D^1_1(2)$ |



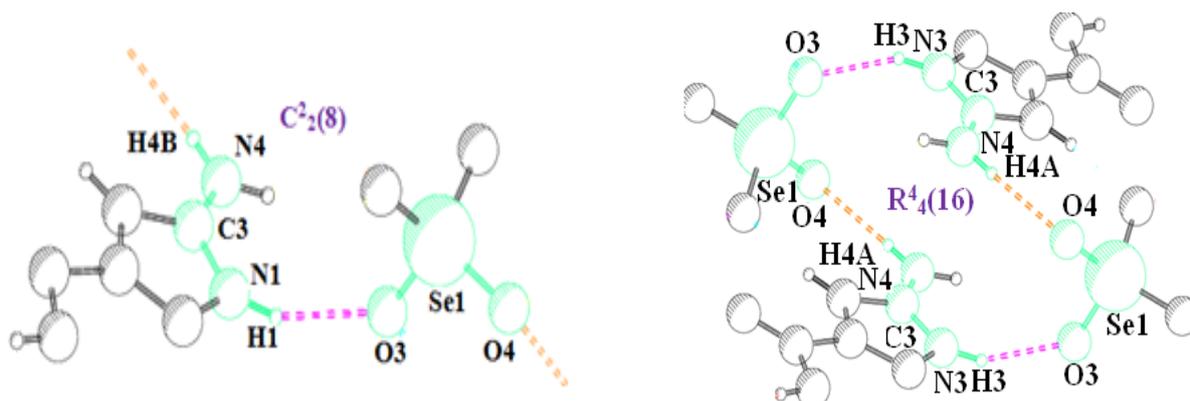


Figure I.5. Quelques motifs du graphe de modèle de liaisons hydrogène présents dans la structure du BACTSe.

### III.3.6. Géométries des différentes entités

#### III.3.6.1. Géométries du cation 5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium

La géométrie du cycle triazolium dans le composé BACTSe est similaire à celle décrite dans des composés analogues [31,32]; il présente une courte distance de 1,299(2) Å révélant le caractère double la liaison C2=N2, deux grandes distances 1,3651(19) Å et 1,3776(19) Å relatives aux liaisons simples C2-N3 et N1-N2 respectivement. Les longueurs des liaisons C3-N1 et C3-N3 sont respectivement 1,341(2) Å et 1,3494(18) Å, ce qui suggère la délocalisation de la double liaison (N1=C3=N3).

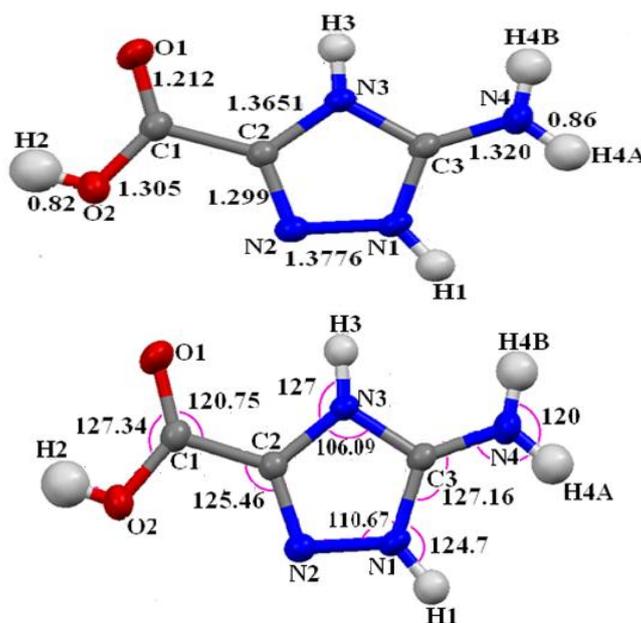


Figure I.6. Distances (Å) et angles (°) dans l'entité cationique du composé BACTSe

### III.3.6.2. Géométrie de l'anion du composé BACTSe

La géométrie de l'anion sélénate est représentée sur la figure I.11 ; les distances Se-O appartiennent à l'intervalle 1.6269-1.6492 Å et les angles O-Se-O varient entre 107.95° et 114,20°. L'atome de sélénium, qui occupe une position spéciale sur l'axe binaire, est lié à quatre atomes d'oxygène formant ainsi un tétraèdre régulier en accord avec son hybridation  $SP^3$ .

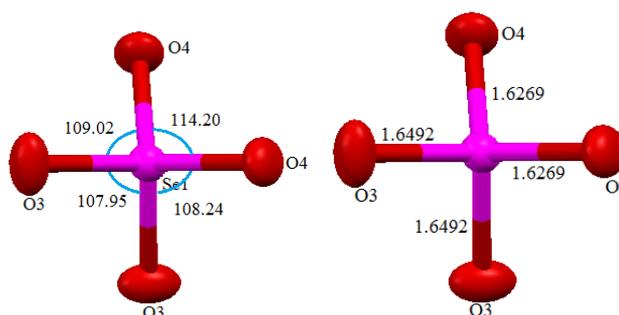


Figure I.7. Distances (Å) et angles (°) dans l'entité anionique du composé BACTSe

## IV. Etude théorique

### IV.1. Détails du calcul théorique

Les calculs ont été effectués par la méthode Hartree-Fock (HF) en utilisant le logiciel gaussien 03W [33]. La géométrie initiale (molécule obtenue à partir de données DRX) a été minimisée sans aucune contrainte au niveau UHF, en adoptant la base 6-311G (d, p). Les fréquences harmoniques, les intensités infrarouge et Raman ont été calculées par la même méthode et la même base utilisées pour l'optimisation c-à-d UHF / 6-311G (d, p) et ont été mises à l'échelle par le facteur 0,9051 [34]. La présence d'une fréquence négative (Tableau I.8 : ANNEXE B1) révèle que le minimum global n'a pas été calculé [35]. Une situation similaire a été observée dans le complexe éthylènediammonium [36] et le complexe mélaminium perchlorate monohydrate [37].

Les calculs des orbitales naturelles de liaison (NBO) [38] ont été effectués à l'aide du programme NBO 3.1, tel que mis en œuvre dans le paquetage Gaussien 03, afin de comprendre les diverses interactions de second ordre entre les orbitales remplies et vacantes des différents sous-systèmes existant dans la molécule étudiée. Le programme GaussView

5.0.8 [39] a été utilisé pour la visualisation des résultats et la réalisation des différentes illustrations.

#### IV.2. Structure optimisée

La structure optimisée de BACTSe est présentée à la figure I.8. Les longueurs et les angles de liaisons rapportés dans les tableaux 3 et 4 (ANNEXE B1) montrent en général un bon accord entre les paramètres géométriques expérimentaux et théoriques. Les écarts les plus élevés observés entre les longueurs et les angles de liaisons expérimentaux et calculés sont respectivement 0,1171 Å (Se1-O3) et 7,8317° (O4-Se1-O3).

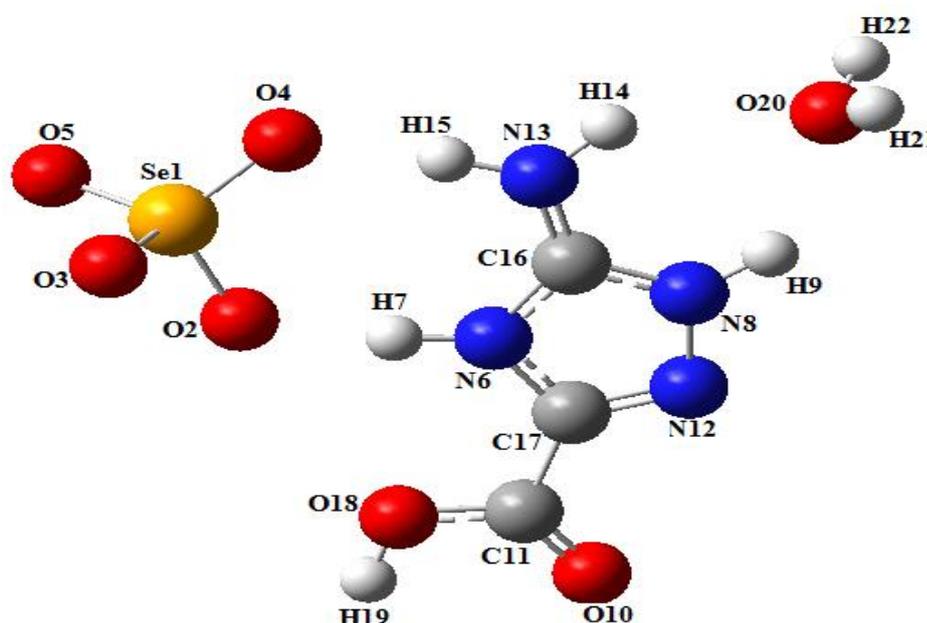


Figure I.8. Structure optimisée du BACTSe calculée par la méthode UHF / 6-311G (d, p).

#### IV.3. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques et certains paramètres moléculaires du complexe sont répertoriés dans le tableau I.4. L'énergie totale et le moment dipolaire sont respectivement de  $E = -3259,3559$  a.u et 13,1390 D. Le moment dipolaire élevé révèle la nature ionique du complexe.

Tableau I.4. Paramètres thermodynamiques calculés de BACTSe.

| Paramètres thermodynamiques (298k)  | Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium) selenatedihydrate |
|---|---|
|   | UHF/6-311G (d,p)  |
| SCF Énergie (Hartree)   | -3259.35598687  |
| Energie Totale (thermal), $E_{total}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )                         | 106.152   |
| Capacité calorifique à volume constant, $C_v$ (cal mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> ) | 55.340  |
| Entropie, S (cal mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )                                  | 137.149   |
| Energie vibratoire, $E_{vib}$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )                                 | 104.374   |
| Energie vibratoire à point zéro, $E_0$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )                        | 96.07218  |
| Constantes rotationnelles (GHz)   |   |
| A   | 0.56470   |
| B   | 0.25424   |
| C   | 0.18239   |
| Moment dipolaire (Debye)  |   |
| $\mu_x$   | 11.2497   |
| $\mu_y$   | 6.7118  |
| $\mu_z$   | 1.0141  |
| $\mu_{Total}$   | 13.1390   |
| Densité électronique totale (TD)  | $\pm 5.8e \times 10^{-2}$   |
| Potentiel électrostatique (ESP)   | $\pm 3.56e \times 10^{-2}$  |
| ELUMO   | -10.93eV  |
| EHOMO   | 2.09eV  |
| ELUMO-HOMO  | 13.02eV   |

#### IV.4. Distributions des charges atomiques

La répartition de la charge sur les atomes affecte nombreuses propriétés des structures moléculaires, telles que le moment dipolaire, la polarisabilité et la structure électronique [40].

De plus, la charge atomique a été utilisée pour décrire certains processus de réactions chimiques comme l'égalisation de l'électronégativité et le transfert de charge [41,42]. Les charges de Mulliken et les charges naturelles calculées par la méthode NBO au niveau UHF / 6-311G (d, p) sont rassemblées dans le tableau B1.6 (ANNEXE B1) et présentées dans la figure I.9.

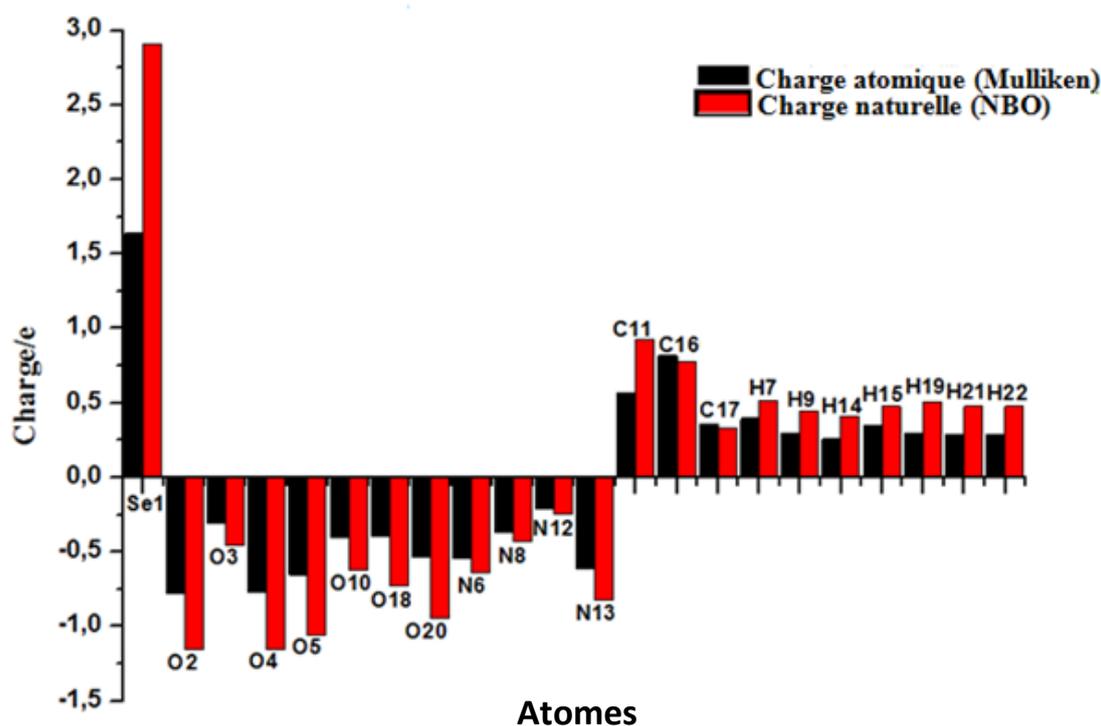


Figure I.9. Comparaison des charges atomiques de Mulliken et naturelles du BACTSe

Parmi les atomes de carbone, l'atome C16 a la plus grande charge positive de Mulliken de 0,819794. La forte charge positive présente sur l'atome C16 est due à l'effet des trois atomes d'azote négatifs qui lui sont attachés : N6, N8 et N13 avec une charge de -0,540747, -0,369597 et -0,612711, respectivement. Les atomes d'oxygène O2 et O4 de l'anion sélénate sont les plus négatifs parmi les atomes d'oxygène avec des charges de -0,781638 et de -0,768436, respectivement. Tous les atomes d'hydrogène ont une charge positive comprise entre 0,260568 (atome H14) et 0,400537 (atome H7). La présence de charges négatives élevées sur les atomes d'oxygène et d'azote et la charge positive sur les atomes d'hydrogène confirment la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires (N-H... O, O-H... N et O-H... O) dans la structure cristalline du présent composé.

Les charges NBO élucident plus clairement l'effet de l'environnement du carbone C11 sur sa charge. La diminution de la densité électronique sur cet atome (charge naturelle positive de 0,92559) est due au caractère attracteur d'électrons des atomes d'oxygène liés à ce carbone, à savoir les atomes O10 et O18.

#### IV.5. Analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO)

L'analyse NBO constitue une méthode efficace d'étude de la liaison et de l'interaction entre liaisons intra et intermoléculaires, et fournit également une base pratique pour l'étude du transfert de charge ou des interactions conjuguatives dans le système moléculaire [43]. Plus la valeur  $E^2$  est grande, plus l'interaction entre les donneurs et les accepteurs d'électrons est intense; et plus l'étendue de la conjugaison de l'ensemble du système est grande.

Dans le présent composé, différents types d'interactions donneur-accepteur sont observés, les interactions sélectionnées sont données dans le tableau B1.7 (ANNEXE B1). Au sein de l'anion  $\text{SeO}_4^{2-}$ , les interactions les plus fortes sont observées entre les doublets libres d'oxygène  $n_{O4}$  et  $n_{O5}$  et de l'orbitale  $\sigma^*_{\text{Se1-O3}}$  avec des énergies de 15,72 et 20,06 Kcal / mol, respectivement. Dans les cations  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2^+$ , des interactions de transfert de charge  $n \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$  ont été observées ; les énergies des interactions hyperconjuguées  $n_{O} \rightarrow \pi^*_{\text{C-O}}$ ,  $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*_{\text{C-N}}$ ,  $n_{O} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C}}$  et  $n_{O} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-O}}$  varient entre 19,11 et 33,47 kcal / mol. En outre, différents types d'interactions hyperconjugatées  $\pi \rightarrow \pi^*$  renforcent la stabilité de tout le cation : ( $\pi_{\text{N-C}} \rightarrow \pi^*_{\text{O-C}}$  et  $\pi_{\text{O-C}} \rightarrow \pi^*_{\text{N-C}}$  avec des énergies de stabilisation comprises entre 2,69 et 6,49 Kcal / mol).

#### IV.6. Potentiel électrostatique moléculaire MEP

La surface du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) fournit une méthode visuelle pour comprendre la polarité relative des composés [44]. Le MEP a été principalement utilisé pour prédire les sites et la réactivité relative face aux attaques électrophiles et nucléophiles, et dans l'étude des interactions de liaison hydrogène [45-47]. La surface MEP est une illustration 3D de la distribution de charge dans une molécule où la zone riche en électrons et partiellement négative est représentée en rouge, la région bleue révèle la charge partiellement positive et déficiente en électrons, la région bleue claire montre une région légèrement déficiente en électrons, la région légèrement riche en électrons est indiquée par le jaune et la couleur verte montre la région neutre (potentiel nul) [48]. La surface du MEP, le potentiel électrostatique (ESP) et le contour du potentiel électrostatique du composé étudié, calculés avec la méthode UHF au niveau 6-311G (d, p) sont illustrés sur les Figures I.11- I.12. On voit que la région autour des atomes d'oxygène (liés à l'atome de sélénium) représente le potentiel le plus négatif. Les atomes d'hydrogène du groupe carboxyle et de la molécule d'eau portent le potentiel le plus positif. La densité électronique totale et le potentiel électrostatique du complexe sont compris entre  $\pm 5,8e \times 10^{-2}$  et  $\pm 3,56e \times 10^{-2}$ , respectivement.

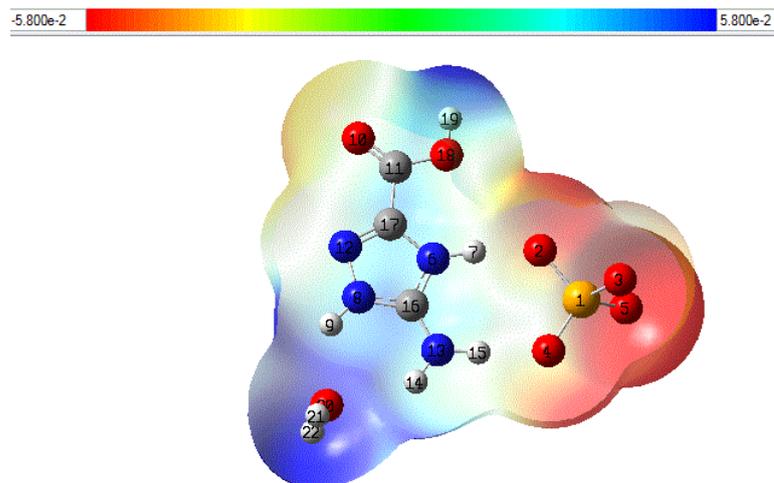


Figure I.10. La densité totale cartographiée avec la surface électrostatique potentielle du BACTSe

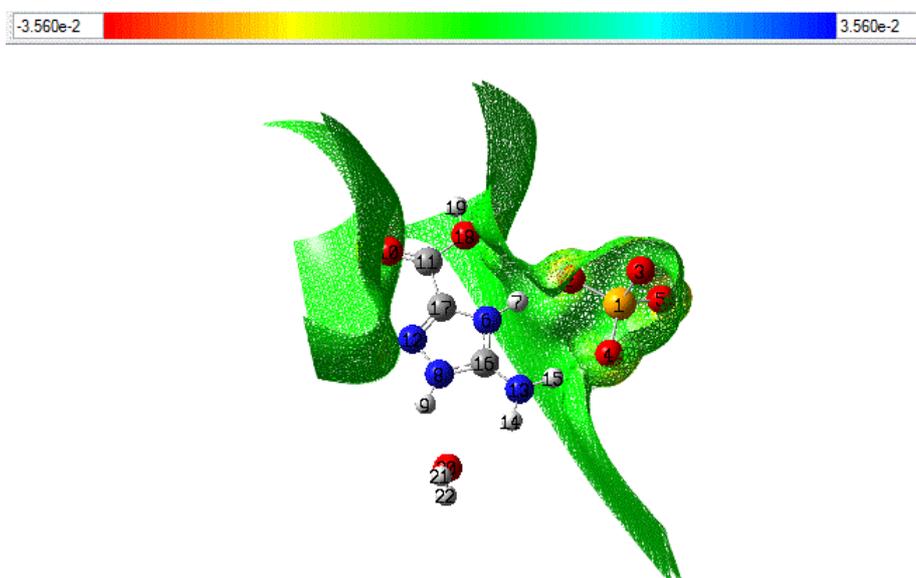


Figure I.11. La surface du potentiel électrostatique (ESP) du BACTSe

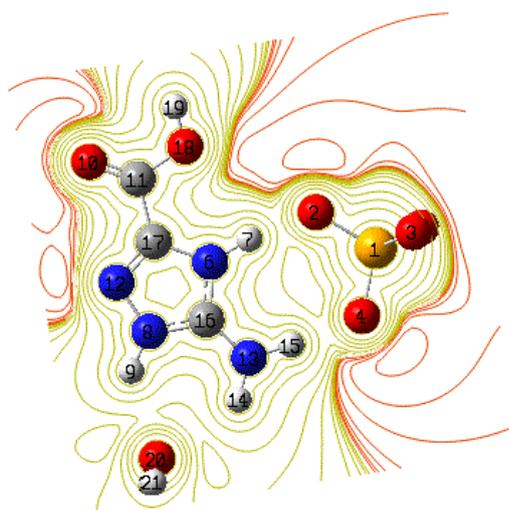


Figure I.12. La carte de contour du potentiel électrostatique du BACTSe

#### IV.7. Analyse des orbitales frontières (HOMO-LUMO)

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle important dans les propriétés électriques et optiques et dans les réactions chimiques [49,50]. L'énergie de la HOMO et de la LUMO est liée au caractère nucléophile et électrophile de sorte que le fort nucléophile a une faible énergie HOMO et que le fort électrophile a une haute énergie LUMO [49]. Le gap énergétique entre les orbitales frontières est associé à des propriétés telles que la réactivité moléculaire et la stabilité cinétique [51]. Afin d'évaluer le comportement énergétique du composé étudié, nous avons effectué les calculs par la méthode UHF / 6-311G (d, p). La HOMO et la LUMO sont présentés à la figure I.13. Les énergies des orbitales HOMO, LUMO sont respectivement de -10,93eV et 2,09eV. La LUMO est totalement localisé sur l'entité cationique, alors qu'une petite contribution de l'anion sélénate est observée dans la HOMO. L'écart d'énergie entre LUMO et HOMO est de 13,02 eV, ce qui implique une stabilité cinétique élevée et une faible réactivité chimique car il est énergiquement défavorable d'ajouter des électrons dans la LUMO ou d'extraire des électrons de la HOMO [52].

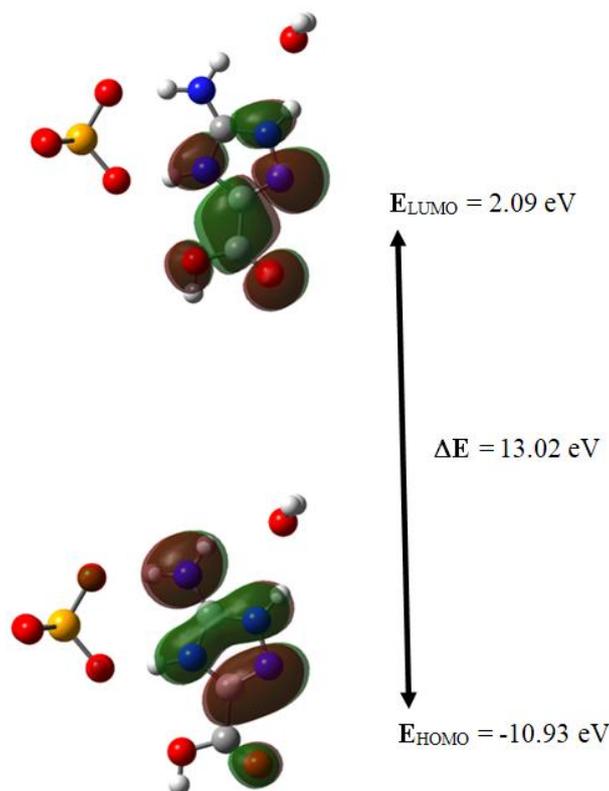


Figure I.13. Orbitales moléculaires frontières du BACTSe

#### IV.8. Spectre de densité des états

En plus des niveaux d'énergie HOMO-LUMO, dans la région frontière, les orbitales voisines peuvent montrer des niveaux d'énergie quasi-dégénérés [53,54]. Le spectre de densité d'états total est utilisé pour comprendre le comportement moléculaire en termes d'analyse de population de Mulliken. Le spectre de densité du BACTSe (Figure I.14) a été calculé et créé en combinant les informations orbitales moléculaires avec des courbes gaussiennes utilisant le programme Gauss sum 2.2 [55].

Le spectre DOS donne la représentation imagée de MO (Orbitale Moléculaire) compositions et leurs contributions à la liaison chimique à travers les charges positives et négatives. En général, la valeur positive du DOS indique une interaction liante, la valeur négative signifie qu'il existe une interaction anti-liante et la valeur zéro, une interaction non liante [56]. Dans la présente étude, une valeur négative indique une interaction anti-liante entre les molécules.

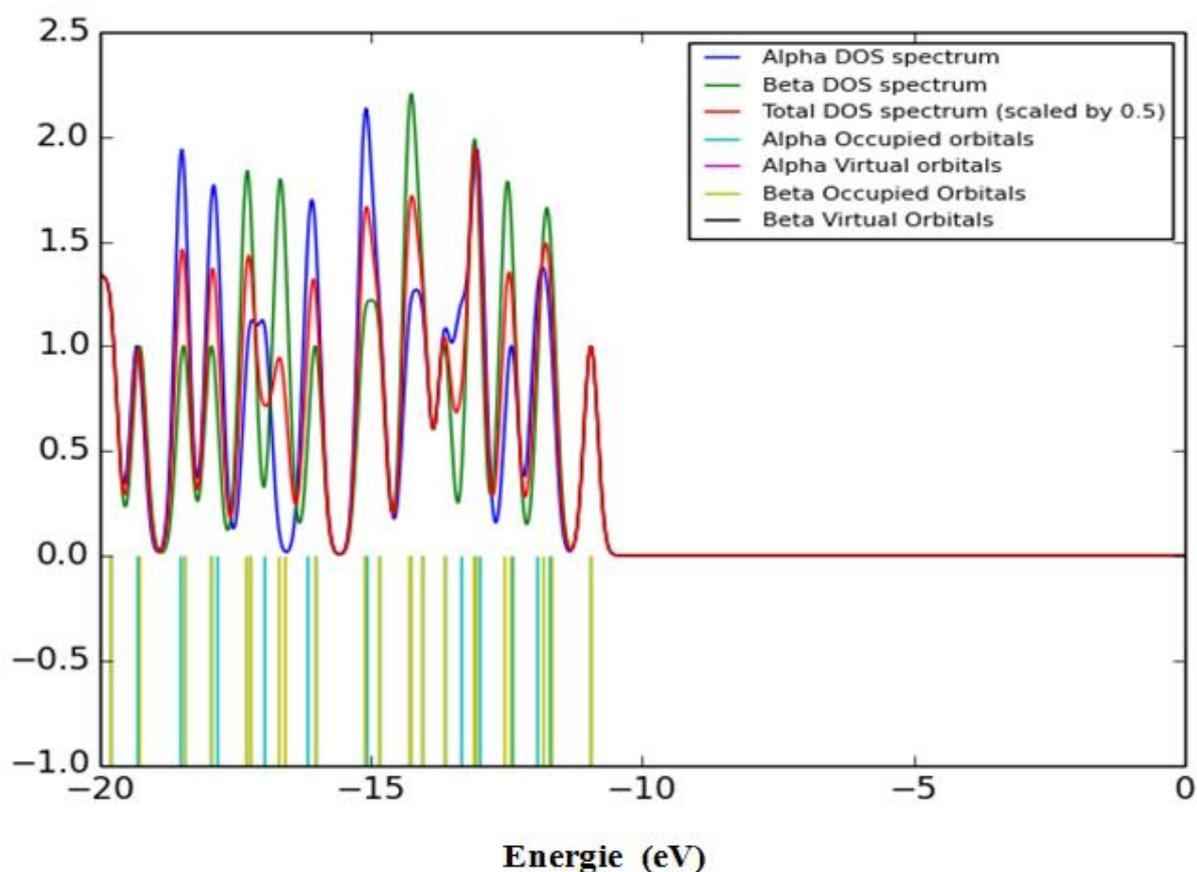


Figure I.14. Spectre DOS de BACTSe

## V. Spectroscopie IR et Raman

Les spectres FT-IR et FT-Raman enregistrés du BACTSe sont représentés sur les figures I.15 et I.16, respectivement. Les nombres d'ondes observés FT-IR et FT-Raman, les nombres d'onde calculés, les intensités relatives des pics calculés et les attributions des vibrations fondamentales sont présentées dans le tableau B1.8 (ANNEXE B1). Les bandes observées proviennent des vibrations internes du cation 5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium, de l'anion sélénate, de la molécule d'eau, les vibrations des liaisons hydrogène de types N-H...O, O-H...O et O-H...N et également des vibrations du réseau. Les attributions des bandes vibratoires ont été effectuées à l'aide du programme de visualisation moléculaire GaussView [57] et de données bibliographiques.

### V.1. Vibrations de l'anion $\text{SeO}_4^{2-}$

Dans la symétrie du groupe  $T_d$ , l'analyse vibratoire d'un anion  $\text{SeO}_4^{2-}$  isolé conduit à quatre modes normaux fondamentaux: le mode non dégénéré  $\nu_1(A_1)$ , le mode doublement dégénéré  $\nu_2(E)$  et le triplement dégénéré  $\nu_3(F_2)$  et  $\nu_4(F_2)$  avec nombre d'onde moyen de 835, 345, 873 et 413  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement.  $\nu_2$  et  $\nu_4$  impliquent les modes de déformation symétrique et asymétrique des liaisons O-Se-O, tandis que  $\nu_1$  et  $\nu_3$  impliquent principalement des modes d'élongation symétrique et asymétrique de Se-O. Sous l'effet de son interaction avec son environnement cristallin, l'ion sélénate peut perdre sa symétrie et la dégénérescence de ses modes vibratoires devrait alors être déplacée [16,18, 58,59].

Dans le composé étudié, la bande moyenne due au mode d'élongation asymétrique des liaisons Se-O ( $\nu_3(\text{SeO}_4)$ ) est observée à 894  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge ; son équivalente se manifeste par une bande faible à 861  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman (Figures I.15, I.16). La bande d'épaule ainsi que la bande faible observée dans les spectres IR et Raman à 436 et 413  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, sont affectées aux vibrations de flexion asymétriques  $\nu_4(\text{SeO}_4)$ . La bande faible observée dans le spectre Raman à 372  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de flexion symétriques  $\nu_2(\text{SeO}_4)$ .

### V.2. Vibrations de la molécule d'eau

Dans le composé étudié, la molécule d'eau participe à trois liaisons hydrogène différentes (Tableau I.2); par conséquent, la position des bandes infrarouges des molécules d'eau est décalée par rapport à celle de la molécule isolée [18]. En outre, les bandes qui

peuvent résulté des vibrations d'élongation de la molécule d'eau dans cette structure se situent dans la région dans laquelle se produisent les bandes d'élongation du type  $\text{NH}_2$ . Donc, dans ce cas il est impossible d'extraire les bandes appropriées dans le spectre infrarouge. Leurs homologues dans le spectre Raman ne sont pas observés en raison de la réponse insuffisante du détecteur au-dessus de  $3300 \text{ cm}^{-1}$  [59]. Dans les spectres IR et Raman calculés, les bandes associées à  $\nu_{\text{asy}}(\text{H}_2\text{O})$  et  $\nu_{\text{sy}}(\text{H}_2\text{O})$  sont observées à  $3774$  et  $3692 \text{ cm}^{-1}$  (Tableau B1.8: ANNEXE B1). Toutefois, la présence de la molécule d'eau se manifeste par la bande forte observée dans le spectre infrarouge à  $1559 \text{ cm}^{-1}$  (vibration de flexion dans le plan  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ) et des bandes moyennes à fortes situées à  $623$  et  $460 \text{ cm}^{-1}$  (vibration de flexion hors du plan  $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ ) [59].

### ***V.3. Vibrations du cation ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$ )<sup>+</sup>***

#### ***V.3.1. Vibration du groupe amino ( $-\text{NH}_2$ )***

Les bandes associées aux modes d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{asy}}(\text{NH}_2)$ ) et symétrique ( $\nu_{\text{sy}}(\text{NH}_2)$ ) du groupe amino sont observés dans le spectre IR sous forme de deux bandes très faibles à environ  $3409$  et  $3303 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Le mode symétrique de flexion dans le plan ( $\delta_{\text{sy}}(\text{NH}_2)$ ) est identifié par une bande forte située à  $1625 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR et une bande très faible située à  $1636$  dans le spectre Raman. Les bandes fortes et moyennes observées à  $1047$  et  $1073 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres infrarouge et Raman, respectivement, peut être affecté au mode asymétrique de flexion dans le plan ( $\delta_{\text{asy}}(\text{NH}_2)$ ). La forte bande à  $688 \text{ cm}^{-1}$  en IR et la faible bande à  $733 \text{ cm}^{-1}$  du spectre Raman sont affectés aux modes hors du plan [18, 59, 60,61].

#### ***V.3.2. Vibration du cycle (1H-1.2.4 triazole-4-ium)***

Les pics IR très faibles et moyens à  $3400$  et  $2980 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation N-H. Les bandes à  $1418$  et  $1247 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR et  $1236 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre Raman sont attribuées au mode de flexion en plan N-H. Les bandes à  $924$  et  $688 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR et à  $912 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre Raman sont attribuées au mode de flexion N-H hors plan [64]. La bande observée en tant que bande moyenne située à  $1418 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR est attribuée au mode de flexion en plan de la liaison C-C [65]. Les bandes dans le spectre infrarouge et Raman, observées à  $819$  et  $818 \text{ cm}^{-1}$  en tant que bandes moyennes, sont attribuées au mode de flexion C-C hors plan [58, 59,62].

### V.3.3. Vibration du groupe carboxyle (-COOH)

La bande faible à  $3163\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR du présent composé représente la vibration d'élongation symétrique O-H. La bande d'absorption résultant de la vibration d'élongation C=O est observée aux nombres d'ondes  $1684\text{ cm}^{-1}$  en IR et  $1689\text{ cm}^{-1}$  en Raman. La bande résultant de la flexion en plan O-H apparaît à  $1356\text{ cm}^{-1}$  en IR et à  $1350\text{ cm}^{-1}$  en Raman. La bande correspondant à la flexion O-H hors plan est représentée par une bande forte à  $777\text{ cm}^{-1}$  en IR. Les vibrations restantes du groupe carboxylique à savoir les vibrations de flexion du groupe C=O et les vibrations d'élongation et de flexion du groupe C-O sont présentées dans le tableau B1.8 (ANNEXE B1) élongation [63, 62-65].

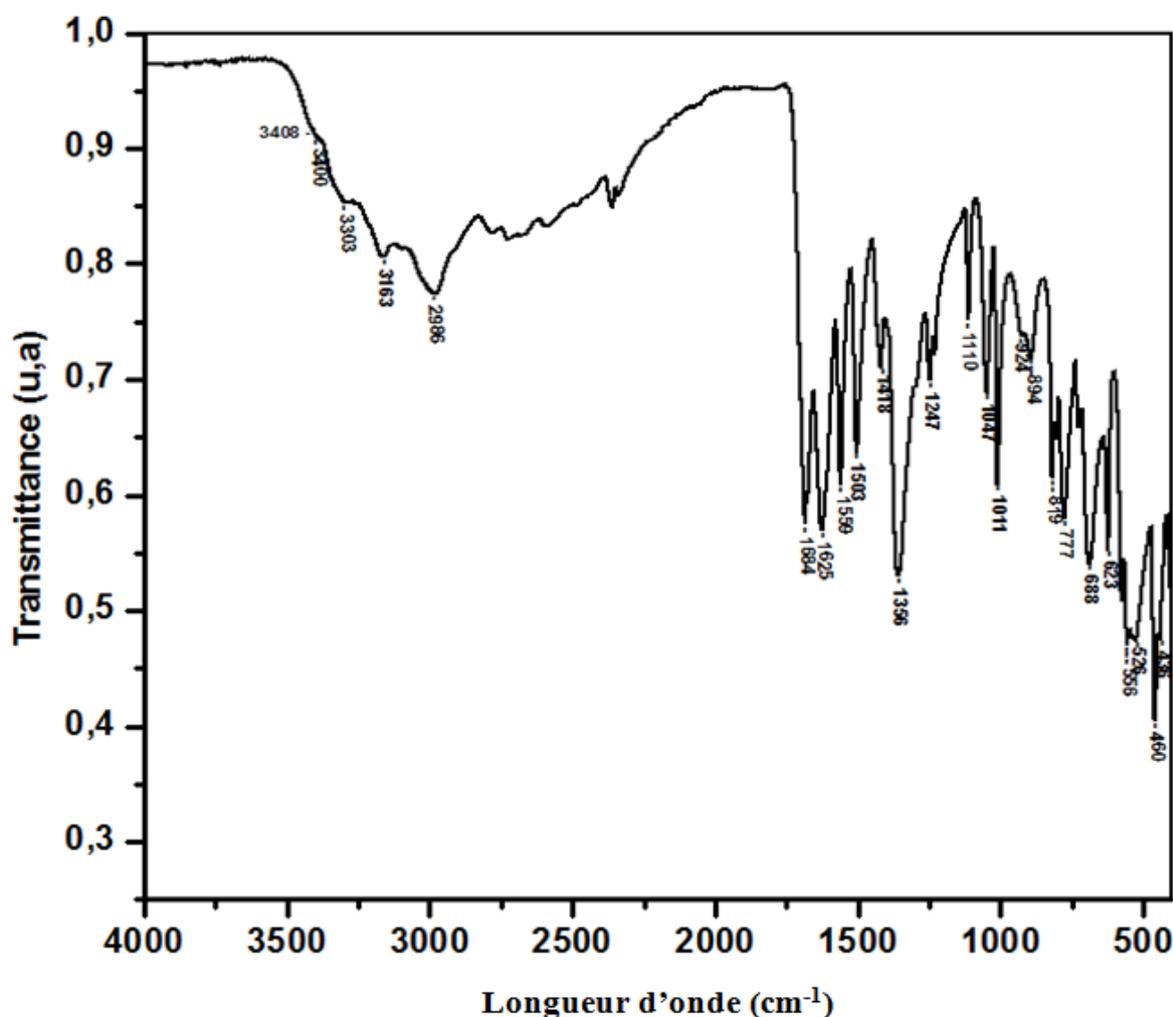


Figure I.15. Spectre FT-IR du BACTSe

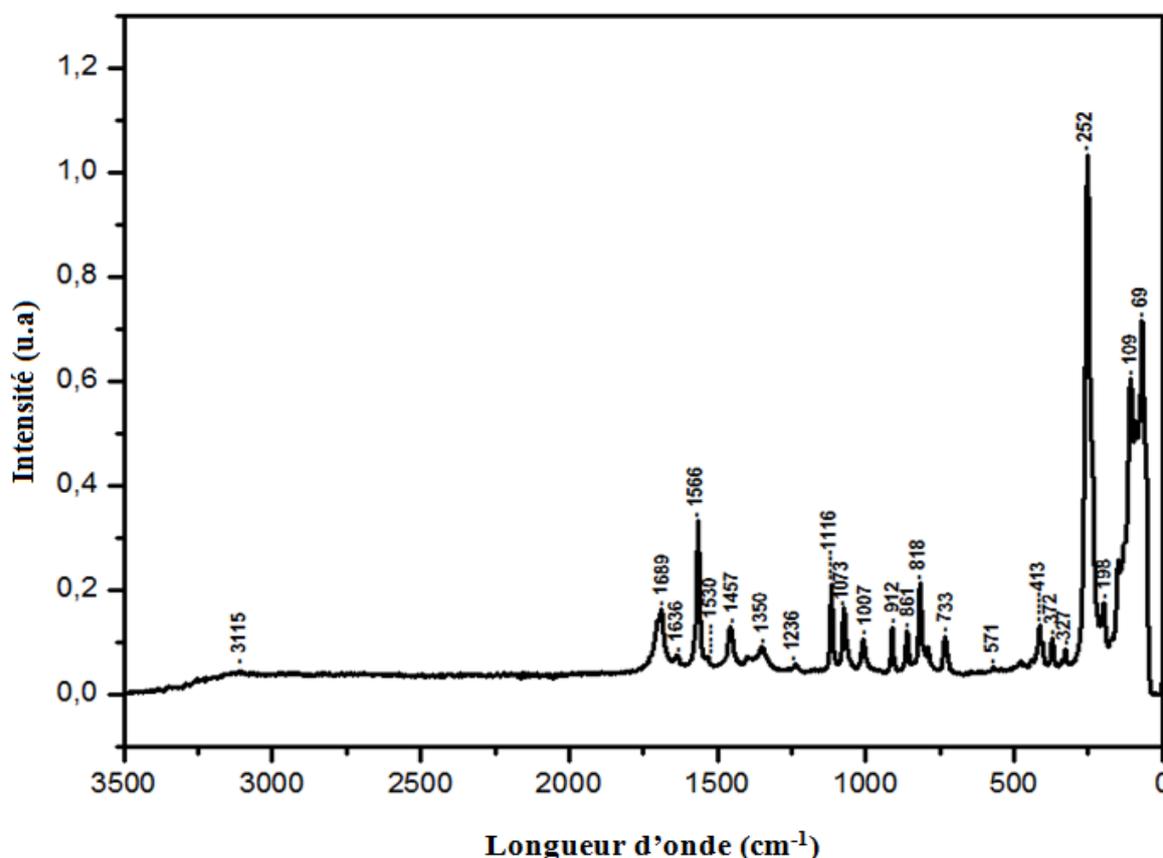


Figure I.16. Spectre FT-Raman du BACTSe

## VI. Conclusion

Le présent chapitre est consacré au nouveau composé bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium) selenate dihydrate. L'étude par diffraction des rayons X, réalisée sur monocristal développé par évaporation lente, a montré la similitude de la structure actuelle avec celle obtenue avec l'anion sulfate. Les spectres IR et Raman du BACTSe ont été enregistrés et les bandes dérivées des vibrations internes du cation 5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4-triazol-4-ium, l'anion sélénate et la molécule d'eau ont été attribuées sur la base des calculs ab initio UHF/6-311G (d, p) ainsi que par comparaison avec les études rapportées précédemment sur des composés similaires. En outre, les calculs ont révélé la nature ionique de ce complexe ainsi que sa grande stabilité cinétique et sa faible réactivité chimique, comme le montrent respectivement le moment dipolaire et le gap énergétique HOMO-LUMO élevés. La partie réactive de la molécule synthétisée est établie par le potentiel électrostatique moléculaire. Le spectre de densité totale indique la présence d'une interaction anti-liante entre les molécules.

## Références

- [1] T. Hirota, K. Sasaki, H. Yamamoto, T. Nakayama, *J. Heterocycl. Chem.* 28 (1991)257-261.
- [2] K. P. Bhargava, M. Tandon, T. N. Bhalla, J. P. Barthwal, *Indian J. Chem. (Sect.B20)* (1981) 1017-1018.
- [3] W. Li, Q. Wu, Y. Ye, M. Luo, L. Hu, Y. Gu, F. Niu, J. Hu, *Spectrochim. Acta (PartA60)* (2004) 2343-2354.
- [4] U. Beckmann, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* 245 (2003) 17-29.
- [5] T. Fujigaya, J. J. Dong-Lin, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14690-14691.
- [6] I. Matulkov\_a, I. Nemeč, K. Teubner, P. Nemeč, Z. Micka, *J. Mol. Struct.* 873 (2008) 4660.
- [7] J. Baran, T. Lis, *Acta Crystallogr. (Sect. C42)* (1986) 270-272.
- [8] J. Baran, A. J. Barnes, M. K. Marchewka, A. Pietraszko, H. Ratajczak, *J. Mol. Struct.*416 (1997) 33-42.
- [9] D. Havlicek, J. Plocek, I. Nemeč, R. Gyepes, Z. Micka, *J. Solid State Chem.* 150(2000) 305-315.
- [10] J. Przeslawski, R. Lingard, Z. Czapla, *Ferroelectr. Lett.* 20 (1996) 131-135.
- [11] I. Nemeč, Z. Micka, *J. Mol. Struct.* 563-564 (2001) 289-294.
- [12] J. Lorenc, I. Bryndal, M. Marchewka, E. Kucharska, T. Lis, J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 863-872.
- [13] G. Mugesh, W.W. du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.* 101 (2001) 2125-2179.
- [14] C. Ben hassen, M. Boujelbene, M. Bahri, N. Zouari, T. Mhiri, *J. Mol. Struct.* 1074(2014) 602-608.
- [15] W. Maalej, A. Ben Rached, T. Mhiri, A. Daoud, N. Zouari, Z. Elaoud, *J. Phys.Chem. Solid.* 96-97 (2016) 92-99.
- [16] Y. Kessentini, A. Ben Ahmed, Z. Elaoud, S.S. Aljuaid, T. Mhiri, *Spectrochim. Acta (Part A 98)* (2012) 222-228.
- [17] S. Thirunarayanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, Y. Atalay, *J. Mol. Struct.* 1107 (2016) 220-230.
- [18] C. Ben Hassen, M. Boujelbene, T. Mhiri, *J. Mol. Struct.* 1079 (2015) 147-154.
- [19] S. Thirunarayanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, *J. Mol. Struct.* 1134(2017) 6-16.
- [20] V. Arjunan, S. Thirunarayanan, M.K. Marchewka, S. Mohan, *J. Mol. Struct.* 1145(2017) 211-221.
- [21] D. J. Hassett, G. J. McCarthy, P. Kumarathan, D. Pflughoeft - Hassett, *Mater. Res. Bull.* 25 (1990) 1347-1354.
- [22] G. M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA), (2002).
- [23] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849-854.
- [24] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 38 (2005) 381-388.
- [25] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. (Sect. A64)* (2008) 112-122.
- [26] C. Ben hassen, M. Boujelbene, M. Bahri, N. Zouari, T. Mhiri, *J. Mol. Struct.* 1074 (2014) 602-608.

- [27] S. Thirunarayanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, Y. Atalay, *J. Mol. Struct.* 1107 (2016) 220-230.
- [28] S. Thirunarayanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 6-16.
- [29] H. F. Erfany, H. Fuess, D. Gregson, *Acta Crystallogr. (Sect. C43)* (1987) 395-397.
- [30] [http://francais.softpicks/download/RPluto\\_fr-322752.htm](http://francais.softpicks/download/RPluto_fr-322752.htm)
- [31] A. Ouakkaf, F. Berrah, S. Bouacida, T. Roisnel, *Acta Crystallogr. (Sect. E67)* (2011) 01171-01172.
- [32] J. A. Fernandes, B. Liu, J. P. C. Tome, L. Cunha-Silva, P. F. A. Almeida, *Acta Crystallogr. (Sect. E 67)* (2011) 02073-02074.
- [33] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, (2004).
- [34] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 214-218.
- [35] L. Piela, *Ideas of Quantum Chemistry*, first Ed: Elsevier, (2007).
- [36] M. K. Marchewka, M. Drozd, *Spectrochim. Acta (Part A99)* (2012) 223-233.
- [37] N. Kanagathara, M. K. Marchewka, M. Drozd, N.G. Renganathan, S. Gunasekaran, G. Anbalagan, *Spectrochim. Acta (Part A112)* (2013) 343-350.
- [38] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, (1996).
- [39] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView 5.0.8, Inc., (2008).
- [40] I. Sidir, Y. G. Sidir, M. Kumalar, E. Tasal, *J. Mol. Struct.* 964 (2010) 134-151.
- [41] K. Jug, Z. B. Maksic, Ed : Z. B. Maksic, *Theoretical Model of Chemical Bonding*, Springer, Berlin, Part 3, (1991) 29-233.
- [42] S. Fliszar. *Charge Distributions and Chemical Effects*, Springer-Verlag, New York, (1983).
- [43] M. Snehaltha, C. Ravikumar, I. H. Joe, N. Sekar, V. S. Jayakumar, *Spectrochim. Acta (Part A72)* (2009) 654-662.
- [44] J. M. Seminario, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, 4(1996)3-838.
- [45] E. Scrocco, J. Tomasi, *Adv. Quant. Chem.* 11 (1978) 115-193.
- [46] F. J. Luque, J. M. Lopez, M. Orozco, *Theor. Chem. Acc.* 103 (2000) 343-345.

- [47] N. Okulik, A. H. Jubert, *Int. Elect, J. Mol. Des* 4 (2005) 17-30.
- [48] P. Politzer, J. S. Murray, *Theor. Chem. Acc.* 108 (2002) 134-142.
- [49] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons, New York, (1976)5-27.
- [50] T. Karakurtm, M. Dincer, A. Cetin, M. Sekera, *Spectrochim. Acta (Part A 77)* (2010)189.
- [51] L. X. Hong, L. X. Ru, Z. X. Zhou, *Comput. Theor. Chem.* 969 (2011) 27-34.
- [52] R. M. Yosadara, *J. Phys. Chem. A106* (2002) 11283-11308.
- [53] R. Hoffmann. *Solids and Surfaces: a Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers, New York, (1988).
- [54] J. G. Malecki, *Polyhedron* 29 (2010) 1973-1979.
- [55] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* 29 (2008)839-845.
- [56] M. Chen, U.V. Waghmare, C.M. Friend, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* 109 (1998)6854.
- [57] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView 5.0.8, Inc., (2008).
- [58] M. Daszkiewicz, M. K. Marchewka, *Vib. Spectrosc.* 57 (2011) 326-333.
- [59] M. K. Marchewka, J. Janczak, S. Debrus, J. Barana, H. Ratajczak, *Solid State Sci.* 5 (2003) 643-652.
- [60] B. B. Koleva, T. Kolev, T. Tsanev, S. Kotov, H. M. Figge, R. W. Seidel, W. S. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 881 (2008) 146-155.
- [61] V. Sangeetha, M. Govindarajan, N. Kanagathara, M. K. Marchewka, S. Gunasekaran, G. Anbalagan, *J. Spectrochim. Acta (Part A118)* (2014)1025-1037.
- [64] V. Arjunan, M. Kalaivani, M. K. Marchewka, S. Mohan, *Spectrochim. Acta (Part A 107)* (2013) 90-101.
- [63] A. Direm, A. Altomare, A. Moliterni, N. Benali-Cherif, *Acta Crystallogr. (Sect. B71)* (2015) 427-436.
- [64] M. K. Marchewka, A. Pietraszko, *J. Phys. Chem. Solid.* 64 (2003) 2169-2181.
- [65] M. Ilczyszyn, D. Godzisz, M.M. Ilczyszyn, *Spectrochim. Acta (Part A59)* (2003) 1815-1828.

# CHAPITRE II

**P-phenylenediammonium dinitrate**

**Et**

**P-phenylenediammonium di (trichloroacetate)**

**1.5hydrate**

## **I. Introduction**

Ces dernières années, un nombre important de matériaux hybrides organiques-inorganiques a été préparé et caractérisé. Bien que de nombreux types de molécules organiques différentes aient été utilisés comme modèles, les amines et les diamines ont été reconnues comme des éléments de base très importants dans la synthèse de matériaux hybrides [1]. La para-phénylènediamine (PPD) est un réactif populaire en chimie organique et en chimie de coordination; avec deux groupes polaires cationiques connectés en position para du cycle benzénique, la PPD pourrait former de fortes liaisons hydrogène et / ou des interactions électrostatiques avec des entités anioniques [2].

Une littérature abondante est consacrée aux structures cristallines et aux propriétés des matériaux hybrides organiques et organiques-inorganiques à base de la PPD ou de ses dérivés [3-8]. Récemment, *G. Xing et al.* ont signalé un nouveau sel organique poreux cristallin, à conductivité protonique élevée, formé par interaction entre la PPD et des acides organiques [9]. La p-phénylènediamine et ses isomères ortho et méta ont été utilisés par *A. G. Guillen et al.* Pour synthétiser une nouvelle famille de matériaux en couches hybrides organiques-inorganiques; cette étude a montré que les trois isomères de la phénylènediamine agissent en tant qu'agents dirigeant de la structure [1]. *R. Fezai et al.* ont étudié les propriétés électriques et l'activité antioxydante du sel hexahydraté de tri (p-phénylendiammonium) cyclohexaphosphate [10].

La préparation, la caractérisation et la thermolyse des sels du dinitrate de phénylènediammonium ont été rapportées par *Kapoor et al.* [11]; cependant, une recherche dans la base de données structurelle de Cambridge (CSD [12]) a révélée qu'il n'y avait pas de structure associée au dinitrate du p-phénylènediammonium. Les seules structures cristallines rapportées concernaient le dinitrate d'o-phénylènediammonium [11], le dinitrate de m-phénylènediammonium et sa forme hydratée [11, 13].

Dans ce chapitre, nous avons étudié la synthèse et la caractérisation structurale par DRX sur monocristal de deux nouveaux composés hybrides obtenus à partir de la même entité cationique c-à-d la p-phénylènediammonium et de deux acides minéraux différents à savoir l'acide nitrique et l'acide trichloroacétique.

- ✓ La réaction entre la p-phénylènediamine et l'acide nitrique, a donné le composé *p-phenylenediammonium dinitrate* de formule  $(C_6H_5N)^+$ ,  $2(NO_3)^-$  noté **(I)**.

- ✓ La réaction entre la p-phénylènediamine et l'acide trichloriacétique a donné le composé *p-phenylenediammonium di (trichloroacetate) 1.5 hydrate*  $(C_6H_{10}N_2)^{2+}$ ,  $2(C_2Cl_3O_2)^-$ , 1.5  $(H_2O)$  noté **(II)**.

Ce chapitre traite également l'analyse de la surface de Hirshfeld des contacts interatomiques, l'analyse spectrale infrarouge et Raman et l'analyse thermique des deux composés.

## II. Synthèse

Le composé (**I**) a été obtenu par addition goutte à goutte de l'acide nitrique à une solution aqueuse de la *p*-phénylèndiamine. La solution résultante a été agitée pendant quelques minutes puis laissée s'évaporer lentement à la température ambiante. Après plusieurs jours, des monocristaux transparents incolores de (**I**) ont été recueillis et séchés à l'air. Un processus similaire a été utilisé pour obtenir des monocristaux du composé (**II**), en mélangeant de la PPD avec de l'acide trichloroacétique (Schéma II.1).

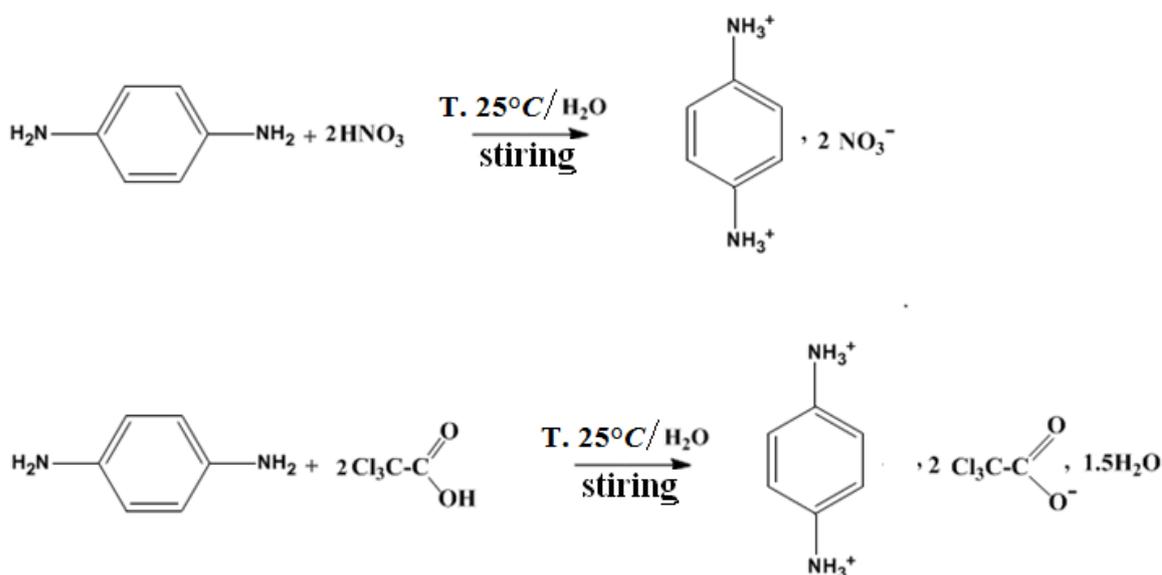


Schéma II.1. Synthèse des sels (**I**) et (**II**)

## III. Etude cristallographique

### III.1. Enregistrement des intensités de diffraction des rayons X

Les données de l'enregistrement DRX ont été recueillies avec le même diffractomètre et dans les mêmes conditions que la structure du chapitre précédent sauf pour le domaine angulaire en  $\theta$  qui a été de 1.1-26.37 et 3.13-38.22° pour les composés (**I**) et (**II**), respectivement.

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

La résolution et l'affinement des deux structures (**I**) et (**II**) ont été effectués suivant la même procédure adoptée pour la structure du composé *BACTSe* (Chapitre I). Mais comme

ces deux structures présentent du désordre (quatre atomes de carbone du cycle aromatique dans **(I)** et une molécule d'eau dans **(II)**) l'occupation des différents sites désordonnés a été fixée à 0,5. Les détails de l'affinement et les données cristallographiques des deux structures sont répertoriés dans le tableau II.1. Aussi, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique et les propriétés géométriques obtenus à l'issue de l'affinement sont consignés dans les tableaux (1, 2, 3,4 et 5) (ANNEXE B2 et B3).

**Tableau II.1.** Données cristallographiques et paramètres de l'affinement des sels de PPD (I) et (II).

| <b>Données cristallographiques</b>                      |                               |   |
|---|-------------------------------|---|
|   | <b>Composé (I)</b>            | <b>Composé (II)</b>                             |
| Formule chimique  | $(C_3 H_5 N)^{2+}, 2(NO_3)^-$ | $(C_6 H_{10} N_2), 2(C_2 Cl_3 O_2), 1.5 (H_2O)$ |
| Formula de poids  | 234                           | 461.92  |
| Système cristallin                                      | Orthorhombique                | Monoclinic                                      |
| Paramètres de maille                                    | 0.03x0.02x0.01                | 0.03x 0.02x0.01                                 |
| Forme et couleur  | colorless                     | colorless                                       |
| Groupe d'espace   | Pbcm                          | P <sub>1</sub> 21/a <sub>1</sub>                |
| a/Å   | 5.0288(12)                    | 11.432(5)                                       |
| b/Å   | 10.637(2)                     | 13.014(5)                                       |
| c/Å   | 37.162(8)                     | 12.857(5)                                       |
| α/°   | 90                            | 90  |
| β/°   | 90                            | 104.805(5)                                      |
| γ/°   | 90                            | 90  |
| Volume/Å <sup>3</sup>                                   | 1988.0(7)                     | 1849.3(13)                                      |
| Z   | 8                             | 4   |
| ρ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )                  | 1.565                         | 1.659   |
| μ (mm <sup>-1</sup> )                                   | 0.14                          | 0.954   |
| F(000)  | 976                           | 932   |
| <b>Conditions d'enregistrement</b>                      |                               |   |
| R(int)  | 0.0553                        | 0.0335  |
| θ   | 1.1-26.37                     | 3.13-38.22                                      |
| Réflexions mesurées                                     | 18713                         | 33669   |
| Reflections independents                                | 2031                          | 10083   |
| Reflections with I > 2σ(I)                              | 1539                          | 5091  |
| <b>Affinement</b>                                       |                               |   |
| Nombre de Paramètres affinés                            | 183                           | 231   |
| Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> (e <sup>-3</sup> ) | 0.362/-0.332                  | 0.648/-0.517                                    |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                       | 1.171                         | 1.004   |
| R [F <sup>2</sup> >2σ(F <sup>2</sup> )]                 | 0.0709                        | 0.0473  |
| wR(F <sup>2</sup> )                                     | 0.2027                        | 0.1325  |

### III.3. Propriétés structurale des composés (I) et (II)

L'étude comparative effectuée entre les composés : *p*-phenylenediammonium dinitrate et *p*-phenylenediammonium di (trichloroacetate) 1.5 hydrate fait ressortir que les deux composés cristallisent dans des groupes d'espace différents (Tableau II.1).

#### III.3.1. Unités asymétriques

L'unité asymétrique de la structure du composé (I) est constituée de deux demi-cations de *p*-phénylènediamonium ( $H_2PPD^{2+}$ ), l'un situé près du centre d'inversion (cation A) et l'autre proche du miroir (cation B), en plus de deux anions nitrates symétriquement indépendants en positions générales (Figure II.1. (a)). La jonction entre ces entités est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires moyennes et faibles. Pour le composés (II), l'unité asymétrique est constituée de deux moitiés de cations ( $H_2PPD^{2+}$ ) centrosymétriques, deux anions trichloroacétate et d'une molécule et un demi d'eau en position générale (Figure II.1. (b)).

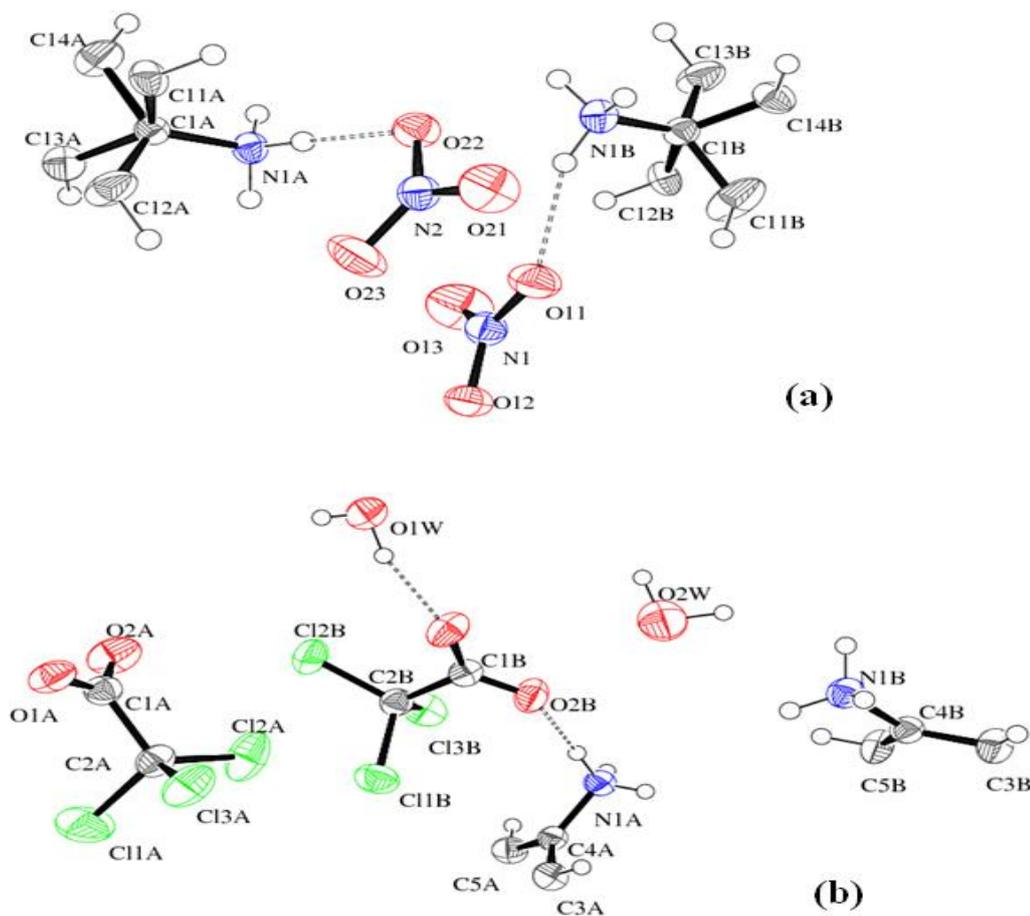


Figure II.1. Vue ORTEP des unités asymétriques des composés (I) (a) et (II) (b) avec schéma de numérotation atomique.

### III.3.2. Protonation

Dans les deux composés, le cation possède deux sites principaux accessibles à la protonation en milieu acide qui sont les deux atomes d'azote (Figure II.2).

Dans la structure *p*-phénylènediamine et son dihydrate, *Czapiket al.* [14] ont rapporté que les angles de liaison endocycliques sur les atomes de carbone liés aux atomes d'azote sont significativement plus petites que  $120^\circ$  ( $117.57(10)^\circ$ - $118.17(11)^\circ$ ) ce qui est compatible avec le caractère électro-attracteur du groupe amino et les longueurs de liaison C-N sont dans la gamme de  $1.4065(13)$ - $1.4182(14)$  Å (Tableau II.2).

Dans les composées (I) et (II), les angles et distances apparentés sont visiblement plus grands (Tableaux B2.3, B2.4, B3.3 et B3.4 : ANNEXE B2 et B3) et (Tableaux B4.1 et B4.2 : ANNEXE B4) ce qui reflète la protonation des deux groupes amino liés au cycle aromatique. Cela a été également observé avec d'autres sels de transfert de protons à base de PPD (Tableau II.2) [14-17].

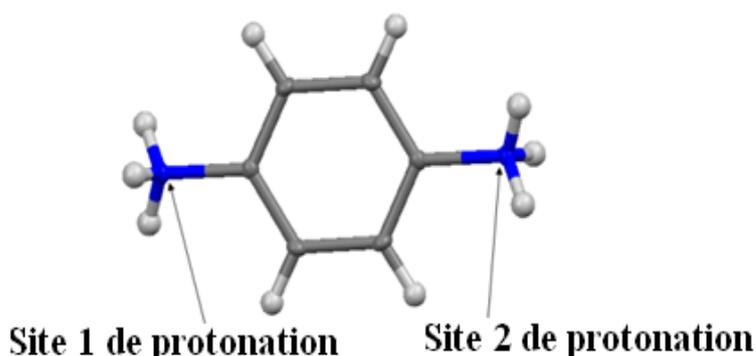


Figure II.2. Les deux sites de protonation du cation *para*-phénylènediamine

Tableau II.2. Angles de liaison endocycliques et longueurs de liaison C-N dans la *p*-phénylènediamine et dans certains de ses sels de transfert de proton.

| Composée   | Angle de liaison endocyclique ( $^\circ$ ) | Longueur de liaison C-N (Å) |
|--|--|-----------------------------|
| P-Phénylènediamine [14]  | 117.57(10)-118.04(10)                      | 1.4065(13)-1.4151(14)       |
| P-Phénylènediaminedehydrate [14]                                       | 118.17(11)                                 | 1.4182(14)                  |
| Tri( <i>p</i> -phénylènediammonium) cyclohexaphosphatehexahydrate [10] | 121.1(3)-121.2(3)                          | 1.455(4)-1.463(4)           |
| P-Phénylènediammoniumdiperchlorate [16]                                | 119.0(7)-124.9(6)                          | 1.440(10)-1.478(11)         |
| P- Phénylènediammoniumbis(trifluoroacetate) [17]                       | 122.1(3)                                   | 1.472(4)                    |

|                                     |                   |                   |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|
| P- Phenylenediammonium Sulfate [17] | 123.8(2)-123.9(2) | 1.458(3)-1.461(3) |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|

**Tableau II.3.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) et angles (°) pour les composés (I) et (II).

|              | Longueur de liaison |            | Longueur d'angle |            |
|--------------|---------------------|------------|------------------|------------|
| Composé (I)  | N1A-C1A             | 1.461(3)   | C12A-C1A-C14A    | 121.1(4)   |
|              |                     |            | C13A-C1A-C11A    | 121.4(4)   |
|              | N1B-C1B             | 1.462(3)   | C11B-C1B-C13B    | 121.4(4)   |
|              |                     |            | C14B-C1B-C12B    | 121.4(4)   |
| Composé (II) | N1A-C4A             | 1.4661(18) | C5A-C4A-C3A      | 121.90(13) |
|              | N1B-C4B             | 1.4608(18) | C3B-C4B-C5B      | 121.26(13) |

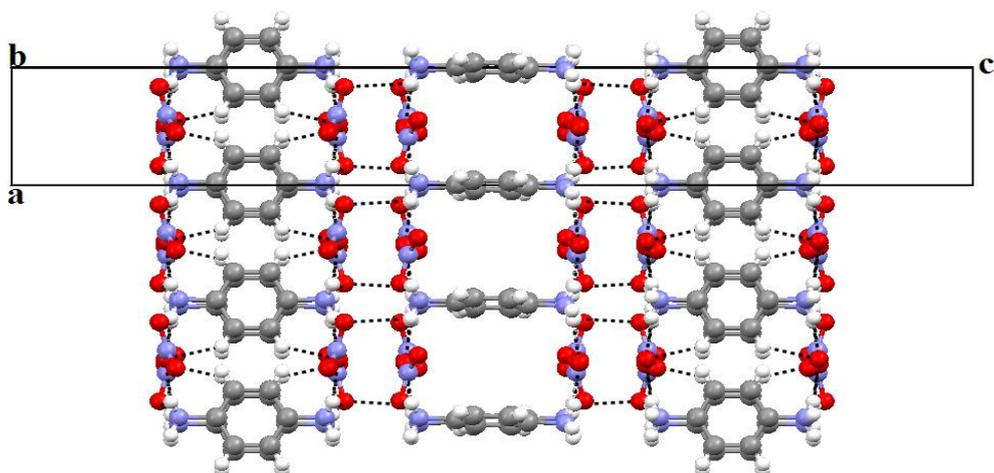
### III.3.3. Description des structures (I) et (II)

L'empilement cristallin de la structure (I) est formé par des couches formées à partir de chaînes cationiques emprisonnant entre elles des anions.

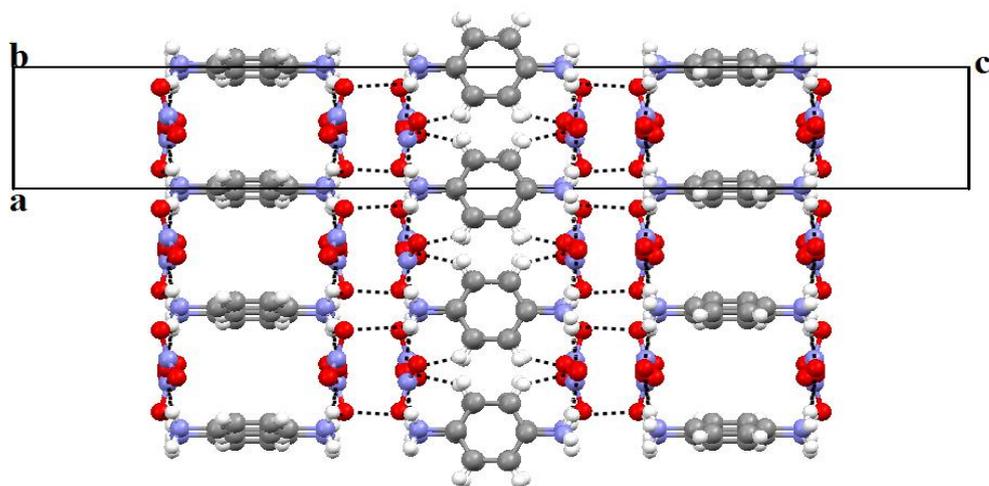
Les quatre atomes de carbone (C11, C12, C13 et C14) des cycles aromatiques (A et B) du composé (I) sont désordonnés sur deux positions (les configurations (1 et 2) position 1, et les configurations (3 et 4) position 2) avec une demi-occupation. Par conséquent, quatre configurations relatives des cycles aromatiques sont observées et réparties de manière aléatoire dans la structure cristalline de (I), comme indiqué par les projections dans le plan (101) (Figure II.3).

Le réseau tridimensionnel de cette structure peut être décrit comme une succession le long de l'axe *c* de blocs tridimensionnels formés par des chaînes cationiques infinies  $H_2PPD_2^+$  empilées parallèlement et maintenues ensemble par des anions  $NO_3^-$ , générant des canaux assez importants de diamètres supérieurs à 5Å. Les canaux de deux blocs successifs sont parallèles dans les cas des configurations 3 et 4 et perpendiculaires dans le cas des configurations 1 et 2 (Figure II.3).

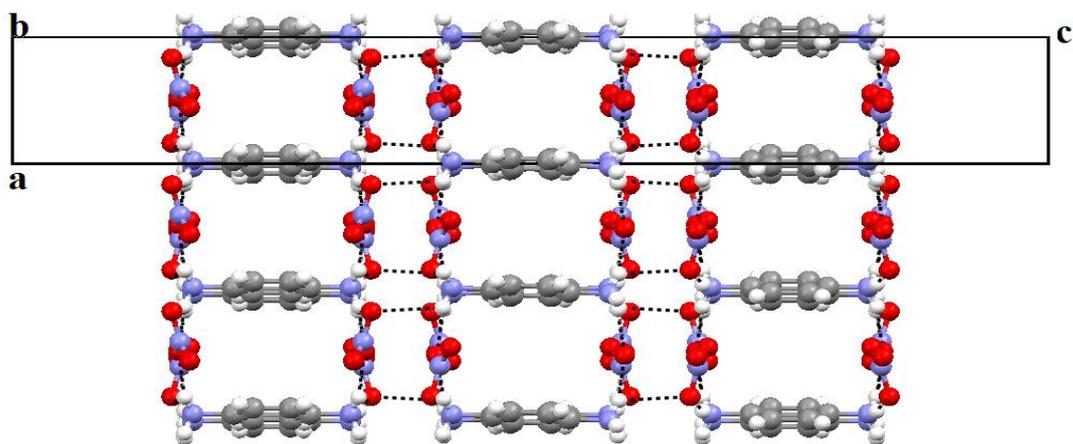
Dans la structure cristalline de (II), des couches hydrophiles et hydrophobes sont formées parallèlement au plan (110) et se propagent alternativement le long de l'axe *c* (Figure II.4). Les groupes carboxyliques des anions trichloroacétate sont orientés vers les couches hydrophiles tandis que ses atomes de chlore sont relativement inclinés dans la direction des couches hydrophobes.



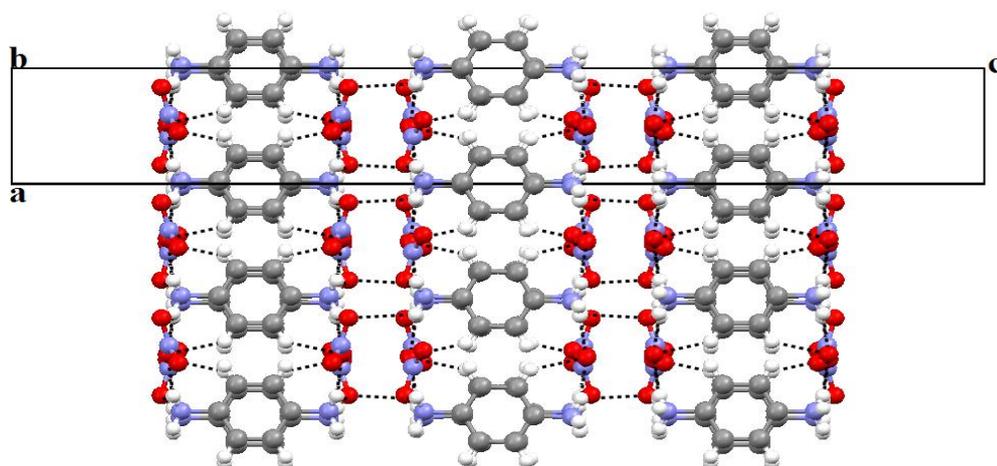
Config. 1. Obtenu avec des atomes (C11A, C13A) et (C11B, C13B)



Config. 2. Obtenu avec des atomes (C12A, C14A) et (C12B, C14B)



Config. 3. Obtenu avec des atomes (C11A, C13A) et (C12B, C14B)



Config. 4. Obtenue avec des atomes (C12A, C14A) et (C11B, C13B)

Figure II.3. Projections de la structure de (I) suivant l'axe *b*, illustrant les quatre configurations observées et réparties aléatoirement dans cette structure.

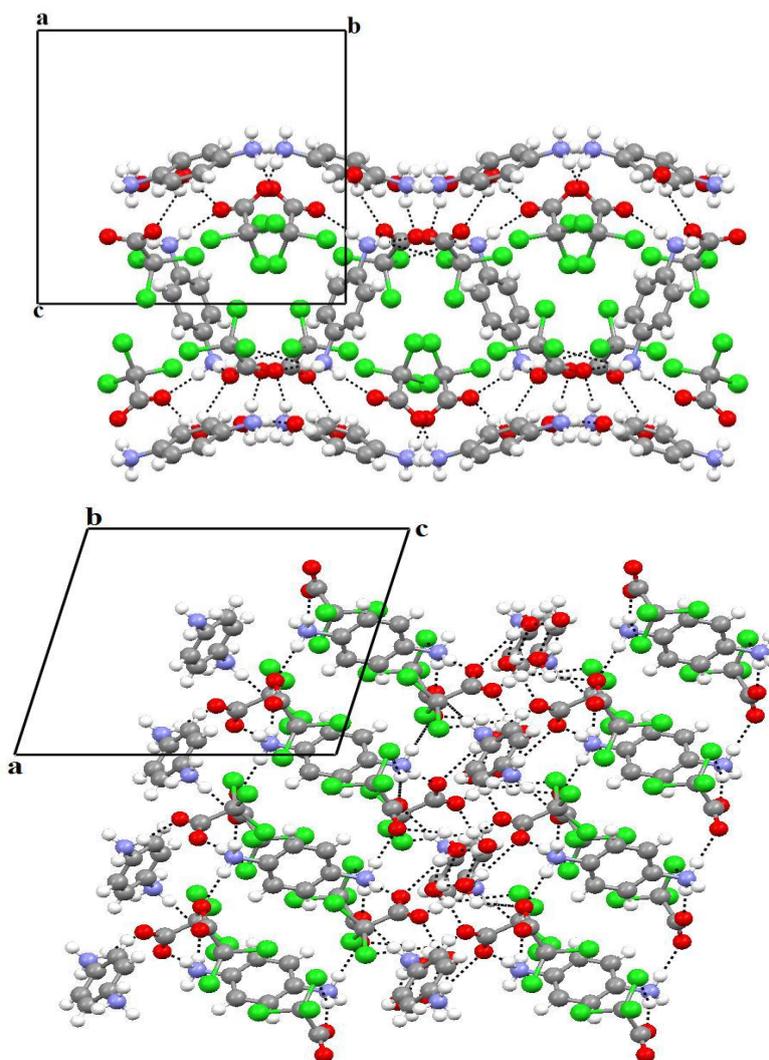


Figure II.4. Tassement de molécules de (II) suivant les axes *a* et *b* montrant l'alternance entre les couches hydrophiles et hydrophobes.

### III.3.4. Liaisons hydrogène dans les deux composés (I) et (II)

La cohésion et la stabilité des édifices cristallins des deux composés (I) et (II) sont assurées par des liaisons hydrogène intermoléculaires qui sont, en premier lieu dans (I), de type N-H...O et qui sont établies entre les entités cationiques et anioniques : les atomes hydrogène des groupements ammonium (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) et les atomes d'oxygènes des anions nitrates. D'autres liaisons hydrogène plus faibles de type C-H...O sont également observées (Tableau II.4).

Dans le réseau du composé (II), dix groupes de liaisons hydrogène sont repérés : quatre liaisons fortes de type O-H...O formées entre molécules d'eau et entre anion-eau et cinq liaisons moyennes de type N-H...O formées entre cation-eau et cation-anion (Tableau II.4). Autour des couches hydrophiles, un réseau assez complexe de liaisons hydrogène est généré en raison de différents types d'interactions, à savoir NH...O<sub>anion</sub> (N...O variant de 2,736 (2) Å à 2,846 (2) Å), NH...O<sub>eau</sub> (N...O distance de 2,784 (2) Å), OH...O<sub>anion</sub> (O...O distance dans la plage 2,737 (2)-2,904 (4) Å) et OH...O<sub>eau</sub> (distances O...O variant entre 2,766 (4) Å et 2,783 (5) Å) (Tableau II.4). Contrairement, à l'intérieur des couches hydrophobes, aucune liaison hydrogène n'est détectée et seules les interactions C-Cl...π, dont les distances Cl...Cg comprises entre 3.5664(17) et 3.5690(17) Å, conservent leur cohérence (Tableau II.5).

La richesse de ces liaisons hydrogène n'est pas uniquement liée à leurs forces mais aussi à la diversité des configurations qu'elles adoptent ; ces dernières sont illustrées sur la figure II.5. D'autres part, une vue partielle des réseaux tridimensionnels que forment ces interactions montre que de leur combinaison résultent des anneaux à arêtes fusionnées de tailles plus au moins importantes : R<sub>4</sub><sup>6</sup>(14)-R<sub>2</sub><sup>1</sup>(4)-R<sub>1</sub><sup>2</sup>(6) et R<sub>4</sub><sup>4</sup>(10)-R<sub>4</sub><sup>5</sup>(17) identifiés dans (I) et (II), respectivement (Figure II.6).

**Tableau II.4.** Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour les composés (I) et (II).

| Composés | D-H...A        | D-H  | H...A | D-A      | D-H...A | Codes de symétrie   |
|----------|----------------|------|-------|----------|---------|---|
| (I)      | N1A-H1A1...O22 | 0.89 | 1.91  | 2.794(3) | 176     | 1+x, y, z<br>2-x, -1/2+y, z<br>2-x, -1/2+y, z<br>1-x, -1/2+y, z |
|          | N1A-H1A2...O12 | 0.89 | 2.59  | 3.047(3) | 113     |   |
|          | N1A-H1A2...O21 | 0.89 | 2.11  | 2.956(4) | 158     |   |
|          | N1A-H1A3...O22 | 0.89 | 2.53  | 2.975(3) | 112     |   |
|          | N1A-H1A3...O21 | 0.89 | 1.99  | 2.828(4) | 157     |   |
|          | N1B-H1B1...O11 | 0.89 | 1.98  | 2.835(4) | 160     |   |

|             |                 |         |          |          |        |                   |
|-------------|-----------------|---------|----------|----------|--------|-------------------|
|             | N1N-H1B2...O11  | 0.89    | 2.02     | 2.886(4) | 165    | 1+x, y, z         |
|             | N1B-H1B2...O12  | 0.89    | 2.44     | 2.967(3) | 119    | 1+x, y, z         |
|             | N1B-H1B3...O12  | 0.89    | 1.92     | 2.801(3) | 169    | 1-x, 1/2+y, z     |
|             | C13B-H13B...O11 | 0.93    | 2.51     | 3.188(7) | 130    | 1+x, y, z         |
|             | C14A-H14A...O21 | 0.93    | 2.46     | 3.156(7) | 132    | 2-x,-1/2+y, z     |
| <b>(II)</b> | N1A-H11A...O2A  | 0.89    | 1.96     | 2.846(2) | 178    |                   |
|             | N1B-H11B...O1W  | 0.89    | 0.91     | 1.785(2) | 168    | -1/2+x, 1/2-y, z  |
|             | O1W-H11W...O2W  | 0.76(4) | 2.03(4)  | 2.765(4) | 163(4) | 1/2-x, 1/2+y, 1-z |
|             | O1W-H11W...O2W  | 0.76(4) | 2.014(4) | 2.783(5) | 142(3) | 1/2+x, 1/2-y, z   |
|             | N1A-H12A...O2B  | 0.89    | 1.88     | 2.759(2) | 170    | 1/2+x, 1/2-y, z   |
|             | N1B-H12B...O1A  | 0.89    | 1.96     | 2.820(2) | 163    | 1/2+x,-1/2+y, 1-z |
|             | O1W-H12W...O1B  | 0.90(4) | 1.86(4)  | 2.737(2) | 162(4) |                   |
|             | N1A-H13A...O1A  | 0.89    | 1.94     | 2.823(2) | 172    | 1/2+x, 3/2-y, z   |
|             | N1B-H13B...O1B  | 0.89    | 1.86     | 2.736(2) | 169    |                   |
|             | O2W-H21W...O2A  | 0.99(8) | 2.23(7)  | 2.904(4) | 125(6) | 1/2-x,-1/2+y, 1-z |

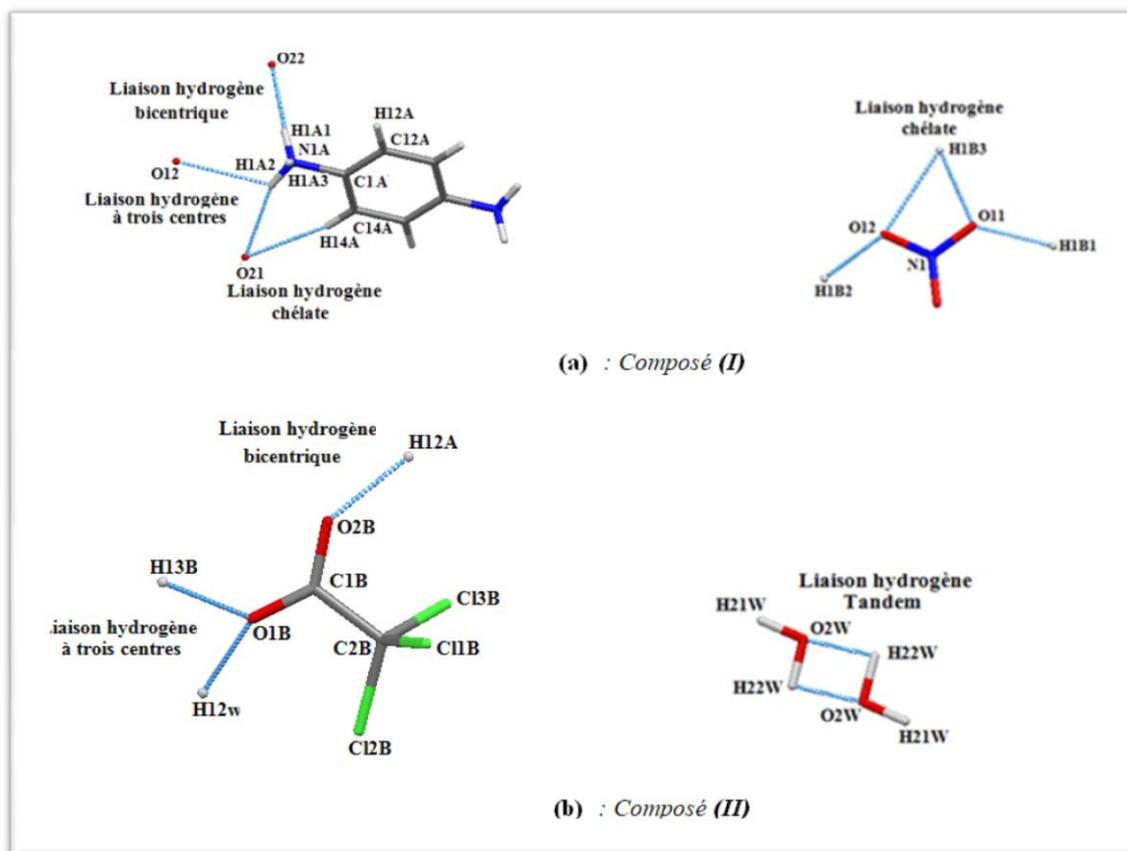


Figure II.5. Différentes configurations des liaisons hydrogène observées dans les composés (I) et (II).

Tableau II.5. Paramètres géométriques (Å) des contacts C-Cl... $\pi$  dans le composé (II)

Cg1 et Cg2 sont les centroïdes des anneaux C3A–C5A et C3B–C5B respectivement.

| C-Cl...Cg      | d(C-Cl)    | d(Cl...Cg) | d(C-Cg)  | C-Cl-Cg   | Symétrie                             |
|----------------|------------|------------|----------|-----------|--------------------------------------|
| C2B-Cl1B...Cg1 | 1.7731(16) | 3.6564(18) | 4.565(3) | 109.49(6) | $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, z$   |
| C2B-Cl1B...Cg1 | 1.7731(16) | 3.6564(18) | 4.565(3) | 109.49(6) | $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$   |
| C2B-Cl3B...Cg2 | 1.7706(17) | 3.5690(17) | 4.250(2) | 99.98(5)  | $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, 1-z$ |
| C2B-Cl3B...Cg2 | 1.7706(17) | 3.5690(17) | 4.250(2) | 99.98(5)  | $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$    |

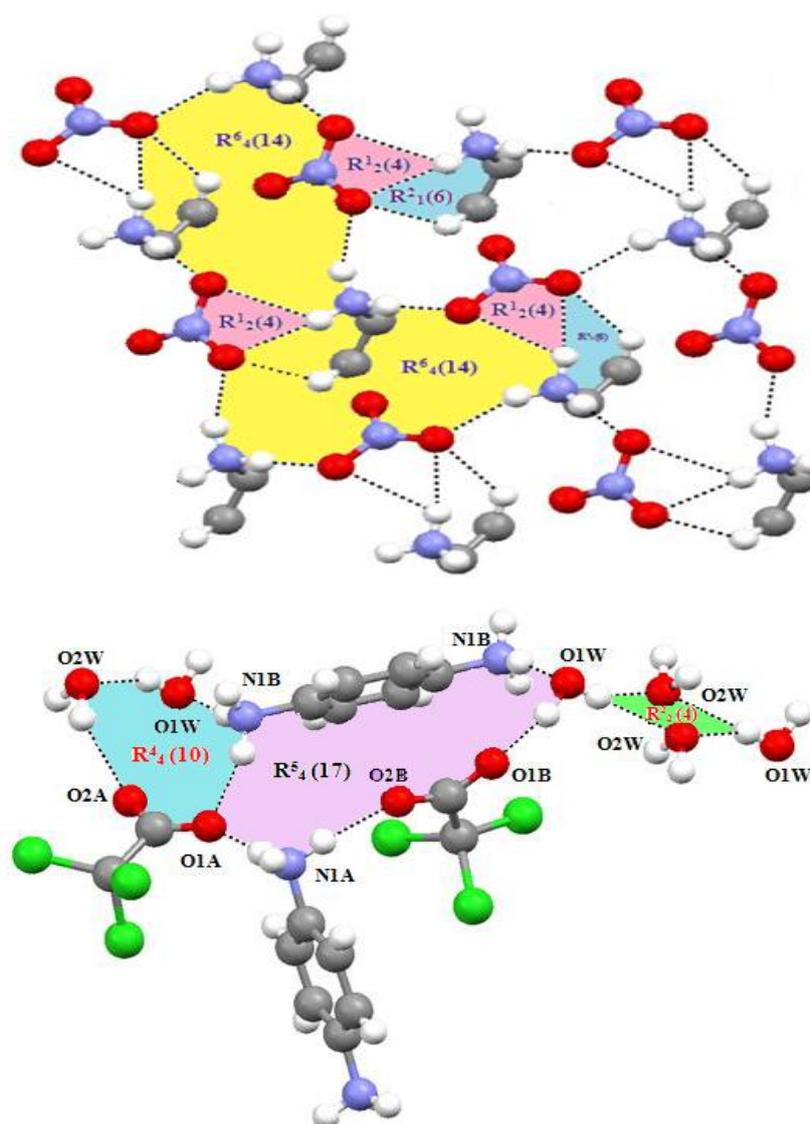


Figure II.6. Vue partielle des réseaux 3-D des liaisons hydrogène illustrant les modèles de motifs qu'elles forment dans les composés (I) (en haut) et (II) (en bas)

### III.3.5. Géométries et environnements des entités présentes dans les composés (I) et (II)

Les distances et les angles observés pour toutes les entités qui forment les deux structures étudiées sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature pour des composés similaires à tableau II.2.

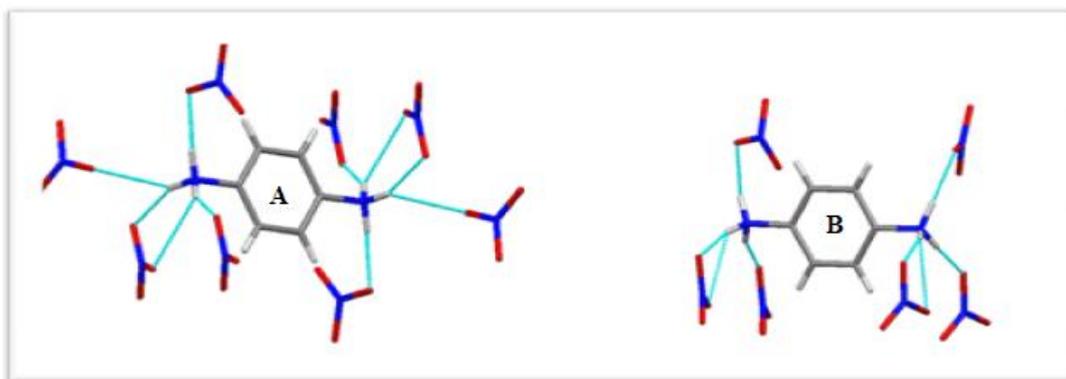
#### III.3.5.1. Géométries et environnements des cations *p*-phénylènediammonium

Dans les deux structures (I) et (II), les atomes de carbone du cycle aromatique et les atomes d'azote ammoniacal se trouvent approximativement dans le même plan (r.m.s. presque nulle comme le montre dans le tableau B4.3 (ANNEXE B4). Les atomes d'hydrogène des deux groupes ammonium adoptent une conformation *trans* sauf dans le composé (I) où la conformation *cis* est également observée dans le cation B (celui avec un plan de symétrie) (Figure II.7). Les conformères *cis* et *trans* de la *p*-phénylènediamine ont déjà été rapportés par *Noto et al.* [18].

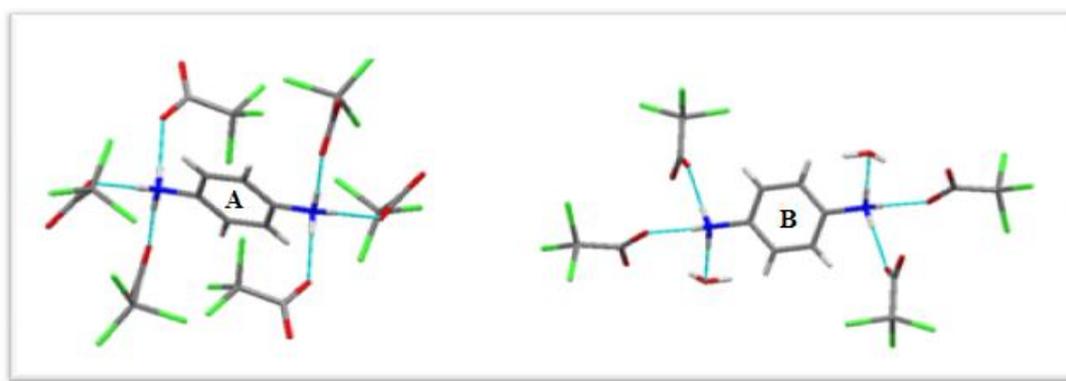


**Figure II.7.** Conformères *trans* (les atomes d'hydrogène des deux groupes ammonium sont de deux cotés différents par rapport au plan du cycle aromatique) et *cis* (les atomes d'hydrogène des deux groupes ammonium sont du même coté par rapport au plan du cycle aromatique) du cation  $H_2PPD_2^+$ .

Comme on le voit sur la figure II.8 l'environnement de chaque cation ne change pas uniquement d'une structure à l'autre, mais on remarque que dans la même structure l'environnement des deux cations symétriquement indépendants est visiblement différent. Toutefois, il est à noter que dans les deux structures les cations ne sont entourés que par des anions sauf dans le cas du cation (B) du composé (II) qui est entouré également de deux molécules d'eau.



(a) : Environnement des deux cations (A) et (B) dans le composé (I)



(b) : Environnement des deux cations (A) et (B) dans le composé (II)

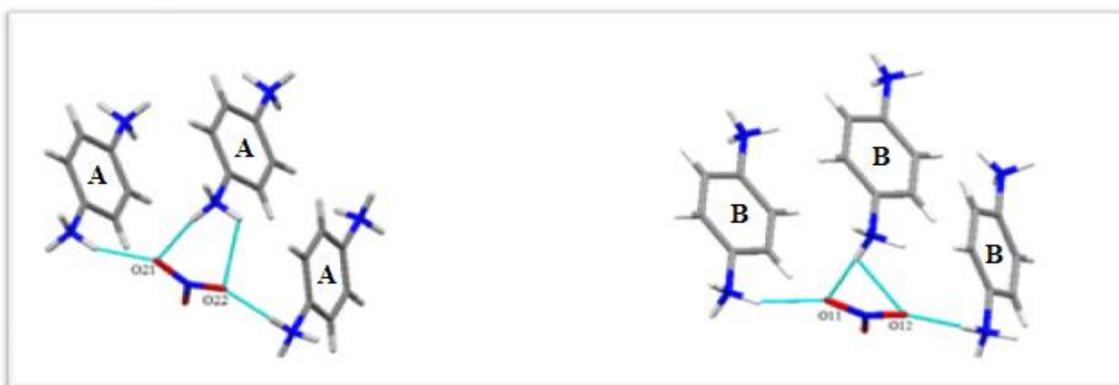
Figure II.8. Environnements des entités cationiques présentes dans les composés (I) et (II).

### III.3.5.2. Géométries et environnements des anions

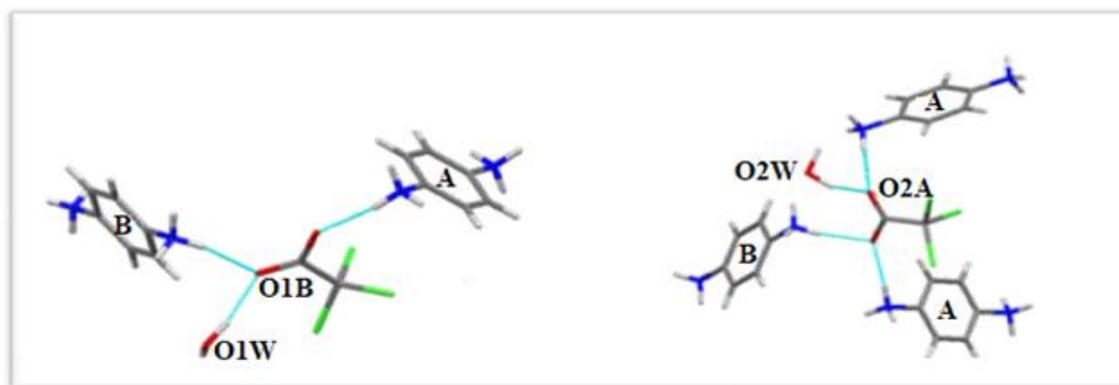
➤ **Les anions nitrates** : les distances N-O appartiennent à l'intervalle 1.217-1.256Å pour l'anion (1) et 1.222-1.270Å pour l'anion (2), et les angles O-N-O sont aux alentours de 120° pour les deux anions. Chacun des deux anions nitrate symétriquement indépendant est impliqué dans quatre liaisons hydrogène en tant qu'accepteur via deux atomes d'oxygène, tandis que le troisième atome d'oxygène celui avec la distance de liaison N-O la plus courte (O13 et O23)) reste libre. Chaque anion est entouré de trois cation de même type c-à-d de type (A) pour l'anion (1) et de type (B) pour l'anion (2) (Figure II.9).

➤ **Les anions trichloroacétates** : les deux distances C-O et l'angle O-C-O sont respectivement 1,2359(19) Å, 1.235(2) Å et 127.26(14) ° pour l'anion (A); et sont 1.2365(18) Å, 1.2333(19) Å et 127.45(14) ° pour l'anion (B). La distance C-C est de 1.567(2) Å et 1.563(2) Å pour l'anion (A) et l'anion (B), respectivement. Les distances C-Cl varient entre 1.7543(18) Å et 1.7745(18) Å pour l'anion (A) ; et sont 1.7668(17) Å et 1.7731(16) Å pour

l'anion (B). L'anion trichloroacétate (A) est entouré de trois cations (deux de type (A) et un de type (B)) et une molécule d'eau (O2W) avec lesquels il forme, en tant qu'accepteur via les oxygènes de son groupement carboxylate, quatre liaisons hydrogène. L'anion trichloroacétate (B), quant à lui, possède dans son entourage trois voisins uniquement (deux cations un de type (A) et un de type (B)) et une molécule d'eau (O1W)) et forme ainsi trois liaisons hydrogène seulement (Figure II.9).



(a) : Environnement des deux anions dans le composé (I)



(b) : Environnement des deux anions dans le composé (II)

Figure II.9. Environnements des entités anioniques présentes dans les composés (I) et (II).

### III.3.5.3. Géométries et environnements des molécules d'eau

Le composé (I) est anhydre ; alors que le composé (II) contient une et une demi-molécule d'eau : le site de la molécule (O2W) est désordonné et son occupation a été fixée à 50%. Les distances O-H et les angles H-O-H des deux molécules d'eau sont au alentour de 1 Å et 100°, respectivement. Chacune des deux molécules d'eau est entourée de deux autres

molécules d'eau et d'un anion trichloroacétate ; cependant, la molécule (**O1W**) possède un voisin supplémentaire qu'est un cation (**B**). Chaque molécule est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène (quatre liaisons pour la molécule (**O1W**) et trois pour la molécule (**O2W**)) (Figure II.10).



Figure II.10. Environnement des deux molécules d'eau dans le composé (II).

#### IV. Spectroscopie IR et Raman

Les spectres FT-IR et FT-Raman des deux sels de PPD étudiés et du composé *p*-phénylènediamine (**III**) sont présentés sur les figures II.11 et II.12, respectivement. Les positions mesurées des bandes IR et Raman et leurs affectations sont énumérées dans le tableau B4.4 (ANNEXE B4).

Les bandes observées dans la région 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dans FT-IR et 4000-50  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-Raman proviennent des vibrations internes du cation  $\text{H}_2\text{PPD}_2^+$ , des anions présents dans chaque molécule et des molécules d'eau. La forme et la position de certaines bandes sont affectées par la présence des liaisons hydrogène dans les composés étudiés. Pour tenter d'attribuer les bandes observées (Tableau B4.4:ANNEXE B4), des données bibliographiques sont utilisées.

##### IV.1. Vibrations des cations ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ )<sup>+2</sup>

Les vibrations d'élongation des C-H aromatiques et du groupe ammonium sont habituellement attendues dans la région 3120- 3000  $\text{cm}^{-1}$  et 3500-2500  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement [19,20]. Dans la présente étude,  $\nu_{\text{asy}}\text{NH}_3$  et  $\nu\text{CH}$  se chevauchent et sont observées comme de larges bandes avec deux maxima de transmittance à 2865 et 2988  $\text{cm}^{-1}$  dans le composé (**I**) (à

3081 et 3099  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman) et sous forme de bande large avec un maximum à 2863  $\text{cm}^{-1}$  dans le composé **(II)** (à 3080  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman). Des bandes larges à environ 2600  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres IR des deux sels (2601 et 2626  $\text{cm}^{-1}$  dans **(I)** et **(II)**, respectivement) et absentes dans le cas du composé **(III)** pourraient être attribuées à la vibration  $\nu_{\text{sy}}\text{NH}_3$ . L'élargissement des bandes liées aux modes des groupes  $-\text{NH}_3^+$  peut s'expliquer par l'implication de ces groupes dans des liaisons hydrogène de type N-H ... O. En général, l'énergie des bandes vibrationnelles du groupe  $-\text{NH}_2$  est supérieure à celle du groupe  $-\text{NH}_3^+$  [21]. Par conséquent, pour le groupe amino les bandes de vibration d'élongations asymétrique ( $\nu_{\text{asy}}\text{NH}_2$ ) et symétrique ( $\nu_{\text{sy}}\text{NH}_2$ ) sont observées pour le composé **(III)** à des fréquences plus élevées, c'est-à-dire 3372 et 3303  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement.

Généralement, pour les C-H aromatiques, les bandes de déformation dans le plan ( $\delta\text{CH}$ ), apparaissent dans la région 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  et celles hors-plan ( $\gamma\text{CH}$ ) autour de 1000-600  $\text{cm}^{-1}$  [19, 22, 23]. Les  $\delta\text{CH}$  et  $\gamma\text{CH}$  dans les deux sels sont observées par plusieurs bandes couvrant la région attendue et sont en accord avec ceux rapportées par Akalin et Akyuz [24] et Noto et al. Pour le composé PPD [17].

Le mode  $\delta\text{NH}$  des groupes  $-\text{NH}_3^+$  est observé à 1543 et 1610  $\text{cm}^{-1}$  pour **(I)** (son homologue Raman est à 1617 et 1539  $\text{cm}^{-1}$ ) et 1575  $\text{cm}^{-1}$  pour **(II)** (son homologue Raman est à 1616  $\text{cm}^{-1}$ ), alors que le mode  $\delta\text{NH}$  du groupe  $-\text{NH}_2$  dans **(III)** est apparu à 1628  $\text{cm}^{-1}$  avec son homologue Raman à 1616  $\text{cm}^{-1}$ .

La vibration d'élongation des C-C aromatiques donne naissance aux bandes caractéristiques dans le spectre FT-IR couvrant la gamme spectrale de 1650-1450  $\text{cm}^{-1}$ [23] Par conséquent, dans le présent travail, les vibrations d'élongation C-C sont identifiées à 1507 et 1510  $\text{cm}^{-1}$  pour **(I)** et **(II)**, respectivement. Alors que pour le composé **(III)**, deux bandes sont observées à 1445 et 1511  $\text{cm}^{-1}$ . Les pics Raman correspondants sont absents sauf pour **(I)** où un pic est observé à 1427  $\text{cm}^{-1}$ . 5/+, la bande à 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  provient des déformations dans le plan des C-C aromatiques [23]. Ainsi, les bandes dans les spectres FT-IR à 1072, 1023  $\text{cm}^{-1}$  pour **(I)**, 1023  $\text{cm}^{-1}$  pour **(II)** et 1065  $\text{cm}^{-1}$  pour **(III)** sont affectées aux déformations  $\delta\text{CC}$ . La bande autour de 818  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres FT-IR des trois composés provient de la déformation hors-plan des liaisons C-C. Les différents modes de vibrations des C-C aromatiques observés dans la présente étude sont tout à fait compatibles avec les valeurs trouvées dans la littérature [22, 23,25].

#### **IV.2. Vibrations des anions $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClCCO}_2^-$ et les molécules d'eau**

➤ Les anions nitrates dans le composé (**I**) présentent des vibrations d'élongation antisymétrique à environ  $1396\text{ cm}^{-1}$ , d'élongation symétrique à  $1045\text{ cm}^{-1}$ , de déformation hors-plan à  $816\text{ cm}^{-1}$  et de déformation dans le plan environ à  $710\text{ cm}^{-1}$ . Leurs pics Raman correspondants sont observés à  $1336$ ,  $1047$ ,  $822$  et  $711\text{ cm}^{-1}$ , respectivement [11,26-29].

➤ Les vibrations internes des anions trichloroacétate résultent de :

- Les modes d'élongation et de déformation du groupe carboxylate qui apparaissent dans l'ordre suivant:  $\nu_{\text{asy}}\text{COO}^-$  à  $1652\text{ cm}^{-1}$  (à  $1659\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre Raman),  $\nu_{\text{sy}}\text{COO}^-$  à  $1333\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta\text{COO}^-$  à  $676\text{ cm}^{-1}$  (à  $685\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre Raman) et  $\gamma\text{COO}^-$  à  $430\text{ cm}^{-1}$  (à  $433\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre Raman).

- Les modes d'élongation et de déformation du groupe  $\text{CCl}_3$  :  $\nu_{\text{asy}}\text{CCl}_3$  à  $740\text{ cm}^{-1}$  et son équivalent à  $742\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman,  $\delta\text{CCl}_3$  et  $\nu_{\text{sy}}\text{CCl}_3$  coïncident avec les vibrations de déformation dans le plan et d'élongation symétriques des groupes  $\text{COO}^-$ . Le pic intense à  $289\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman, peut être attribué au mode  $\gamma\text{CCl}_3$  [22,30-32].

➤ Dans la région à haute fréquence du spectre IR, les faibles larges pics observés à  $3489\text{ cm}^{-1}$ ,  $3411\text{ cm}^{-1}$  et  $3365\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la molécule d'eau dans le composé (**II**) [33].

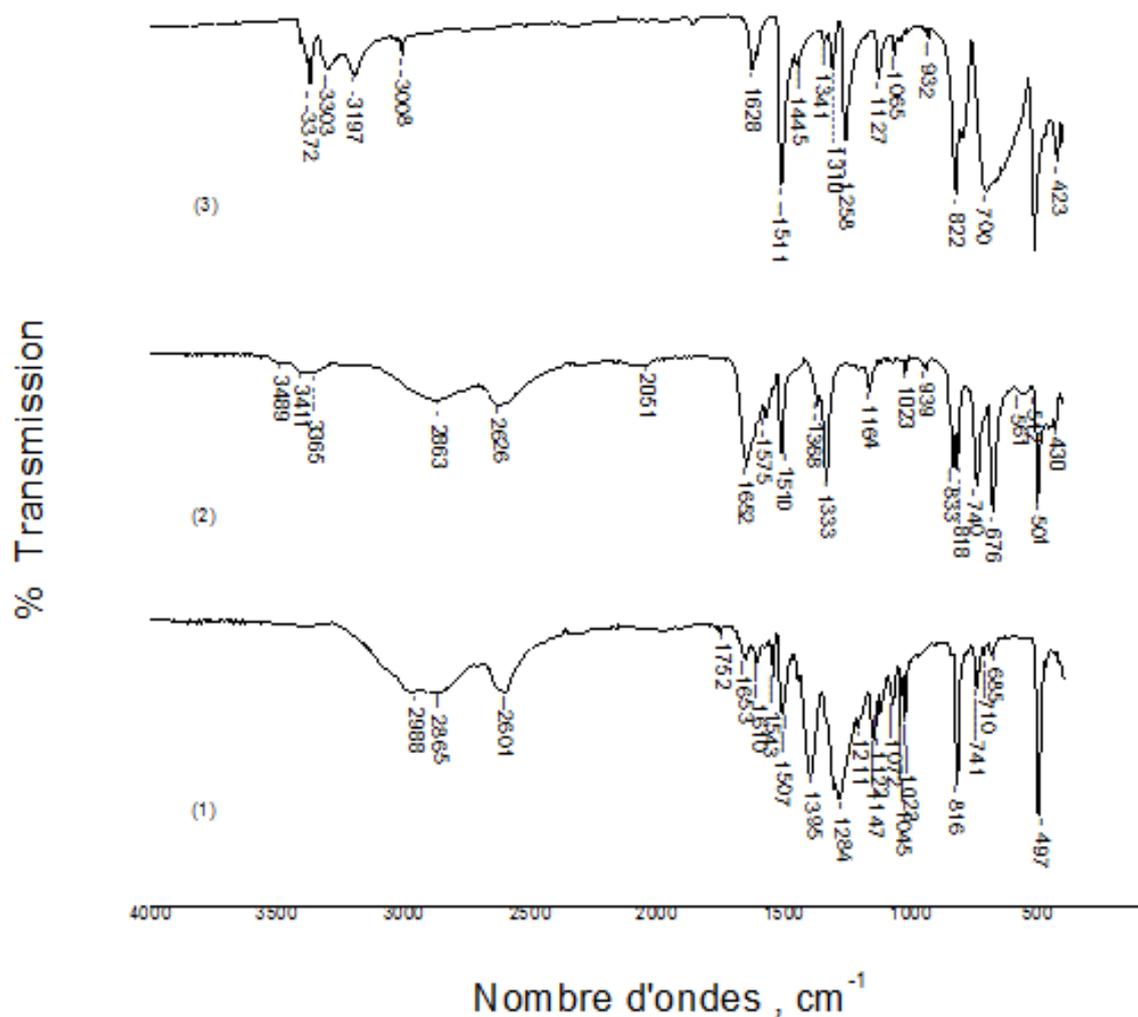


Figure II.11. Spectres FT-IR de la PPD(3) et de ses sels de nitrates (1) et de trichloroacétates(2).

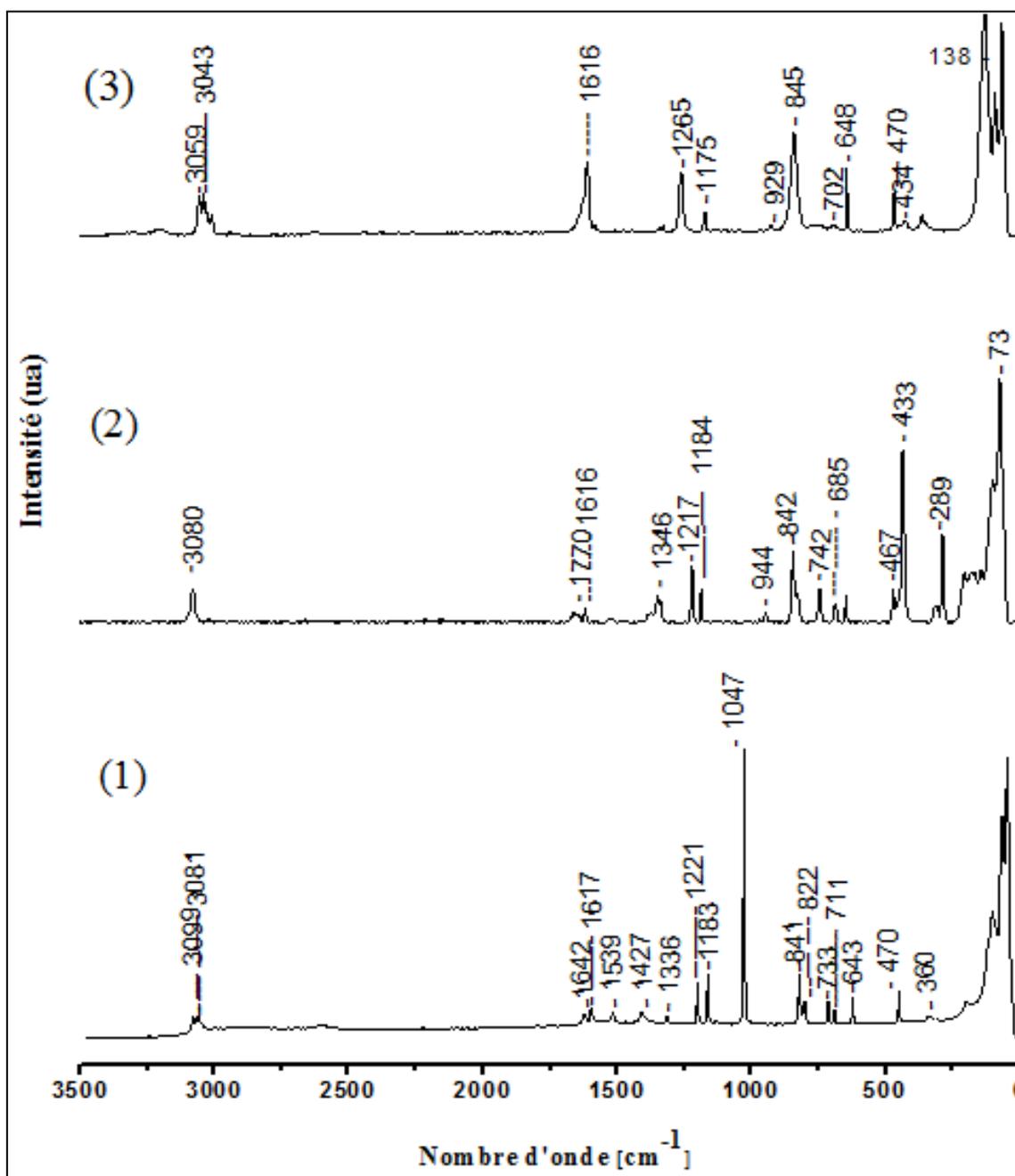


Figure II.12. Spectres FT-Raman de la PPD(3) et de ses sels de nitrate (1) et de trichloroacétate (2).

## V. Analyse de la surface de Hirshfeld

La surface de Hirshfeld fournit un moyen remarquable d'explorer les interactions intermoléculaires dans les cristaux moléculaires. Les diagrammes d'empreintes digitales associés permettent une évaluation quantitative des types et des contributions relatives des contacts intermoléculaires reliant une molécule à son environnement [34,35].

Les surfaces de Hirshfeld, cartographiées avec  $d_{\text{norm}}$  (Figure II.13), et les tracés d'empreintes digitales 2-D des sels (I) et (II) (Figures II.14 et II.15) ont été générés en utilisant le programme Crystal Explorer 3.1 [36]. Les contributions relatives des différents contacts intermoléculaires sont illustrées par la figure II.18.

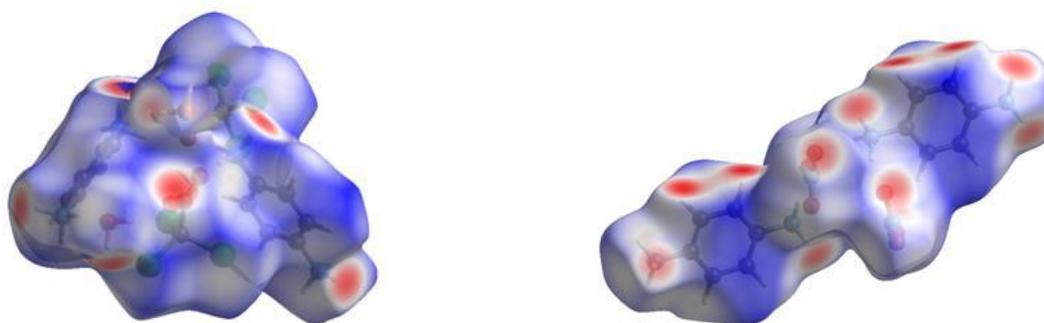


Figure II.13. Surface de Hirshfeld des composés (I) (gauche) et (II) (droite) cartographiés avec  $d_{\text{norm}}$ .

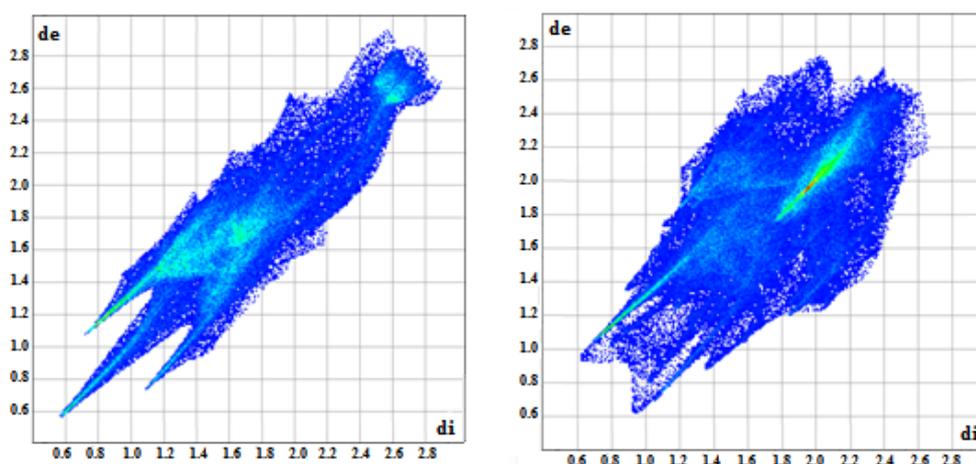
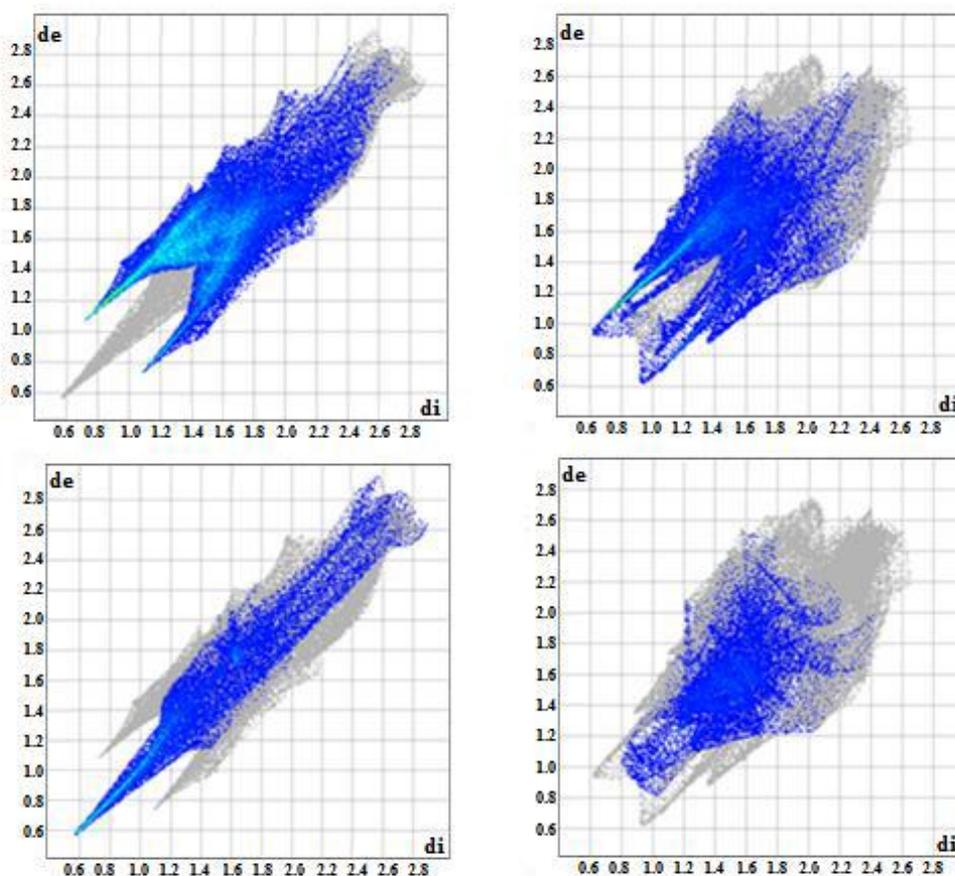


Figure II.14. Tracés d'empreintes digitales complètes des composés (I) (gauche) et (II) (droite).



**Figure II.15.** Tracés d'empreintes digitales des composés (I) (gauche) et (II) (droite) résolus aux contacts O...H / H...O (en haut) et H...H (en bas). L'empreinte complète apparaît sous chaque intrigue décomposée sous la forme d'une ombre grise.

Les tracés d'empreintes digitales des quatre configurations observées dans la structure (I) ont des caractéristiques globales assez similaires (Figures II.14 et II.17) et les contributions des différentes interactions sont dans la même plage que celle montrée sur les figures II.18.

La paire de pointes symétriques pointues en haut à gauche et en bas à droite des empreintes (avec les contacts les plus courts à environ 1,8Å) (Figures II.15 et II.17) résulte des contacts O...H / H...O associés aux liaisons hydrogène N-H...O et C-H...O. Le pic de la diagonale  $d_e/d_i$  représente les contacts H...H; les contacts les plus courts (à 1,2 Å dans la configuration 3 et environ 0,8 Å dans les configurations 1, 2 et 4 (Figures II.15 et II.17)) affectés aux interactions C-H...H-C, sont construits entre les atomes d'hydrogène de deux anneaux aromatiques adjacents dans les chaînes cationiques infinies  $H_2PPD^{2+}$ . Ces contacts se

manifestent par des taches rouges vives autour des atomes H aromatiques dans la surface  $d_{\text{norm}}$  (Figure II.13).

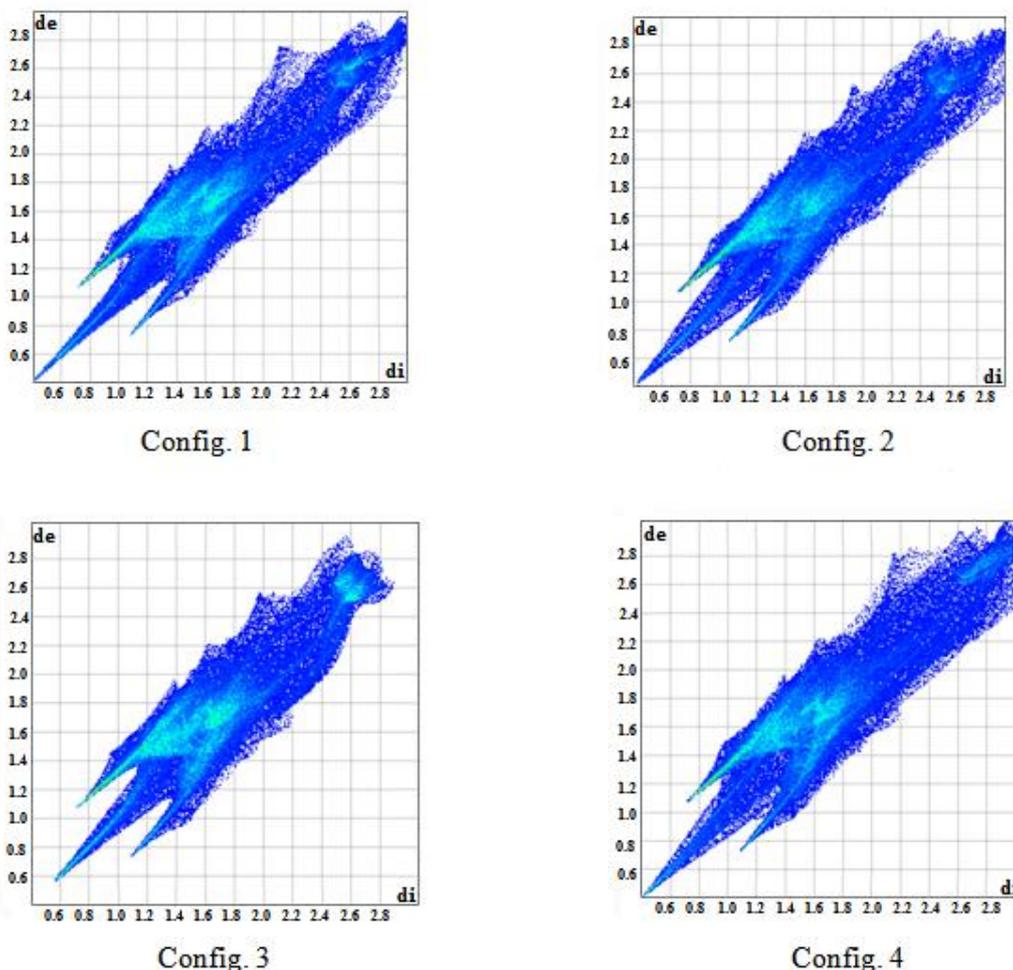
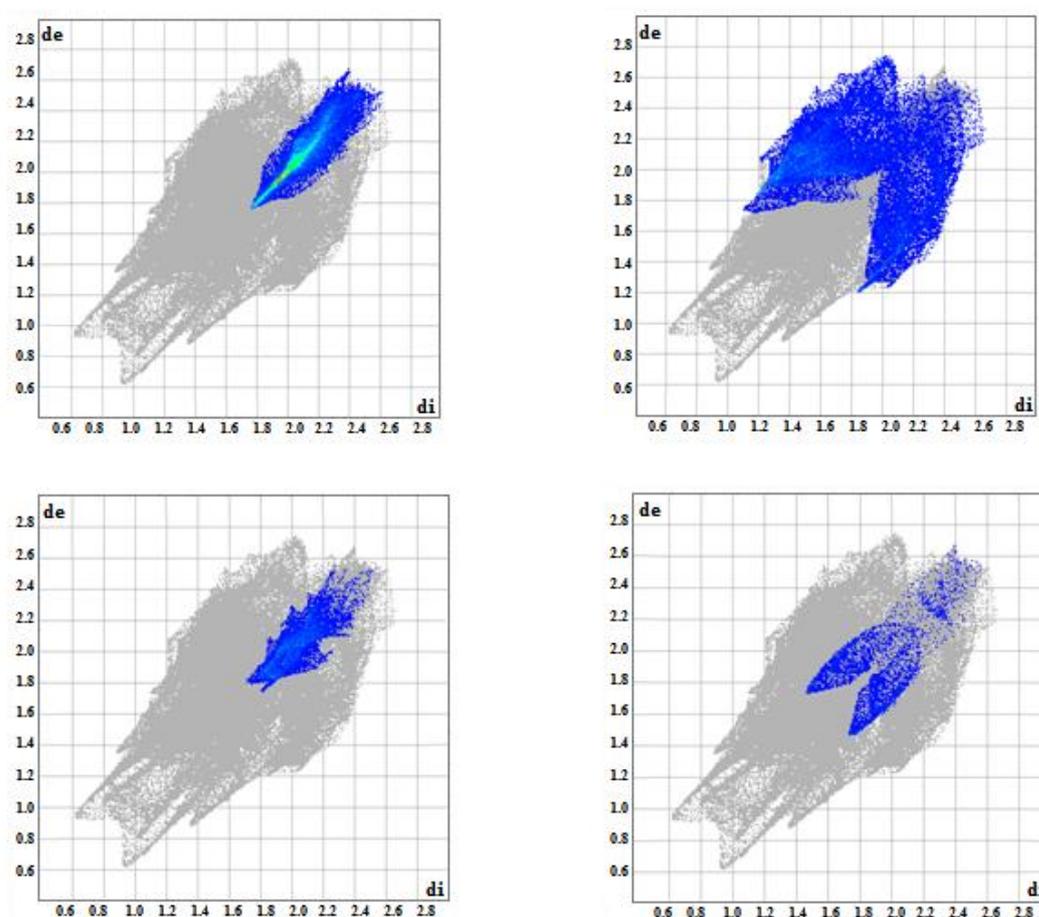


Figure II.16. Tracés d'empreintes digitales des quatre configurations rencontrées dans le composé (I).

Le tracé des empreintes digitales de la structure (II) est immédiatement remarqué différent de celui de la structure (I) (Figure II.14).

La contribution des interactions O... H / H...O est nettement plus faible (30,5%) et au lieu de la paire de pics pointus qui caractérise les interactions de type liaisons hydrogène observées dans le cas de (I), trois paires de pointes plus ou moins prononcées sont observées; les pointes les plus longues et les plus courtes s'étendent jusqu'à  $d_i + d_e = 1.75\text{Å}$  et  $d_i + d_e = 2.2\text{Å}$ , respectivement (Figure II.15). De plus, les contacts H...H sont perçus comme un «brouillard» de points éparpillés au-dessus de 1,8 Å et représentant 13,3% de la surface totale de Hirshfeld (Figure II.18).

Il convient de noter que la présence de l'atome de chlore dans (**II**) affecte de manière significative le type de contacts intermoléculaires et leurs contributions relatives (Figures II.17 et II.18); par conséquent, les contacts impliquant un atome de chlore comprennent environ 54% de la surface totale d'Hirshfel (Figure II.18). Les interactions Cl ... Cl sont vues au-dessus de  $d_i = d_e = 1.8 \text{ \AA}$  (Figure II.17) ce qui suggère que le cristal étudié contient des interactions de Van der Waals plutôt que des forces d'attractions Cl...Cl spécifiques [37]. Les interactions Cl ... C les plus courtes, observées autour de  $3,6 \text{ \AA}$  (Figure II.17), concordent avec les interactions C-Cl... $\pi$  (Tableau II.4).



**Figure II.17.** Tracés d'empreinte digitale du composé (**II**) illustrant des contacts impliquant un atome de chlore, à savoir Cl... Cl, Cl... H/H... Cl, Cl... Cl, Cl... C/C... Cl et Cl... O/O... Cl (de gauche à droite).

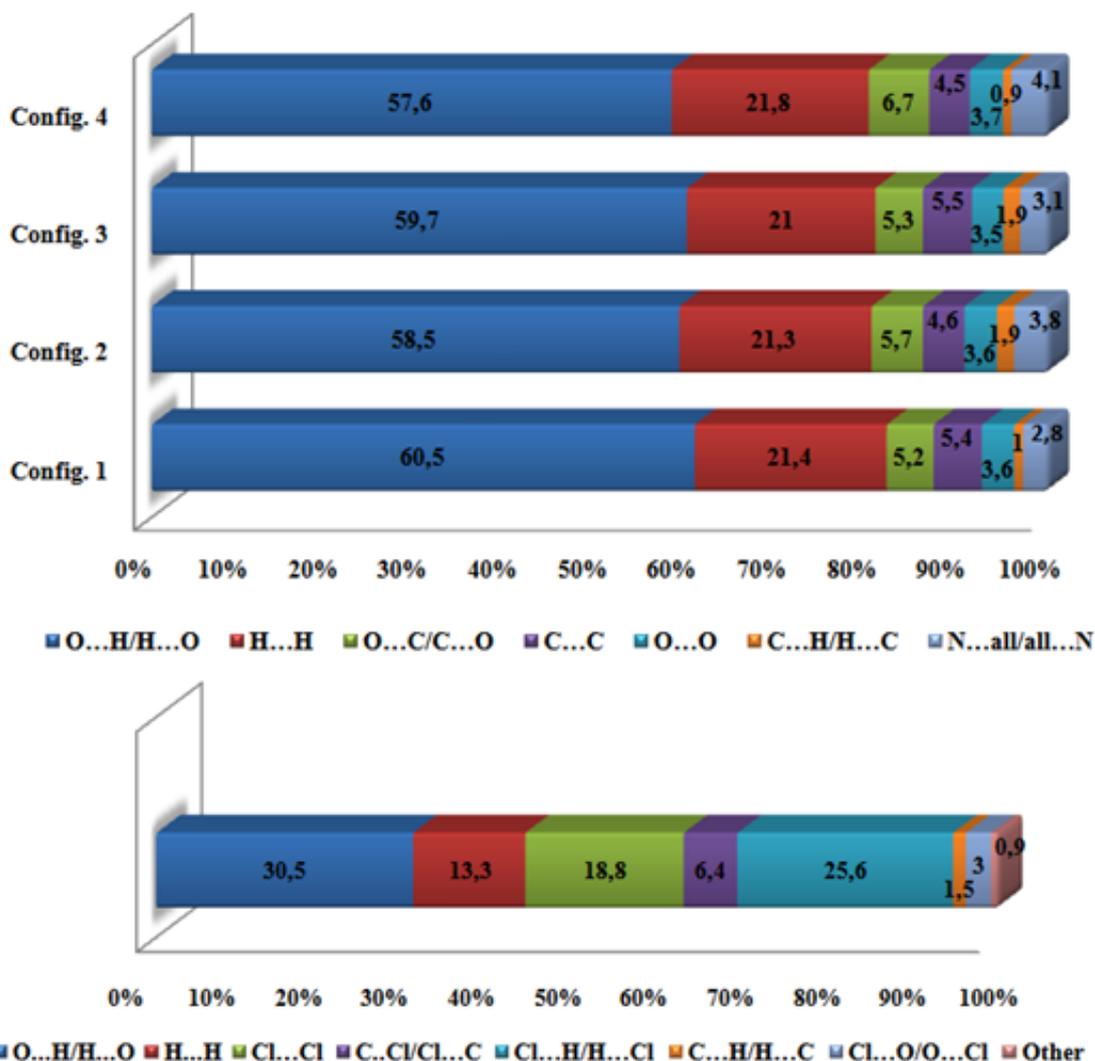


Figure II.18. Contributions relatives à la surface de Hirshfeld pour les différents contacts intermoléculaires proches dans les composés (I) (en haut) et (II) (en bas).

## VI. Analyse Thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du composé (I) montre que ce dernier reste stable jusqu'à 129°C où il commence à fondre et à se dissocier simultanément (Figure II.19). Par conséquent, une perte de masse soudaine de 51% est observée. Probablement cette perte est due à la décomposition du cation *p*-phénylènediammonium. Dans la courbe DSC, le pic exothermique net à 129.64°C confirme le point de fusion et de décomposition du composé étudié.

Dans le cas du composé (II), le tracé de l'ATG présente des pertes de masse en trois étapes (Figure II.20). La première étape de la décomposition a lieu dans la plage de

température de 85-131°C avec une perte de poids de 10.348%. Dans la deuxième étape, une perte de poids rapide de 55.69% commence à 131°C et continue jusqu'à 174°C. Dans la troisième étape, la perte de poids de 29.16% se produit dans la plage de température de 174-250°C. La courbe DSC montre un pic endothermique net à environ 160.36°C qui correspond au point de fusion du composé accompagné de sa décomposition comme indiqué sur la courbe ATG. De plus, de petits bosses à 100.79°C et 237.88°C sont détectées sur la courbe DSC. La netteté des pics exothermiques et endothermiques dans les courbes DSC des composés (I) et (II) révèle respectivement un bon degré de cristallinité et de pureté des échantillons [38].

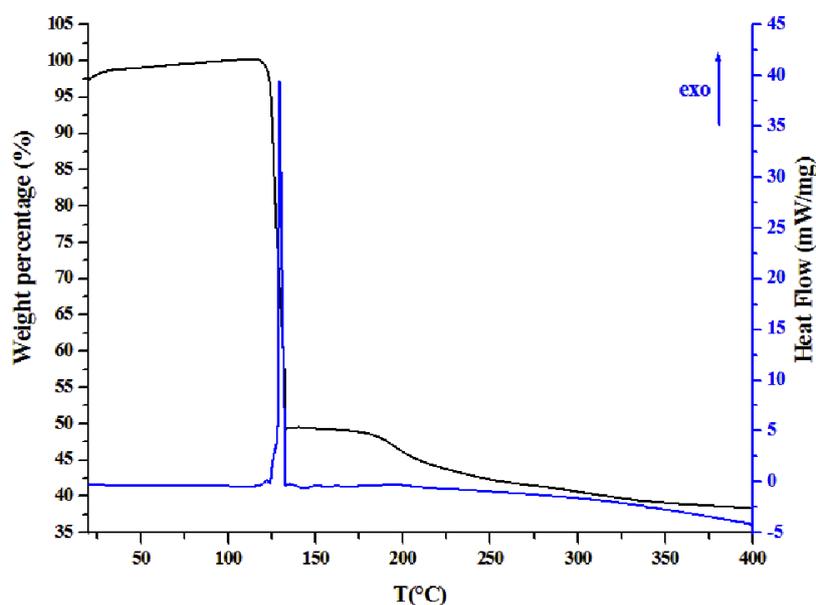


Figure II.19. Thermo-gramme ATG/DSC du composé (I).

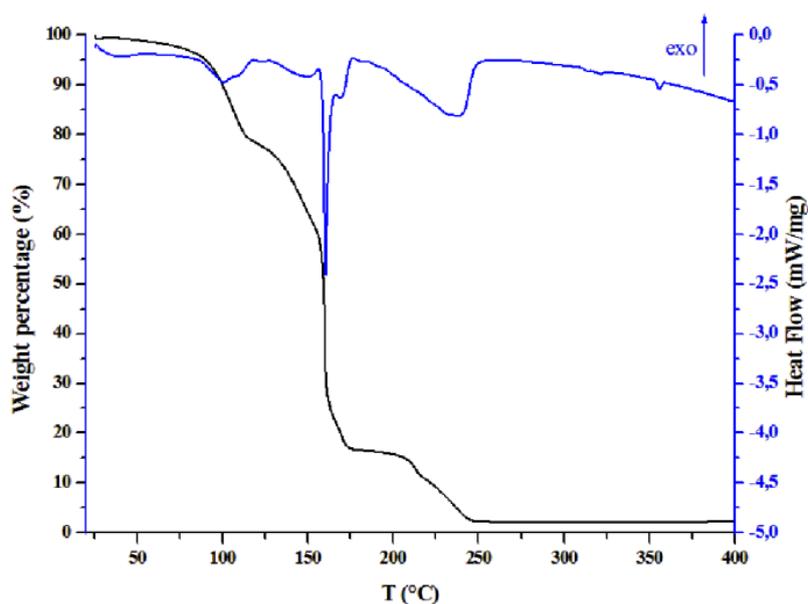


Figure II.20. Thermo-gramme ATG/DSC du composé (II).

### **VIII. Conclusion**

Dans le présent chapitre, les structures et les propriétés de deux composés originaux obtenus par réactions entre la para-phénylènediamine et les acides nitrique et trichloroacétique ainsi qu'une étude comparative entre ces deux composés sont discutées. Les monocristaux des deux sels ont été obtenus par évaporation lente des solutions aqueuses de la PPD et des deux acides. L'étude par DRX a montré un désordre dans les deux structures: dans quatre atomes de carbone des cycles phényle dans le composé **(I)** et dans une molécule d'eau dans le composé **(II)**. Les cations  $H_2PPD^{2+}$  dans **(I)** sont disposés en chaînes infinies caractérisées par de courtes distances H/H. Cependant, dans **(II)**, chaque cation est entouré uniquement des anions tichloroacétates et de molécules d'eau. La géométrie des cycles aromatiques, dans les deux structures, reflète le transfert de protons entre les deux acides et les groupes amino de la PPD. Les spectres IR et Raman des deux sels comparés à ceux de la PPD ont clairement montré la présence de groupes  $-NH_3^+$ ,  $NO_3^-$  et  $Cl_3CCO_2^-$ , ce qui confirme la protonation. Les structures cristallines des deux composés sont constituées de réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène établies entre les différentes entités et comportant des motifs tels que les anneaux à arrêtes fusionnées :  $R^6_4(14)-R^1_2(4)-R^2_1(6)$  et  $R^4_4(10)-R^5_4(17)$  (identifiés dans **(I)** et **(II)**, respectivement). De plus, l'analyse de Hirshfeld a été réalisée afin de donner une évaluation quantitative des interactions intermoléculaires au sein des deux composés. Les contacts O...H/H...O associés aux liaisons hydeogène sont présents dans les tracés d'empreinte digitale des deux structures; leurs contributions à la surface totale vont de 57,6% à 60,5% dans le composé **(I)** et sont de 30,5% dans le composé **(II)**. L'analyse thermique a montré la stabilité de **(I)** jusqu'à 129°C et de **(II)** jusqu'à 160°C. Leurs degrés de cristallinité sont également confirmés par netteté des pics exothermique et endothermique détectés sur les courbes DSC.

## Références

- [1] A. G. Guillén, M. Oszejca, L. D. Katarzyna, M. Gryl, S. Bartkiewicz, A. Miniewicz, W. Lasocha, *Cryst. Growth Des.* 18 (2018)5029-5037.
- [2] L. Zu, R. Li, Y. Shi, H. Lian, Y. Liu, X. Cui, Z. Bai, *J. Colloid Interface Sci.* 419 (2014) 107-113.
- [3] X. Lin, L. Mingling, E. Wang, *Mater. Lett.* 54 (2002)303-308.
- [4] G.E. Wang, M. S. Wang, X.M. Jiang, Z. F. Liu, R. G. Lin, L. Z. Cai, G C. Guo, J. S. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 1957-1961.
- [5] A. Lemmerer, D. G. Billing, *Acta Crystallogr. (Sect. C62)* (2006) m597- m601.
- [6] M. K. Ishaat, A. Afaq, *Spectrochim. Acta (Part A76)* (2010) 315-321.
- [7] E. Klein, Z. Cibulková, V. Lukeš, *Polym. Degrad. Stab.* 88(2005)548-554.
- [8] C. J. Adams, M. F. Haddow, M. Lusi, A. G. Orpen, *Cryst. Eng.* 13 (2011) 4324-4331.
- [9] G. Xing, T. Yan, S. Das, T. Ben, S. Qiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 5345- 5349.
- [10] R. Fezai, A. Mezni, M. Kahlaoui, M. Rzaigui, *J. Mol. Struct.* 1119 (2016) 54-63.
- [11] I. P. S. Kapoor, P. Srivastava, G. Singh, *J. Hazard. Mater.* 150(2008) 687-694.
- [12] C. R. Groom, F. H. Allen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53(2014) 662-671.
- [13] B. Portis, K. R. Dey, M. A. Saeed, D. R. Powell, M .A. Hossain, *Acta Crystallogr. (Sect. E 65)* (2009) o2601.
- [14] A. Czapik, H. Konowalska, M. Gdaniec, *Acta Crystallogr. (Sect. C 66)* (2010) o128-0132.
- [15] F. Berrah, A. Ouakkaf, S. Bouacida, T. Roisnel, *Acta Crystallogr. (Sect. E 67)* (2011) o525- 0526.
- [16] I. P. S. Kapoor, P. Srivastava, G. Singh, U. P. Singh, R. Frohlich, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 652-659.
- [17] K. M. Anderson, A. E. Goeta, K. S. B. Hancock, J. W. Steed, *Chem. Commun.* 20 (2006) 2138-2140.
- [18] R. Noto, M. Leoneb, G. L. Mannac, F. Brugk, S. L. Fomilia, *J. Mol. Struct.* 422 (1998) 35-48.
- [19] N. B. Colthup, L. H. Daly. S. E. Wiberley, Academic Press, Inc., New York, 261(1990).
- [20] W. B. Tzeng, K. Narayanan, J. L. Lin, C. C. Tung, *Spectrochim. Acta (Part A 55)* (1998)153-162.
- [21] T. Akutagawa, D. Endo, H. Imai, S. Noro, L. Cronin, T. Nakamura, *Inorg. Chem.* 45(2006) 8628- 8637.
- [22] H. Tanak, K. Pawlus, M. K. Marchewka, A. Pietraszko, *Spectrochim. Acta (Part A118)* (2014) 82-93.
- [23] N. Sudharsana, G. Subramanian, V. Krishnakumar, R. Nagalakshmi, *Spectrochim. Acta (Part A 97)* (2012)798-805.
- [24] E. Akalin, S. Akyüz, *Vib. Spectrosc.* 22 (2000) 3-10.
- [25] A. Direm, A. Altomare, A. Moliterni, N. Benali-Cherif, *Acta Crystallogr. (Sect.B71)* (2015) 427.
- [26] K. Nakamoto. John Wiley, Sons, Ltd, (2006)1891.
- [27] H. Tanak, M. K. Marchewka, *J. Mol. Struct.* 1034 (2013) 363-373.

- [28] I. Němec , Z. Mička, *J. Mol. Struct.* 482-483(1999) 23-28.
- [29] N. Elleuch, Y. Abid, H. Feki, *J. Mol. Struct.* 1120 (2016) 79.
- [30] V. Arjunan, M. K. Marchewka, A. Pietraszko, M. Kalaivani, *Spectrochim. Acta (Part A 97) (2012) 625-638.*
- [31] M. Gdaniec, B. Brycki, M. Szafran, *J. Mol. Struct.* 195 (1989) 57.
- [32] N. Kanagathara, N. G. Renganathan, M. K. Marchewka, N. Sivakumar, K. Gayathri, P. Krishnan, S. Gunasekaran , G. Anbalagan, *Spectrochim. Acta (Part A 101) (2013) 112-118.*
- [33] H. M. Albert, A. J. A. Pragasam, G. Bhagavannarayana, C. A. Gonsago, *J. Therm. Anal. Calorim.* 118 (2014) 333-338.
- [34] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng.* 11 (2009)19-32.
- [35] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Cryst. Eng.* 4(2002) 378-392.
- [36] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman. Perth: crystal, University of Western, Australia, (2012).
- [37] F. Berrah, R. Bouchene, S. Bouacida, J.C. Daran, *Acta Crystallogr. (Sect. E 68) (2012) o1333-01334.*
- [38] A. S. H. Hameed, G. Ravi, R. Dhanasekaran, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth.* 212(2000) 227-232.

# CONCLUSION GENERALE

## Conclusion générale

L'axe de recherche sur les composés dits hybrides à matrice organique vise l'obtention de composés doués de propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes. Dans cette perspective, nous avons pu synthétiser par voie humide et de caractériser par diffraction de rayons X sur monocristal trois nouveaux composés très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène. Ces dernières assurent la cohésion de l'édifice cristallin et la jonction des différentes entités dans le cristal.

Le premier composé étudié dans ce travail est le *Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium) selenate dihydrate* qui cristallise dans le système monoclinique. Ce nouveau matériau a été caractérisé par des analyses préliminaires en utilisant la spectroscopie de vibration IR et Raman. Ce composé est formé de deux entités cationiques *5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium*, une entité anionique sélénate et deux molécules d'eau. La jonction entre ces entités cationiques, anioniques et molécules d'eau est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles de type N-H...O, O-H...O et O-H...N. La description structurale est effectuée en appliquant la méthode des graphes qui a montré que le réseau cristallin est bâti essentiellement à partir de cycles dont les motifs sont notés :  $R^4_4(14)$ ,  $R^2_2(8)$  et  $R^2_4(8)$ . Le calcul NBO a montré que les liaisons hydrogène entre le cation *5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium*, l'anion selenate et la molécule d'eau sont des interactions déterminantes et contribuent à la stabilité globale du composé. Les paramètres géométriques optimisés et les modes de vibrations calculés sont en accord avec leurs équivalents obtenus expérimentalement. L'écart énergétique ou le gap HOMO-LUMO dans ce composé est important ce qui suggère une stabilité cinétique importante.

Une étude comparative des deux structures stabilisées avec le cation *p*-phénylènediammonium, a établi que la substitution de l'anion nitrate par l'anion trichloroacetate a modifié complètement le réseau de liaisons hydrogène; elle a montré que ces composés cristallisent dans deux différents systèmes cristallins et présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion et la stabilité sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Les modèles des graphes des liaisons hydrogène observées dans ces deux structures, sont décrits par des cycles de tailles différentes où le plus remarquable entre eux est le cycle  $R^6_4(14)$  dans le composé *p*-

*phénylènediammonium dinitrate* et le cycle  $R^5_4(17)$  dans le composé *p-phénylènediammonium di(trichloroacetate) 1.5 hydrate*.

De plus, l'analyse de Hirshfeld a été réalisée afin de donner une évaluation quantitative des interactions intermoléculaires au sein des deux composés. Les contacts O... H / H... O associés aux liaisons hydrogène sont présents dans les tracés d'empreinte digitale des deux structures; leurs contributions à la surface totale vont de 57,6% à 60,5% dans le composé avec les nitrates (I) et 30,5% dans le composé avec le tris-chloroacétate (II). Les interactions Cl...Cl suggèrent que le cristal (II) semble contenir des interactions de van der Waals plutôt que des forces d'attraction Cl...Cl spécifiques. Les tracés d'empreintes digitales des quatre configurations observées dans la structure (I) ont des caractéristiques globalement assez similaires, et les contributions des différentes interactions sont dans la même plage. L'analyse thermique a montré la stabilité des deux composés jusqu'à 129 - 160°C pour (I) et (II), respectivement.

Enfin, on espère compléter cette étude par des tests biologiques pour vérifier l'activité éventuelle des composés synthétisés surtout que les composés à base des dérivés triazoles et/ou séléniés sont bien connus pour leurs propriétés biologiques. Aussi, compléter les résultats expérimentaux issus de l'étude des composés (I) et (II) par calcul théorique.

# ANNEXES

# ANNEXE.A

## TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

## Introduction

Plusieurs techniques peuvent être utilisées d'une façon systématiquement dans la caractérisation des matériaux hybrides. On peut citer par exemple la diffraction des rayons X (DRX sur poudre et sur monocristal), les méthodes d'analyses thermiques (ATG, DSC), la spectroscopie de vibration infrarouge (IR) et la spectroscopie Raman.

### I. Diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative et qualitatives des différentes formes cristallines présentes dans un solide [1]. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme [1,2].

Les rayons X sont en fait, des ondes électromagnétiques situées au-delà du bleu dans le spectre de la lumière, ils sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma, ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström [2, 3]. Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen [4-8], les rayons X sont, aujourd'hui, à la base d'une des méthodes d'analyse les plus utilisées, dans la mesure où elle procure des informations précises sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace [3,9].

Les modèles structuraux obtenus par DRX sur monocristal sont validés par les deux principaux facteurs d'accord ou de reliabilité, pondéré ( $R_1$ ) et non pondéré ( $wR_2$ ) donnés par les relations ci-dessous [10,11]. Et d'une estimation de variance S (Good OF Fitness).

$$R_1 = \frac{\sum \| F_o / - / F_c \|}{\sum F_o /}$$

$$wR_2 = \{ \sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w (F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

$$G.O.F = S = \{ \sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-m) \}^{1/2}$$

$F_o$  : Facteurs de structure observés

$F_c$  : Facteurs de structure calculés

n : nombre de réflexions dans l'affinement

m : nombre de paramètres dans l'affinement

## ***Références***

- [1] M. M. A. Bensegueni, thèse de doctorat, Université Freres mentouri ; Constantine 1, (2015).
- [2] A. Ouakkaf, Thèse de doctorat, Université de larbi ben m'hidi, Oum el bouaghi, (2017).
- [3] S. Amari, Thèse de magistère, Université de constantine 1, (2014).
- [4] A. B. Aronol, Development of concepts of physics, from the rationalization of mechanics To the first theory of atomic structure, Reading, Massachusetts., Addison- wesley, (1965).
- [5] F. Baker, George. Rontgen Rays. New york: Harper and Brothers, (1899).
- [6] B. Bowers, X-R ays and heir Discovery. London Her Majesty s stationary office, (1969).
- [7] J. G. A. Crowther, Short History of science, London: Methuem E d : ltd, (1969)151-161.
- [8] O. Glasser. "Wilhelm Conrad sntgen", classical Descriptions in radiology, Andre J. Bruwe, Ed: Spring field. Illinois, C. C. Thomas, Shorter vertion of this book, (1964)23-46.
- [9] F. Serna, J. Lagneau, J-M. Carpentier, La diffraction des rayons X : Une Technique Puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, Chimie Nouvelle, (2014)116.
- [10] M. I. Zohir, Thèse de magistère, Université de Constantine 1, (2014).
- [11] P. Ramasami, M. G. Bhowon, S. J. Lalloo, H. L. K. Wah, Crystallizing Ideas-The Role Of Chemistry, 1st Ed: Springer International Publishing Swizerland, (2016).

## ***II. Méthodes d'analyses thermiques***

L'analyse thermique constitue un terme général pour désigner un ensemble de techniques ayant en commun le fait de permettre, en fonction de la température, d'évaluer des grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon [1].

### ***II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)***

Des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques peuvent se caractériser par des variations de masse des échantillons lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnements diverses, tel qu'un changement de température [2].

La thermogravimétrie est ainsi basée sur la mesure de la masse d'un échantillon au cours d'un chauffage à vitesse constante, cette technique est principalement utilisée dans l'étude de la dégradation des matériaux, on utilise une thermo-balance pour réaliser ces mesures [3]. Les échantillons sont placés dans une coupelle elle-même placée sur le portoir de la thermo-balance le tout dans un four, si la vitesse de chauffe est le principal paramètre pouvant être contrôlé, on peut également contrôler l'atmosphère et travailler sous azote pour éviter les dégradations oxydatives [1, 2].

### ***II.2. Analyse calorimétrique différentielle***

Cette technique principalement connue sous sa dénomination anglaise DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement [2-4].

### ***II. 3. Condition d'enregistrement***

Une analyse thermogravimétrique et une analyse calorimétrique différentielle ont été effectuées simultanément en utilisant un instrument NETZSCH STA. Les échantillons (18,75 mg) ont été chauffés dans de l'air statique à l'aide d'un creuset en alumine à une vitesse de chauffage de 5°C / min dans une plage de températures allant de 20 à 400°C.

### ***Références***

- [1] H. Akkari, Thèse de doctorat, Université de 20 août 1955, Skikda, (2007).
- [2] A. Loiseau, Thèse de doctorat, Université du Maine, (2006).
- [3] Y. Bentahar, Thèse de doctorat, Université de Abdelmalek Essaadi, Tetouan, (2016).
- [4] F. Mauss, Thèse de doctorat, De l'institut nationale polytechnique de Grenoble et de l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, (1994).

### ***III. Analyses spectrométriques***

La plupart des méthodes physiques d'analyse des structures des matériaux résultent d'une interaction de la matière avec les radiations électromagnétiques de différentes énergies, selon cette énergie l'effet sur les molécules est différent [1].

#### ***III.1. Spectroscopie infrarouge***

En ce qui concerne l'infrarouge, l'énergie étant faible, on peut observer uniquement des vibrations moléculaires [1.2]. Rappelons aussi que l'état physique de la substance est accessible par cette méthode puisque le spectre infrarouge tient compte à la fois des vibrations de la molécule elle-même et de celles du réseau cristallin [2]. La détermination de certaines caractéristiques structurales ouvre la voie à une importante application des spectres infrarouges; en effet l'étude des spectres indique la présence ou non des bandes caractéristiques de groupements donnés dans des molécules et conduit à la structure partielle ou totale de l'échantillon analysé [2, 3]. Cette méthode est très utilisée pour contrôler les synthèses chimiques [3].

#### ***III.2. Spectrométrie Raman***

La Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui ne repose pas, contrairement à l'infrarouge moyen et proche, sur l'absorbance d'un échantillon mais sur sa capacité à diffuser de manière inélastique la lumière [4].

Lors de l'excitation par une puissante onde monochromatique (typiquement Laser), le faisceau est dans sa quasi-totalité transmis alors qu'une infime partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation des photons sans se conformer aux règles classiques de l'optique géométrique) [5].

#### ***III.3. Condition d'enregistrement***

Les mesures de vibration ont été effectuées à température ambiante. Le spectre FT-IR a été enregistré avec le spectromètre Bruker VERTEX 70 dans la région de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les poudres polycristallines ont été obtenues par broyage en un mortier d'agate. Le spectre Raman à transformée de Fourier (FT-Raman) a été enregistré avec le module Raman RAM II fixé au spectromètre Bruker VERTEX 70 équipé d'un détecteur Ge refroidi à la température de l'azote liquide.

### ***Références***

- [1] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3eme Ed.: Academic Pres, (1990).
- [2] B. Schrader, Ed: Infrared and Raman Spectroscopy, VCH, (1994).
- [3] G. Turrell, Infrared and Raman Spectra of Crystals, Academic Press, London, (1972).
- [4] P. Chalus, Y. Roggo, M. Ulmschneider, Technologie Appliquée, Spectra Analyse 252(2006).
- [5] J. Loader, Basic Laser Raman Spectroscopy, Heyden, Sons, Ltd, Sadtler Research , (1970).

**I. Le composé**

***Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2,4 triazol-4-ium) selenate dihydrate***

**Tableau BI.1.** Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes (Å<sup>2</sup>)

| Atome | X          | Y          | Z           | $U_{ISO}^*/U_{EO}$ |
|-------|------------|------------|-------------|--------------------|
| Se1   | 0.5        | 0.85412(3) | 0.75        | 0.01960(10)        |
| O4    | 0.51289(7) | 0.4955(2)  | 1.0044(2)   | 0.0304(3)          |
| N3    | 0.61184(7) | 1.4673(2)  | 0.94763(10) | 0.0221(2)          |
| H3    | 0.6023     | 1.5399     | 0.8893      | 0.027*             |
| N1    | 0.62120(8) | 1.3695(2)  | 1.10583(12) | 0.0253(3)          |
| H1    | 0.6181     | 1.3719     | 1.168       | 0.03*              |
| O3    | 0.43005(8) | 0.6891(2)  | 0.73323(11) | 0.0345(3)          |
| O1    | 0.66293(8) | 1.2108(3)  | 0.80922(11) | 0.0374(3)          |
| C1    | 0.67284(9) | 1.1382(2)  | 0.89697(14) | 0.0245(3)          |
| N2    | 0.65332(7) | 1.1990(2)  | 1.06719(11) | 0.0250(3)          |
| N4    | 0.56036(9) | 1.7163(3)  | 1.04235(12) | 0.0330(3)          |
| H4A   | 0.5519     | 1.7432     | 1.0999      | 0.04*              |
| H4B   | 0.546      | 1.8101     | 0.9908      | 0.04*              |
| C3    | 0.59545(8) | 1.5311(2)  | 1.03319(11) | 0.0220(3)          |
| C2    | 0.64661(8) | 1.2643(2)  | 0.97239(11) | 0.0215(3)          |
| O2    | 0.70628(7) | 0.9523(2)  | 0.93786(11) | 0.0357(3)          |
| H2    | 0.7238     | 0.894      | 0.8966      | 0.054*             |
| O1W   | 0.75488(9) | 1.3092(3)  | 1.32592(13) | 0.0389(3)          |
| H2W   | 0.7737(16) | 1.286(6)   | 1.284(3)    | 0.058*             |
| H1W   | 0.7773(17) | 1.412(6)   | 1.361(3)    | 0.058*             |

**Tableau BI.2.** Facteurs d'agitation thermique anisotropes

|     | U11         | U22         | U33         | U12        | U13        | U23        |
|-----|-------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| Se1 | 0.02501(14) | 0.01965(13) | 0.01556(12) | 0          | 0.00854(8) | 0          |
| O4  | 0.0382(6)   | 0.0298(6)   | 0.0229(5)   | -0.0091(4) | 0.0095(4)  | 0.0006(5)  |
| N3  | 0.0286(6)   | 0.0223(6)   | 0.0173(5)   | 0.0023(4)  | 0.0099(4)  | 0.0026(5)  |
| N1  | 0.0344(7)   | 0.0272(7)   | 0.0170(6)   | 0.0014(4)  | 0.0120(5)  | 0.0024(5)  |
| O3  | 0.0435(7)   | 0.0408(6)   | 0.0239(6)   | -0.0086(5) | 0.0175(5)  | -0.0189(5) |
| O1  | 0.0524(8)   | 0.0389(7)   | 0.0300(7)   | 0.0051(6)  | 0.0256(6)  | 0.0099(6)  |
| C1  | 0.0269(7)   | 0.0251(7)   | 0.0241(7)   | -0.0017(5) | 0.0118(6)  | -0.0004(5) |
| N2  | 0.0311(6)   | 0.0236(6)   | 0.0215(6)   | 0.0016(5)  | 0.0103(5)  | 0.0022(5)  |
| N4  | 0.0481(9)   | 0.0282(6)   | 0.0283(7)   | -0.0006(6) | 0.0201(6)  | 0.0099(6)  |
| C3  | 0.0256(6)   | 0.0234(7)   | 0.0184(6)   | -0.0013(5) | 0.0088(5)  | -0.0007(5) |
| C2  | 0.0238(6)   | 0.0210(6)   | 0.0209(6)   | -0.0005(5) | 0.0086(5)  | 0.0006(5)  |
| O2  | 0.0460(7)   | 0.0326(6)   | 0.0311(6)   | -0.0002(5) | 0.0159(5)  | 0.0142(5)  |
| O1W | 0.0493(8)   | 0.0388(7)   | 0.0378(8)   | -0.0086(6) | 0.0269(7)  | -0.0156(6) |

**Tableau BI.3.** Distances inter atomique (Å)

| Atome1-atome2 | Distance   |                  |
|---------------|------------|------------------|
|               | XRD        | UHF/6-311G (d.p) |
| Se1- O4       | 1.6269(11) | 1.5989           |
| Se1 -O4       | 1.6269(11) | 1.5734           |
| Se1 -O3       | 1.6492(13) | 1.603            |
| Se1 -O3       | 1.6492(13) | 1.7663           |
| N3- C3        | 1.3494(18) | 1.3314           |
| N3- C2        | 1.3651(19) | 1.3735           |
| N3- H3        | 0.86       | 1.0347           |
| N1 -C3        | 1.341(2)   | 1.3302           |
| N1 -N2        | 1.3776(19) | 1.3534           |
| N1- H1        | 0.86       | 0.9966           |
| C1- O1        | 1.212(2)   | 1.1731           |
| C1- O2        | 1.305(2)   | 1.3124           |
| C1- C2        | 1.483(2)   | 1.4953           |
| N2- C2        | 1.299(2)   | 1.2677           |
| N4- C3        | 1.320(2)   | 1.3097           |
| N4- H4A       | 0.86       | 0.9942           |
| N4- H4B       | 0.86       | 1.0173           |
| O2 -H2        | 0.82       | 0.9466           |
| O1W- H1W      | 0.78(4)    | 0.9432           |
| O1W -H2W      | 0.80(3)    | 0.9432           |

**Tableau BI.4.** Angles de liaisons (°)

| Atome1-atome2-atome3 | Angle      |                  |
|----------------------|------------|------------------|
|                      | XRD        | UHF/6-311G (d.p) |
| O4- Se1- O4          | 114.20(9)  | 117.9298         |
| O4- Se1- O3          | 109.02(6)  | 109.3591         |
| O4 -Se1- O3          | 108.24(7)  | 102.2259         |
| O4 -Se1- O3          | 108.24(7)  | 104.3011         |
| O4- Se1- O3          | 109.02(6)  | 116.8517         |
| O3- Se1- O3          | 107.95(11) | 104.0.372        |
| C3 -N3- C2           | 106.09(12) | 105.9811         |
| C3 -N3 -H3           | 127        | 125.0561         |
| C2- N3- H3           | 127        | 128.9603         |
| C3- N1 -N2           | 110.67(13) | 111.7293         |
| C3- N1 -H1           | 124.7      | 126.0607         |
| N2- N1- H1           | 124.7      | 122.2096         |
| O1 -C1- O2           | 127.34(16) | 126.2521         |
| O1 -C1 -C2           | 120.75(14) | 123.4835         |
| O2- C1- C2           | 111.91(14) | 110.2644         |
| C2- N2- N1           | 104.17(13) | 104.3474         |
| C3- N4- H4A          | 120        | 118.1449         |
| C3- N4- H4B          | 120        | 120.9002         |
| H4A- N4- H4B         | 120        | 120.9458         |
| N4 -C3- N1           | 127.16(15) | 126.5104         |
| N4 -C3- N3           | 126.18(14) | 127.7371         |
| N1 -C3 -N3           | 106.66(13) | 105.7524         |
| N2 -C2- N3           | 112.41(13) | 112.1897         |
| N2- C2- C1           | 125.46(14) | 123.5786         |
| N3- C2 -C1           | 122.13(13) | 124.2317         |
| C1 -O2- H2           | 109.5      | 110.3641         |
| H1W- O1W- H2W        | 104(3)     | 106.3044         |

**Tableau BI.5.** Angles de torsion (°)

| Atome1-atome2-<br>atome3-atome4 | Angle de torsion |                  |
|---------------------------------|------------------|------------------|
|                                 | XRD              | UHF/6-311G (d.p) |
| C3 -N1- N2- C2                  | 0.63(18)         | - 0.0273         |
| N2- N1-C3- N4                   | 178.60(16)       | 179.9649         |
| N2 -N1- C3- N3                  | - 0.91(18)       | 0.061            |
| C2 -N3 -C3- N4                  | - 178.71(16)     | - 179.9695       |
| C2 -N3 -C3- N1                  | 0.81(17)         | - 0.0671         |
| N1 -N2 -C2-N3                   | - 0.10(18)       | - 0.0174         |
| N1- N2 -C2- C1                  | 179.95(15)       | 179.9947         |
| C3 -N3 -C2 -N2                  | - 0.45(18)       | 0.0549           |
| C3- N3- C2- C1                  | 179.51(14)       | - 179.9573       |
| O1 -C1-C2- N2                   | 178.63(17)       | - 0.6404         |
| O2 -C1- C2 -N2                  | - 1.9(2)         | 179.3475         |
| O1 -C1- C2 -N3                  | - 1.3(2)         | 179.3732         |
| O2- C1- C2- N3                  | 178.10(15)       | - 0.6389         |

**Tableau BI.6.** Distribution de la charge calculée par les méthodes de Mulliken et NBO au niveau UHF / 6-311 (d.p)

| Les atomes | Charge atomique (Mulliken) | Charge naturelle (NBO) |
|------------|----------------------------|------------------------|
| Se1        | 1.641082                   | 2.90775                |
| O2         | - 0.781638                 | - 1.15749              |
| O3         | - 0.310121                 | - 0.45760              |
| O4         | - 0.768436                 | - 1.15261              |
| O5         | - 0.653709                 | - 1.06074              |
| O10        | - 0.398380                 | - 0.62333              |
| O18        | - 0.394299                 | - 0.72424              |
| O20        | - 0.533718                 | - 0.94193              |
| N6         | - 0.540747                 | - 0.63854              |
| N8         | - 0.369597                 | - 0.43255              |
| N12        | - 0.2109971                | - 0.24280              |
| N13        | - 0.612711                 | - 0.81997              |
| C11        | 0.569446                   | 0.92559                |
| C16        | 0.819794                   | 0.78075                |
| C17        | 0.357888                   | 0.33005                |
| H7         | 0.400537                   | 0.51312                |
| H9         | 0.298524                   | 0.448897               |
| H14        | 0.260568                   | 0.41497                |
| H15        | 0.345799                   | 0.47574                |
| H19        | 0.298689                   | 0.50276                |
| H21        | 0.290453                   | 0.47604                |
| H22        | 0.290548                   | 0.47607                |

**Tableau BI.7.** Analyse de la théorie de perturbation de second ordre de la matrice de Fock en NBO

| Type | Donneur | Type | Accepteur | E <sup>(2)</sup> (Kcal/mol) |
|------|---------|------|-----------|-----------------------------|
| LP   | O2      | σ*   | Se1-O3    | 13.66                       |
| LP   | O4      | σ*   | Se1-O3    | 15.72                       |
| LP   | O5      | σ*   | Se1-O2    | 11.12                       |
| LP   | O5      | σ*   | Se1-O4    | 10.81                       |
| LP   | O5      | σ*   | Se1-O3    | 20.06                       |
| LP   | O2      | σ*   | N6-H7     | 6.13                        |
| LP   | O2      | σ*   | N6-H7     | 8.11                        |
| LP   | O2      | σ*   | N6-H7     | 5.58                        |

|       |         |            |         |       |
|-------|---------|------------|---------|-------|
| LP    | O4      | $\sigma^*$ | N13-H15 | 4.26  |
| LP    | O4      | $\sigma^*$ | N13-H15 | 2.24  |
| $\pi$ | O10-C11 | $\pi^*$    | N12-H17 | 2.69  |
| $\pi$ | N12-C17 | $\pi^*$    | O10-C11 | 6.49  |
| LP    | N6      | $\pi^*$    | N12-C17 | 32.33 |
| LP    | N8      | $\pi^*$    | N12-C17 | 19.11 |
| LP    | O18     | $\pi^*$    | C10-C11 | 33.47 |
| LP    | O10     | $\sigma^*$ | C11-O17 | 16.14 |
| LP    | O10     | $\sigma^*$ | C11-O18 | 21.48 |
| LP    | O20     | $\sigma^*$ | N8-H9   | 2.00  |

**Tableau BI.8.** Fréquences FT-IR /FT-Raman expérimentales et calculées par la méthode UHF / 6-311 (d,p) ainsi que leurs intensités relatives et leurs attributions.

| Nombre d'ondes observé (cm <sup>-1</sup> ) |         | HF/ 6-311G (d,p)<br>Nombre d'onde calculé (cm <sup>-1</sup> ) |                                 |                 |                   | Affectation  |
|--|---------|---|---------------------------------|-----------------|-------------------|--|
| FT-IR                                      | FT-IR   | Unscaled <sup>1</sup>   | Scaled <sup>2</sup><br>(0.9051) | Intensité<br>IR | Activité<br>Raman |  |
| 3409vwb                                    |         | 4212  | 3812                            | 120.5492        | 42.8720           | $\nu_{asy}(\text{H}_2\text{O})$                                  |
|  |         | 4121  | 3730                            | 58.4087         | 75.7897           | $\nu_{sy}(\text{H}_2\text{O})$                                   |
|  |         | 4114  | 3724                            | 210.1026        | 75.7727           | $\nu(\text{O-H})_{\text{COH}}$                                   |
|  |         | 3874  | 3506                            | 384.0157        | 92.4880           | $\nu_{asy}(\text{NH}_2)$   |
| 3400vwb                                    |         | 3837  | 3472                            | 242.4008        | 64.5983           | $\nu(\text{NH})$   |
| 3303vwb                                    |         |   |                                 |                 |                   | $\nu_{sy}(\text{NH}_2)$  |
| 3163wb                                     | 3115vwb |   |                                 |                 |                   | $\nu(\text{O-H})_{\text{COH}}$                                   |
| 2980m                                      |         | 3412  | 3088                            | 1708.6756       | 180.5175          | $\nu_{sy}(\text{NH}_2)$  |
|  |         | 3125  | 2828                            | 1551.9212       | 96.1561           | $\nu(\text{NH})$   |
| 1684s                                      | 1689m   | 2054  | 1859                            | 446.4886        | 19.0628           | $\nu(\text{C=O})$  |
|  |         | 1889  | 1710                            | 798.3022        | 5.3059            | $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{NH}_2)$                          |
|  |         | 1845  | 1670                            | 17.1799         | 44.1228           | $\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{NH}_2)$                          |
| 1625s                                      | 1636vw  | 1809  | 1637                            | 41.3721         | 20.7355           | $\delta_{sy}(\text{NH}_2)$                                       |
| 1559s                                      | 1566m   | 1762  | 1595                            | 109.2137        | 7.4025            | $\delta(\text{H}_2\text{O})$                                     |
|  |         | 1503s   | 1530b                           | 1682            | 1522              | 81.4168  |
| 1418m                                      | 1457m   | 1606  | 1454                            | 4.5148          | 25.0263           |  |
|  |         | 1537  | 1391                            | 138.6997        | 3.2723            | $\delta(\text{NH}) + \delta\text{CC}$                            |
| 1356vs                                     | 1350mb  | 1513  | 1369                            | 4.2781          | 4.4612            | $\delta(\text{O-H})_{\text{COH}}$                                |
| 1247m                                      | 1236vw  | 1363  | 1234                            | 22.1296         | 2.4002            | $\delta(\text{NH}) + \nu\text{CC}$                               |
| 1110m                                      | 1116m   | 1309  | 1185                            | 238.1951        | 3.6616            | $\nu(\text{C-OH})$   |
|  |         | 1226  | 1110                            | 71.2747         | 8.0489            | $\delta(\text{HNN}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{C-OH})$ |
|  |         | 1212  | 1097                            | 7.6944          | 1.7302            | $\delta_{asy}(\text{NH}_2)$                                      |
| 1047s                                      | 1073m   | 1181  | 1069                            | 13.6641         | 12.5214           | $\delta_{asy}(\text{NH}_2)$                                      |
| 1011s                                      |         | 1007w   | 1097                            | 993             | 35.8025           | 13.7444  |
| 924shw                                     | 912w    | 1060  | 959                             | 272.1149        | 4.6145            | $\nu_3(\text{SeO}_4)$  |
|  |         | 1021  | 924                             | 125.9021        | 0.1489            | $\delta(\text{NH})$  |

|        |        |     |     |          |         |  |
|--------|--------|-----|-----|----------|---------|--|
| 894m   |        | 994 | 900 | 156.7378 | 5.1314  | $\nu_3(\text{SeO}_4)$  |
|        | 861w   | 950 | 860 | 111.7402 | 34.3434 | $\nu_3(\text{SeO}_4)$  |
| 819m   | 818m   | 897 | 812 | 2.2322   | 2.0415  | $\gamma$ CC  |
| 777s   |        | 843 | 763 | 1.6834   | 3.9235  | $\gamma(\text{O-H})$   |
|        |        | 834 | 755 | 0.0299   | 0.0771  |  |
|        | 733w   | 828 | 749 | 13.7128  | 0.1248  | $\gamma(\text{NH}_2)$  |
| 688s   |        | 773 | 700 | 322.2217 | 0.0761  | $\gamma(\text{NH}_2) + \gamma$ CC                                  |
|        |        | 755 | 683 | 97.7731  | 1.7716  | $\delta(\text{CO})$  |
|        |        | 709 | 642 | 75.5228  | 12.9067 | $\nu_1(\text{SeO}_4)$  |
| 623m   |        | 701 | 635 | 0.8925   | 2.1371  | $\gamma$ (H <sub>2</sub> O)  |
| 556sh  | 571vw  | 595 | 539 | 128.0701 | 2.1570  | $\delta$ (OH)  |
| 526shw |        | 594 | 538 | 27.5827  | 1.7802  |  |
|        |        | 573 | 519 | 103.1159 | 0.5259  | $\gamma$ (H <sub>2</sub> O)+ $\gamma$ (NH <sub>2</sub> )           |
| 460s   |        |     |     |          |         |  |
| 436sh  | 413w   | 477 | 432 | 98.4451  | 1.2273  | $\nu_4(\text{SeO}_4)$  |
|        |        | 454 | 411 | 85.7101  | 2.8460  |  |
|        |        | 428 | 387 | 15.0890  | 4.8055  |  |
|        |        | 424 | 384 | 56.2785  | 4.4098  | $\nu_4(\text{SeO}_4) + \delta$ (H <sub>2</sub> O)+ $\delta$ (Ring) |
|        | 372vw  | 422 | 382 | 63.1777  | 3.7334  | $\nu_2(\text{SeO}_4)+ \delta$ (H <sub>2</sub> O) + $\delta$ (Ring) |
|        |        | 385 | 349 | 0.9098   | 2.9501  | $\nu_2(\text{SeO}_4)$  |
|        | 327vw  | 355 | 321 | 293.2261 | 1.3052  | $\gamma$ (H <sub>2</sub> O)  |
|        |        | 347 | 314 | 1.8585   | 0.0440  |  |
|        |        | 342 | 310 | 1.1587   | 4.0977  | $\nu_2(\text{SeO}_4)$  |
|        | 252vs  | 289 | 262 | 21.7791  | 0.4451  | $\delta(\text{H}_2\text{O})$                                       |
|        |        | 227 | 184 | 0.2081   | 2.2092  | $\gamma$ (H <sub>2</sub> O)  |
|        | 198shw | 211 | 191 | 14.8284  | 0.6454  |  |
|        |        | 178 | 161 | 1.8485   | 1.0791  | $\delta$ (H <sub>2</sub> O)  |
|        |        | 167 | 151 | 23.1649  | 0.0719  |  |
|        |        | 149 | 135 | 4.3184   | 0.0168  | $\gamma$ (H <sub>2</sub> O) +Lattice vibration                     |
|        | 109s   | 137 | 124 | 0.3593   | 0.1020  | Lattice vibration  |
|        |        | 94  | 85  | 1.0154   | 0.5885  | $\delta(\text{H}_2\text{O})$ +Lattice vibration                    |
|        | 69s    | 64  | 58  | 5.2792   | 0.0890  | $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ + Lattice vibration                   |
|        |        | 50  | 45  | 1.9495   | 0.1965  | $\gamma$ (H <sub>2</sub> O)  |
|        |        | 44  | 40  | 3.0069   | 0.5167  | $\delta$ (H <sub>2</sub> O) + Lattice vibration                    |
|        |        | 36  | 33  | 4.1838   | 0.7320  | $\gamma(\text{O=CO})$  |
|        |        | 13  | 12  | 0.1251   | 0.1251  |  |
|        |        | -52 | -47 | 0.3416   | 0.2516  |  |

**Abbreviations:** *s*, strong; *w*, weak; *v*, very; *m*, medium; *b*, broad; *sh*, shoulder; *v*, stretching,  $\delta$ , in-plan bending;  $\gamma$ , out-of-plan bending.

> <sup>1</sup> non mis à l'échelle, <sup>2</sup> mis à l'échelle

# ANNEXE .B

## DONNÉES EXPÉRIMENTALES DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS

## II. Le composé p-phenylenediammonium dinitrate

**Tableau BII.1.** Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes (Å<sup>2</sup>)

| Atome | X          | Y           | Z           | U <sub>ISO</sub> */U <sub>EQ</sub> |
|-------|------------|-------------|-------------|------------------------------------|
| N1A   | 0.9767(5)  | 0.0102(2)   | 0.07604(6)  | 0.0251(6)                          |
| H1A1  | 0.9356     | 0.0879      | 0.083       | 0.038*                             |
| H1A2  | 1.134      | - 0.0112    | 0.0851      | 0.038*                             |
| H1A3  | 0.8531     | - 0.043     | 0.0839      | 0.038*                             |
| C1A   | 0.9888(5)  | 0.0053(3)   | 0.03679(7)  | 0.0233(6)                          |
| C11A  | 1.0327(12) | 0.1139(5)   | 0.01754(15) | 0.0280(12)                         |
| H11A  | 1.0542     | 0.1904      | 0.0293      | 0.034*                             |
| C13A  | 0.9557(12) | - 0.1076(5) | 0.01997(15) | 0.0290(12)                         |
| H13A  | 0.9255     | 0.0334      | 0.0334      | 0.035*                             |
| N1B   | 0.9715(5)  | 0.2785(2)   | 0.17387(6)  | 0.0276(6)                          |
| H1B1  | 0.8391     | 0.2304      | 0.166       | 0.041*                             |
| H1B2  | 1.1255     | 0.2487      | 0.1657      | 0.041*                             |
| H1B3  | 0.9489     | 0.3568      | 0.166       | 0.041*                             |
| C1B   | 0.9733(5)  | 0.2781(3)   | 0.21322(7)  | 0.0247(6)                          |
| C12B  | 0.9264(12) | 0.1669(6)   | 0.23163(15) | 0.0319(13)                         |
| H12B  | 0.8952     | 0.0928      | 0.219       | 0.038*                             |
| H14B  | 1.0157(12) | 0.3889(6)   | 0.23111(14) | 0.0299(13)                         |
| N1    | 1.0441     | 0.463       | 0.2184      | 0.036*                             |
| O11   | 0.4024(5)  | 0.0471(3)   | 0.16160(6)  | 0.0315(6)                          |
| O12   | 0.4772(5)  | 0.1595(2)   | 0.16024(7)  | 0.0451(7)                          |
| O13   | 0.1640(4)  | 0.0242(2)   | 0.15390(6)  | 0.0364(6)                          |
| N2    | 0.5542(6)  | - 0.0359(3) | 0.17082(9)  | 0.0656(9)                          |
| O21   | 0.5908(5)  | 0.2757(2)   | 0.08753(6)  | 0.0292(6)                          |
| O22   | 0.5087(5)  | 0.3860(2)   | 0.09063(7)  | 0.0475(7)                          |
| O23   | 0.8321(4)  | 0.2545(2)   | 0.09555(6)  | 0.0334(6)                          |
|       | 0.4456(5)  | 0.1909(3)   | 0.07723(7)  | 0.0564(8)                          |

**Tableau B2.2.** Facteurs d'agitation thermique anisotropes

| Atome | U11        | U22        | U33        | U12          | U13          | U23          |
|-------|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| N1A   | 0.0269(12) | 0.0280(13) | 0.0206(12) | - 0.0003(9)  | - 0.0014(9)  | - 0.0001(10) |
| C1A   | 0.0215(14) | 0.0264(14) | 0.0219(14) | - 0.0004(10) | - 0.0011(10) | - 0.0016(11) |
| C11A  | 0.037(3)   | 0.018(3)   | 0.030(3)   | - 0.003(2)   | - 0.001(2)   | - 0.001(2)   |
| C13A  | 0.039(3)   | 0.020(3)   | 0.029(3)   | 0.006(2)     | 0.001(2)     | - 0.002(2)   |
| N1B   | 0.0299(13) | 0.0256(13) | 0.0272(12) | 0.0008(9)    | - 0.0008(10) | 0.0017(11)   |
| C1B   | 0.0223(14) | 0.0275(15) | 0.0244(14) | 0.0006(11)   | 0.0003(11)   | 0.0019(12)   |
| C12B  | 0.038(3)   | 0.021(3)   | 0.037(3)   | - 0.007(2)   | 0.000(3)     | - 0.002(3)   |
| C14B  | 0.035(3)   | 0.026(3)   | 0.029(3)   | 0.005(2)     | - 0.002(2)   | - 0.007(3)   |
| N1 0  | 0.0308(14) | 0.0324(15) | 0.0314(13) | 0.0009(10)   | - 0.0017(11) | - 0.0004(11) |
| O11   | 0.0388(13) | 0.0381(14) | 0.0584(15) | - 0.0013(11) | 0.0026(11)   | - 0.0111(11) |
| O12   | 0.0273(11) | 0.0335(13) | 0.0486(13) | - 0.0007(9)  | - 0.0015(10) | - 0.0048(9)  |
| O13   | 0.0487(17) | 0.0512(18) | 0.097(2)   | 0.0111(15)   | - 0.0212(15) | 0.0142(13)   |
| N2    | 0.0288(14) | 0.0327(15) | 0.0261(12) | - 0.0001(10) | - 0.0003(10) | - 0.0010(11) |
| O21   | 0.0420(14) | 0.0361(14) | 0.0644(16) | 0.0029(11)   | - 0.0074(12) | 0.0126(11)   |

|     |            |            |            |              |              |              |
|-----|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| O22 | 0.0260(11) | 0.0313(13) | 0.0428(12) | - 0.0009(9)  | - 0.0020(9)  | 0.0032(9)    |
| O23 | 0.0453(15) | 0.0507(17) | 0.0732(18) | - 0.0163(14) | - 0.0136(13) | - 0.0156(13) |

**Tableau BII.3.** Distances inter atomiques (Å)

| Liaison    | Distance | Liaison    | Distance  |
|------------|----------|------------|-----------|
| N1-O13     | 1.217(4) | N1A- H12A  | 0.89      |
| N1-O11     | 1.254(3) | C1A -C2A   | 1.567(2)  |
| N1-O12     | 1.256(3) | N2- O23    | 1.222(3)  |
| N1A- C1A   | 1.461(3) | N2 -O21    | 1.249(3)  |
| N1A- H1A1  | 0.89     | N2 -O22    | 1.270(3)  |
| N1A -H1A2  | 0.89     | C1B -C11B  | 1.351(7)  |
| N1A -H1A3  | 0.89     | C1B- C14B  | 1.370(6)  |
| C1A- C13A  | 1.365(6) | C1B- C13B  | 1.376(7)  |
| C1A -C12A  | 1.367(7) | C1B- C14B  | 1.386(7)  |
| C1A- C14A  | 1.373(7) | N1B- C1B   | 1.462(3)  |
| C1A- C11A  | 1.376(6) | C11B-C11B  | 1.397(13) |
| C11A- C13A | 1.397(7) | N1B -H1B2  | 0.89      |
| C11A- H11A | 0.93     | N1B -H1B1  | 0.89      |
| C13A- C11A | 1.397(7) | N1B -H1B3  | 0.89      |
| C13A- H13A | 0.93     | C13B- C13B | 1.394(12) |
| C12A- C14A | 1.392(8) | C13B- H13B | 0.93      |
| C12A- H12A | 0.93     | C12B- H12B | 0.93      |
| C14A- C12A | 1.392(8) | C12B- C12B | 1.365(11) |
| C14A -H14A | 0.93     | C12B- H12B | 0.93      |
| N1A -H13A  | 0.89     | C14B- C14B | 1.404(11) |
| N1A -H11A  | 0.89     | C14B- H14B | 0.93      |

**Tableau BII.4.** Angles de liaisons (°)

| Atome1-Atom2-Atom3 | Angle (°) | Atome1-Atom2-Atom3 | Angle (°) |
|--------------------|-----------|--------------------|-----------|
| O13- N1- O11       | 121.0(3)  | O23- N2- O21       | 121.6(3)  |
| O13- N1 -O12       | 121.5(3)  | O23 -N2 -O22       | 120.9(3)  |
| O11- N1 -O12       | 117.5(3)  | O21- N2- O22       | 117.5(2)  |
| C1A- N1A -H1A1     | 109.5     | C1B- N1B -H1B1     | 109.5     |
| C1A -N1A- H1A2     | 109.5     | C1B- N1B- H1B2     | 109.5     |
| H1A1- N1A -H1A2    | 109.5     | H1B1- N1B -H1B2    | 109.5     |
| C1A -N1A- H1A3     | 109.5     | C1B -N1B- H1B3     | 109.5     |
| H1A1- N1A- H1A3    | 109.5     | H1B1- N1B -H1B3    | 109.5     |
| H1A2 -N1A- H1A3    | 109.5     | H1B2- N1B- H1B3    | 109.5     |
| C13A-C1A- C12A     | 71.8(4)   | C11B- C1B -C14B    | 81.0(5)   |
| C13A- C1A- C14A    | 80.0(4)   | C11B- C1B -C13B    | 121.2(4)  |
| C12A- C1A -C14A    | 121.1(4)  | C14B -C1B -C13B    | 70.8(4)   |
| C13A -C1A- C11A    | 121.4(4)  | C11B -C1B- C12B    | 70.1(5)   |
| C12A- C1A -C11A    | 80.3(4)   | C14B- C1B- C12B    | 121.4(4)  |
| C14A -C1A -C11A    | 72.0(4)   | C13B -C1B -C12B    | 82.2(4)   |
| C13A- C1A -N1A     | 118.9(3)  | C11B -C1B -N1B     | 119.3(3)  |
| C12A -C1A- N1A     | 119.2(3)  | C14B- C1B- N1B     | 118.9(3)  |
| C14A -C1A -N1A     | 119.7(3)  | C13B -C1B- N1B     | 119.5(3)  |

|                  |          |                  |          |
|------------------|----------|------------------|----------|
| C11A -C1A- N1A   | 119.7(3) | C12B- C1B -N1B   | 119.7(3) |
| C1A -C11A- C13A  | 119.0(5) | C1B -C11B -C11B  | 119.7(3) |
| C1A -C11A -H11A  | 120.5    | C1B -C11B -H11B  | 120.2    |
| C13A -C11A -H11A | 120.5    | C11B-C11B- H11B  | 120.2    |
| C1A- C13A -C11A  | 119.6(5) | C1B -C13B -C13B  | 119.2(3) |
| C1A -C13A -H13A  | 120.2    | C1B -C13B -H13B  | 120.4    |
| C1A -C12A -C14A  | 119.2(5) | C13B -C13B-H13B  | 120.4    |
| C14A -C12A -H12A | 120.4    | C12B -C12B- C1B  | 119.6(3) |
| C14A- C12A- H12A | 120.4    | C12B -C12B- H12B | 120.2    |
| C1A -C14A -C12A  | 119.7(5) | C1B- C12B- H12B  | 120.2    |
| C1A- C14A- H14A  | 120.2    | C1B -C14B- C14B  | 119.0(3) |
| C12A -C14A- H14A | 120.2    | C1B -C14B -H14B  | 120.5    |
|                  |          | C14B- C14B -H14B | 120.5    |

**Tableau BII.5.** Angles de torsion (°)

| Atome1-Atom2-Atom3-Atome4 | Angle de torsion | Atome1-Atom2-Atom3-Atome4 | Angle de torsion |
|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| C13A -C1A- C11A- C13A     | - 0.2(9)         | C14B- C1B- C11B -C11B     | - 61.6(4)        |
| C12A- C1A -C11A- C13A     | - 61.9(6)        | C13B -C1B- C11B- C11B     | - 0.6(7)         |
| C14A -C1A- C11A- C13A     | 65.4(6)          | C12B -C1B -C11B -C11B     | 66.6(3)          |
| N1A -C1A- C11A- C13A      | 179.8(4)         | N1B -C1B -C11B- C11B      | - 179.80(16)     |
| C12A- C1A -C13A -C11A     | 66.2(6)          | C11B -C1B- C13B- C13B     | 0.6(7)           |
| C14A -C1A -C13A -C11A     | - 61.3(6)        | C14B -C1B- C13B- C13B     | 66.8(3)          |
| C11A- C1A-C13A- C11A      | 0.2(9)           | C12B -C1B- C13B -C13B     | - 60.4(3)        |
| N1A- C1A -C13A- C11A -    | - 179.8(4)       | N1B- C1B -C13B- C13B      | 179.80(16)       |
| C13A -C1A- C12A- C14A     | - 66.4(7)        | C11B -C1B- C12B -C12B     | - 66.4(4)        |
| C14A -C1A- C12A- C14A     | 0.7(11)          | C14B -C1B- C12B -C12B     | - 1.0(5)         |
| C11A -C1A -C12A-C14A      | 61.3(7)          | C13B -C1B -C12B- C12B     | 60.8(3)          |
| N1A- C1A -C12A- C14A -    | - 180.0(5)       | N1B -C1B- C12B- C12B      | - 179.56(17)     |
| C13A -C1A -C14A -C12A     | 62.3(7)          | C11B- C1B- C14B- C14B     | 61.0(4)          |
| C12A -C1A -C14A -C12A     | 0.7(11)          | C13B- C1B- C14B- C14B     | - 66.6(3)        |
| C11A -C1A -C14A -C12A     | - 65.5(7)        | C12B- C1B- C14B- C14B     | 1.0(5)           |
| N1A -C1A -C14A -C12A      | 180.0(5)         | N1B- C1B -C14B -C14B      | 179.57(17)       |

III. Le composé *p*-phenylenediammonium di (trichloroacetate) 1.5 hydrateTableau BIII.1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes (Å<sup>2</sup>)

| Atome | X           | Y           | Z           | U <sub>ISO</sub> */U <sub>Eq</sub> |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------------------------------|
| Cl1B  | 0.34320(4)  | 0.72333(4)  | 0.85665(3)  | 0.05258(12)                        |
| Cl2A  | 0.37305(5)  | 0.99135(4)  | 0.82627(6)  | 0.06924(16)                        |
| Cl2B  | 0.11526(5)  | 0.77208(5)  | 0.70757(4)  | 0.06198(15)                        |
| Cl3B  | 0.17398(4)  | 0.56220(4)  | 0.76475(4)  | 0.05210(12)                        |
| Cl3A  | 0.51371(4)  | 1.17460(4)  | 0.83733(5)  | 0.05669(13)                        |
| Cl1A  | 0.35957(6)  | 1.14740(6)  | 0.98103(4)  | 0.07616(18)                        |
| O1A   | 0.27532(11) | 1.27119(9)  | 0.75483(10) | 0.0452(3)                          |
| N1A   | 0.45147(12) | 0.42805(10) | 0.78558(9)  | 0.0352(3)                          |
| H13A  | 0.4017      | 0.3744      | 0.7769      | 0.053*                             |
| H11A  | 0.5201      | 0.4097      | 0.7701      | 0.053*                             |
| H12A  | 0.4167      | 0.4786      | 0.7419      | 0.053*                             |
| O1B   | 0.28424(11) | 0.73877(10) | 0.57941(10) | 0.0486(3)                          |
| O1W   | 0.09676(12) | 0.83646(10) | 0.43900(11) | 0.0463(3)                          |
| O2A   | 0.17277(11) | 1.12511(11) | 0.73628(12) | 0.0561(3)                          |
| O2B   | 0.37000(11) | 0.59563(10) | 0.65587(10) | 0.0472(3)                          |
| N1B   | 0.90930(11) | 0.69874(9)  | 0.43546(10) | 0.0330(2)                          |
| H12B  | 0.8534      | 0.6943      | 0.3732      | 0.049*                             |
| H11B  | 0.9694      | 0.739       | 0.4276      | 0.049*                             |
| H13B  | 0.8764      | 0.7253      | 0.4852      | 0.049*                             |
| C1A   | 0.26320(13) | 1.17886(12) | 0.77200(11) | 0.0340(3)                          |
| C1B   | 0.30223(13) | 0.67050(11) | 0.64857(11) | 0.0332(3)                          |
| C3A   | 0.57631(14) | 0.52641(12) | 0.93566(12) | 0.0372(3)                          |
| H3A   | 0.6269      | 0.5437      | 0.8921      | 0.045*                             |
| C4A   | 0.47762(13) | 0.46350(11) | 0.89740(11) | 0.0319(3)                          |
| C4B   | 0.95646(12) | 0.59635(10) | 0.46910(10) | 0.0284(2)                          |
| C5A   | 0.40096(14) | 0.43649(12) | 0.95982(12) | 0.0379(3)                          |
| H5A   | 0.3349      | 0.394       | 0.9324      | 0.046*                             |
| C3B   | 1.06297(13) | 0.56458(11) | 0.44752(12) | 0.0351(3)                          |
| H3B   | 1.105       | 0.6082      | 0.4126      | 0.042*                             |
| C5B   | 0.89323(13) | 0.53310(12) | 0.52156(13) | 0.0366(3)                          |
| H5B   | 0.8219      | 0.5558      | 0.536       | 0.044*                             |
| C2B   | 0.23473(13) | 0.68200(12) | 0.73940(12) | 0.0359(3)                          |
| C2A   | 0.37370(14) | 1.12417(12) | 0.84975(12) | 0.0382(3)                          |
| O2W   | 0.4222(4)   | 0.5266(3)   | 0.4708(3)   | 0.0699(8)                          |
| H22W  | 0.468(6)    | 0.480(5)    | 0.429(6)    | 0.105*                             |
| H12W  | 0.153(3)    | 0.810(3)    | 0.496(3)    | 0.105*                             |
| H11W  | 0.078(3)    | 0.885(3)    | 0.464(3)    | 0.105*                             |
| H21W  | 0.345(7)    | 0.538(5)    | 0.416(6)    | 0.105*                             |

Tableau BIII.2. Facteurs d'agitation thermique anisotropes

|      | U11         | U22        | U33        | U12          | U13         | U23         |
|------|-------------|------------|------------|--------------|-------------|-------------|
| C11B | 0.0547(3)   | 0.0533(3)  | 0.0436(2)  | -0.00907(17) | 0.00125(17) | -0.0079(2)  |
| C12A | 0.0617(3)   | 0.0347(2)  | 0.1136(5)  | 0.0104(2)    | 0.0265(3)   | 0.0088(2)   |
| C12B | 0.0529(3)   | 0.0761(4)  | 0.0592(3)  | 0.0033(2)    | 0.0186(2)   | 0.0297(2)   |
| C13B | 0.0531(2)   | 0.0575(3)  | 0.0497(2)  | -0.00035(18) | 0.02030(18) | -0.0209(2)  |
| C13A | 0.03131(19) | 0.0567(3)  | 0.0799(3)  | 0.0123(2)    | 0.01022(19) | 0.00036(17) |
| C11A | 0.0889(4)   | 0.1052(5)  | 0.0350(2)  | 0.0127(2)    | 0.0171(2)   | 0.0115(3)   |
| O1A  | 0.0423(6)   | 0.0343(6)  | 0.0508(6)  | 0.0089(5)    | -0.0033(5)  | -0.0007(5)  |
| N1A  | 0.0381(6)   | 0.0332(6)  | 0.0322(5)  | -0.0023(4)   | 0.0051(5)   | 0.0028(5)   |
| O1B  | 0.0431(6)   | 0.0510(7)  | 0.0564(7)  | 0.0244(6)    | 0.0213(5)   | 0.0088(5)   |
| O1W  | 0.0452(7)   | 0.0425(7)  | 0.0496(6)  | 0.0050(5)    | 0.0091(5)   | 0.0016(5)   |
| O2A  | 0.0375(6)   | 0.0534(8)  | 0.0710(8)  | 0.0101(6)    | 0.0020(6)   | -0.0105(6)  |
| O2B  | 0.0526(7)   | 0.0444(6)  | 0.0506(6)  | 0.0120(5)    | 0.0238(5)   | 0.0155(5)   |
| N1B  | 0.0351(6)   | 0.0287(6)  | 0.0338(5)  | 0.0022(4)    | 0.0063(5)   | 0.0038(5)   |
| C1A  | 0.0313(6)   | 0.0380(7)  | 0.0331(6)  | 0.0028(5)    | 0.0086(5)   | 0.0015(5)   |
| C1B  | 0.0301(6)   | 0.0348(7)  | 0.0350(6)  | 0.0039(5)    | 0.0087(5)   | -0.0008(5)  |
| C3A  | 0.0363(7)   | 0.0394(8)  | 0.0365(6)  | -0.0012(6)   | 0.0105(6)   | -0.0038(6)  |
| C4A  | 0.0347(7)   | 0.0276(6)  | 0.0310(6)  | 0.0000(5)    | 0.0037(5)   | 0.0049(5)   |
| C4B  | 0.0297(6)   | 0.0264(6)  | 0.0274(5)  | 0.0000(4)    | 0.0044(5)   | 0.0021(5)   |
| C5A  | 0.0356(7)   | 0.0366(8)  | 0.0393(7)  | -0.0029(6)   | 0.0055(6)   | -0.0071(6)  |
| C3B  | 0.0354(7)   | 0.0320(7)  | 0.0415(7)  | 0.0051(6)    | 0.0162(6)   | 0.0018(6)   |
| C5B  | 0.0321(7)   | 0.0352(7)  | 0.0459(7)  | 0.0044(6)    | 0.0159(6)   | 0.0071(6)   |
| C2B  | 0.0326(7)   | 0.0391(8)  | 0.0357(6)  | 0.0004(6)    | 0.0083(5)   | 0.0001(6)   |
| C2A  | 0.0360(7)   | 0.0374(8)  | 0.0419(7)  | 0.0087(6)    | 0.0114(6)   | 0.0041(6)   |
| O2W  | 0.088(2)    | 0.0601(19) | 0.0660(18) | 0.0117(15)   | 0.0280(18)  | 0.0033(17)  |

Tableau BIII.3. Distances inter atomiques (Å).

| Liaison    | Distance   | Liaison    | Distance   |
|------------|------------|------------|------------|
| C12A -C2A  | 1.7543(18) | C5A -H5A   | 0.93       |
| C13A - C2A | 1.7745(18) | C11B- C2B  | 1.7731(16) |
| C11A - C2A | 1.7624(18) | C12B- C2B  | 1.7668(17) |
| O1A - C1A  | 1.2359(19) | C13B- C2B  | 1.7706(17) |
| O2A -C1A   | 1.235(2)   | O1B - C1B  | 1.2365(18) |
| C1A - C2A  | 1.567(2)   | O2B - C1B  | 1.2333(19) |
| N1A - C4A  | 1.4661(18) | C1B - C2B  | 1.563(2)   |
| N1A - H13A | 0.89       | N1B -C4B   | 1.4608(18) |
| N1A -H11A  | 0.89       | N1B - H12B | 0.89       |
| N1A -H12A  | 0.89       | N1B -H11B  | 0.89       |
| C3A - C4A  | 1.379(2)   | N1B - H13B | 0.89       |
| C3A -C5A   | 1.389(2)   | C4B - C3B  | 1.380(2)   |
| C3A -H3A   | 0.93       | C4B -C5B   | 1.380(2)   |
| C4A -C5A   | 1.377(2)   | C3B -C5B   | 1.387(2)   |
| C5A -C3A   | 1.389(2)   | C3B -H3B   | 0.93       |
| O2W - H22W | 1.03(7)    | C5B - C3B  | 1.387(2)   |
| O2W -H21W  | 0.99(7)    | C5B -H5B   | 0.93       |

Tableau BIII.4. Angles de liaisons (°).

| Atome1-atom2-atom3 | Angle (°)  | Atome1-atom2-atom3 | Angle (°)  |
|--------------------|------------|--------------------|------------|
| O2A - C1A - O1A    | 127.26(14) | O2B - C1B - O1B    | 127.45(14) |
| O2A - C1A - C2A    | 116.20(14) | O2B - C1B - C2B    | 116.06(13) |
| O1A - C1A - C2A    | 116.52(13) | O1B - C1B - C2B    | 116.45(13) |
| C1A - C2A - Cl2A   | 111.74(11) | C1B - C2B - Cl2B   | 112.99(10) |
| C1A - C2A - Cl1A   | 106.07(11) | C1B - C2B - Cl3B   | 110.18(11) |
| Cl2A - C2A - Cl1A  | 109.65(9)  | Cl2B - C2B - Cl3B  | 108.09(9)  |
| C1A - C2A - Cl3A   | 111.92(11) | C1B - C2B - Cl1B   | 107.02(11) |
| Cl2A - C2A - Cl3A  | 108.25(9)  | Cl2B - C2B - Cl1B  | 109.09(9)  |
| Cl1A - C2A - Cl3A  | 109.17(9)  | Cl3B - C2B - Cl1B  | 109.43(8)  |
| C4A - N1A - H13A   | 109.5      | C4B - N1B - H12B   | 109.5      |
| C4A - N1A - H11A   | 109.5      | C4B - N1B - H11B   | 109.5      |
| H13A - N1A - H11A  | 109.5      | H12B - N1B - H11B  | 109.5      |
| C4A - N1A - H12A   | 109.5      | C4B - N1B - H13B   | 109.5      |
| H13A - N1A - H12A  | 109.5      | H12B - N1B - H13B  | 109.5      |
| H11A - N1A - H12A  | 109.5      | H11B - N1B - H13B  | 109.5      |
| C4A - C3A - C5A    | 119.04(14) | C3B - C4B - C5B    | 121.26(13) |
| C4A - C3A - H3A    | 120.5      | C3B - C4B - N1B    | 119.46(12) |
| C5A - C3A - H3A    | 120.5      | C5B - C4B - N1B    | 119.28(12) |
| C5A - C4A - C3A    | 121.90(13) | C4B - C3B - C5B    | 119.32(13) |
| C5A - C4A - N1A    | 119.39(13) | C4B - C3B - H3B    | 120.3      |
| C3A - C4A - N1A    | 118.67(13) | C5B - C3B - H3B    | 120.3      |
| C4A - C5A - C3A    | 119.07(14) | C4B - C5B - C3B    | 119.42(13) |
| C4A - C5A - H5A    | 120.5      | C4B - C5B - H5B    | 120.3      |
| C3A - C5A - H5A    | 120.5      | C3B - C5B - H5B    | 120.3      |
| H22W - O2W - H21W  | 101(5)     |                    |            |

Tableau BIII.5. Angles de torsion (°).

| Atome1-Atom2-Atom3-Atome4 | Angle de torsion | Atome1-Atom2-Atom3-Atome4 | Angle de torsion |
|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| C5A - C3A - C4A - C5A     | 0.0(3)           | O2B - C1B - C2B - Cl3B    | - 45.31(16)      |
| C5A - C3A - C4A - N1A     | 177.56(14)       | O1B - C1B - C2B - Cl3B    | 136.58(13)       |
| C3A - C4A - C5A - C3A     | 0.0(3)           | O2B - C1B - C2B - Cl1B    | 73.58(16)        |
| N1A - C4A - C5A - C3A     | - 177.54(14)     | O1B - C1B - C2B - Cl1B    | -104.53(14)      |
| C5B - C4B - C3B - C5B     | 0.5(2)           | O2A - C1A - C2A - Cl2A    | 25.59(18)        |
| N1B - C4B - C3B - C5B     | - 179.25(13)     | O1A - C1A - C2A - Cl2A    | - 155.71(12)     |
| C3B - C4B - C5B - C3B     | - 0.5(2)         | O2A - C1A - C2A - Cl1A    | - 93.86(15)      |
| N1B - C4B - C5B - C3B     | 179.25(13)       | O1A - C1A - C2A - Cl1A    | 84.84(15)        |
| O2B - C1B - C2B - Cl2B    | - 166.33(12)     | O2A - C1A - C2A - Cl3A    | 147.18(13)       |
| O1B - C1B - C2B - Cl2B    | 15.56(18)        | O1A - C1A - C2A - Cl3A    | - 34.12(17)      |

**IV. Étude Comparative des deux structures p-phenylenediammonium dinitrate et p-phenylenediammonium di (trichloroacetate) 1.5hydrate**

**Tableau BIV.1.** Comparaison entre les distances (Å) des entités organiques des deux structures p-phenylenediammonium dinitrate (I) et p-phenylenediammonium di (trichloroacetate) 1.5 hydrate (II)

| Distance (Å°) | (I)      |           | (II)       |            |
|---------------|----------|-----------|------------|------------|
|               | A        | B         | A          | B          |
| N1- C1        | 1.461(3) | 1.462(3)  | 1.4661(18) | 1.4608(18) |
| N1- H1        | 0.89     | 0.89      | 0.89       | 0.89       |
| N1 -H1        | 0.89     | 0.89      | 0.89       | 0.89       |
| N1 -H1        | 0.89     | 0.89      | 0.89       | 0.89       |
| C1- C13       | 1.365(6) | 1.376(7)  | 1.379(2)   | 1.380(2)   |
| C1 -C12       | 1.367(7) | 1.351(7)  | 1.389(2)   | 1.380(2)   |
| C1- C14       | 1.373(7) | 1.370(6)  | 1.377(2)   | 1.387(2)   |
| C1- C11       | 1.376(6) | 1.386(7)  | 1.389(2)   | 1.387(2)   |
| C11- C13      | 1.397(7) | 1.397(13) | 1.379(2)   | 1.380(2)   |
| C14- C12      | 1.392(8) | 1.394(12) | 1.389(2)   | 1.387(2)   |
| C14 -H14      | 0.93     | 0.93      | 0.93       | 0.93       |
| N1 -H13       | 0.89     | 0.89      | 0.89       | 0.89       |
| N1 -H11       | 0.89     | 0.89      | 0.89       | 0.89       |
| N1- H12       | 0.89     | 0.89      | 0.89       | 0.89       |
| C1 - C2       | 1.567(2) | 1.404(11) | 1.567(2)   | 1.563(2)   |

**Tableau BIV.2.** Comparaison entre les angles (°) des entités organiques des deux structures p-phenylenediammonium dinitrate (I) et p-phenylenediammonium di (trichloroacetate) 1.5 hydrate (II)

| Angles(°)    | (I)      |          | (II)       |            |
|--------------|----------|----------|------------|------------|
|              | A        | B        | A          | B          |
| C4 -N1- H13  | 109.5    | 109.5    | 109.5      | 109.5      |
| C4- N1 -H11  | 109.5    | 109.5    | 109.5      | 109.5      |
| H13- N1- H11 | 109.5    | 109.5    | 109.5      | 109.5      |
| C4- N1- H12  | 109.5    | 109.5    | 109.5      | 109.5      |
| H13- N1 -H12 | 109.5    | 109.5    | 109.5      | 109.5      |
| H11- N1- H12 | 109.5    | 109.5    | 109.5      | 109.5      |
| C4- C3 -C5   | 119.0(5) | 119.7(3) | 119.04(14) | 121.26(13) |
| C4- C3- H3   | 120.5    | 120.2    | 120.5      | 119.46(12) |
| C5 -C3- H3   | 120.5    | 120.2    | 120.5      | 119.28(12) |
| C5 -C4 -C3   | 119.6(5) | 119.2(3) | 121.90(13) | 119.32(13) |
| C5- C4- N1   | 119.7(3) | 119.5(3) | 119.39(13) | 120.3      |
| C3- C4- N1   | 119.7(3) | 119.7(3) | 118.67(13) | 120.3      |
| C4- C5- C3   | 119.2(5) | 119.6(3) | 119.07(14) | 119.42(13) |
| C4- C5- H5   | 120.4    | 120.2    | 120.5      | 120.3      |
| C3- C5- H5   | 120.4    | 120.2    | 120.5      | 120.3      |

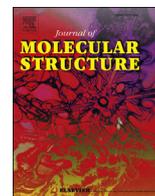
**Tableau BIV.3.** r.m.s. déviations des cations H2PPD2 + dans les composés (I) et (II)

| Composé | Cation | r.m.s (Å) |
|---------|--------|-----------|
| (I)     | A      | 0.005     |
|         | B      | 0.006     |
| (II)    | A      | 0.002     |
|         | B      | 0.001     |

**Tableau BIV.4.** Assignations des fréquences des bandes IR et Raman (cm<sup>-1</sup>) observées pour le composé PPD et ses sels de nitrate et de trichloroacétate.

| Fréquences des bandes (cm <sup>-1</sup> )                               |        | Affectation  | Fréquences des bandes (cm <sup>-1</sup> )   |        | Affectation  | Fréquences des bandes (cm <sup>-1</sup> ) |       | Affectation                      |
|---|--------|--|---|--------|--|---|-------|----------------------------------|
| H <sub>2</sub> PPD <sup>2+</sup> , 2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(I) |        |  | H <sub>2</sub> PPD <sup>2+</sup> ,<br>2Cl <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>1.5H <sub>2</sub> O(II) |        |  | PPD (III)                                 |       |                                  |
| IR  | Raman  |  | IR  | Raman  |  | IR  | Raman |                                  |
| 2988vw  | 3099vw | vCH + v <sub>asy</sub> NH <sub>3</sub>                                       | 3489vwb   | -      | v <sub>asy</sub> H <sub>2</sub> O                    | 3372m                                     | -     | v <sub>asy</sub> NH <sub>2</sub> |
| 2865vw  | 3081vw | vCH + v <sub>asy</sub> NH <sub>3</sub>                                       | 3411wb  | -      | v <sub>asy</sub> H <sub>2</sub> O                    | 3303m                                     | -     | v <sub>sy</sub> NH <sub>2</sub>  |
| 2601mb  | -      | v <sub>sy</sub> NH <sub>3</sub>  | 3365wb  | -      | v <sub>sy</sub> H <sub>2</sub> O                     | 3198m                                     | 3059m | vCH                              |
| 1753vw  | -      | v <sub>sy</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + γNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 2863mb  | 3080m  | vCH + v <sub>asy</sub> NH <sub>3</sub>               | 3008m                                     | 3043m | vCH                              |
| 1653m   | 1642m  |  | 2626mb  | -      | v <sub>sy</sub> NH <sub>3</sub>                      | 1628m                                     | 1616s | δNH <sub>2</sub>                 |
| 1610m   | 1617m  | δNH <sub>3</sub>   | 2051vwb   | -      |  | 1511s                                     | -     | vC=C                             |
| 1543m   | 1539m  | δNH <sub>3</sub>   | 1652s   | 1659vw | v <sub>asy</sub> COO <sup>-</sup>                    | 1445m                                     | -     | vC=C                             |
| 1507s   | 1427m  | v C=C  | 1575sh  | 1616vw | δNH <sub>3</sub>                                     | 1310sm                                    | -     | δCH + vC=C                       |
| 1396s   | 1346m  | v <sub>asy</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                | 1510s   | -      | v C=C  | 1258vs                                    | 1265s | δCH + vC-NH <sub>2</sub>         |
| 1284vs  | 1221m  | δCH + vC-NH <sub>3</sub>   | 1368sh  | 1346m  | δCH + vC-NH <sub>3</sub>                             | 1127m                                     | 1175m | δCH                              |
| 1147m   | 1183m  | δCH  | -   | 1217s  | δCH + vC-NH <sub>3</sub>                             | 1065m                                     | -     | γCH + δC=C + γNH <sub>2</sub>    |
| 1122m   | -      | δCH  | 1333vs  | -      | v <sub>sy</sub> COO <sup>-</sup>                     | 932w                                      | 929w  | γCH                              |
| 1072m   | -      | γ CH + δC=C  | 1164m   | 1184m  | δCH  | 822vs                                     | 845vs | γCH                              |
| 1045m   | 1047vs | γ CH + δC=C + v <sub>sy</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                   | 1023m   | -      | γCH + δC=C + γNH <sub>3</sub>                        | 700sb                                     | 702w  | γCH + γNH <sub>2</sub>           |
| 1023m   | -      | γ CH + δC=C  | 939vw   | 944w   | γCH  | -   | 648s  |                                  |
| -   | 841m   |  | 833m  | 842s   | γCH + γNH <sub>3</sub> + vC-CCl <sub>3</sub>         | 512vs                                     | 470s  | γring                            |
| 816vs   | 822sh  | γCH + γNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 818m  | -      | γCH + γNH <sub>3</sub>                               | 423m                                      | 434w  | δring                            |
| 741m  | 733m   | γCH + γNH <sub>3</sub> + δNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                       | 740vs   | 742m   | γCH + v <sub>asy</sub> CCl <sub>3</sub>              | -   | 138vs |                                  |
| 685m  | 643m   | γCH  | 676vs   | 685m   | δCCl <sub>3</sub> + δCOO <sup>-</sup>                |   |       |                                  |
| 497vs   | 470m   |  | 501vs   | 467sh  |  |   |       |                                  |
| -   | 360vw  |  | 430m  | 433vs  | v <sub>sy</sub> CCl <sub>3</sub> + γCOO <sup>-</sup> |   |       |                                  |
|   |        |  | -   | 316vw  | δCCl <sub>3</sub>                                    |   |       |                                  |
|   |        |  | -   | 289s   | γCCl <sub>3</sub>                                    |   |       |                                  |
|   |        |  | -   | 73vs   |  |   |       |                                  |

**Abréviations:** v-stretching; δ-in plane bending; γ- out plane bending; s- strong; w-week; sh-shoulder; v- very; m-medium; b-broad; sy-symmetric; asy- asymmetric.



# XRD, FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF vibrational analysis of bis (5-amino-3-carboxy-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium) selenate dihydrate

F. Boursas<sup>a</sup>, F. Berrah<sup>b,\*</sup>, N. Kanagathara<sup>c</sup>, G. Anbalagan<sup>d</sup>, S. Bouacida<sup>e,f</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Physique LCP, Université 08 Mai 45, Guelma, 24000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux LCATM, Université Larbi Ben M'Hidi, 04000, Oum El Bouaghi, Algeria

<sup>c</sup> Department of Physics, Saveetha School of Engineering, Saveetha Institute of Medical and Technical Sciences, Chennai, 602 105, India

<sup>d</sup> Department of Nuclear Physics, University of Madras, Guindy Campus, Chennai, 600 025, India

<sup>e</sup> Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université des Frères Mentouri, Constantine, 25000, Algeria

<sup>f</sup> Département des Sciences de la Matière, Université Larbi Ben M'Hidi, 04000, Oum El Bouaghi, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 29 October 2018

Received in revised form

6 December 2018

Accepted 10 December 2018

Available online 10 December 2018

### Keywords:

1,2,4-triazole

Hydrogen bond

Single crystal XRD

FT-IR/FT-Raman spectroscopy

ab initio HF

## ABSTRACT

The selenic hydrogen bonded salt Bis(5-amino-3-carboxy-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium) selenate dihydrate (BACTSe) has been synthesized and characterized by XRD, FT-IR and FT-Raman techniques. It crystallizes in the C2/c space group and displays a three-dimensional framework stabilized mainly via intermolecular O—H...O, N—H...O and O—H...N hydrogen bonds. The quantum chemical study performed with ab initio UHF method using 6-311G(d,p) base set, has permitted the determination of the structural parameters, the total energy, the HOMO and LUMO energies, the thermodynamic parameters and the NBO charges. Moreover, normal mode frequencies and corresponding vibrational assignments have been examined.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The derivatives of 1,2,4-triazole form a broad family of compounds that exhibit wide range of interesting properties; several of them show pharmacological and biological activities (anti-depressants [1], anti-inflammatory [2] and fungicides [3]), while others find use in material field and coordination chemistry (magnetic and non-linear optics properties [4,5], multidentate ligands [6]). On the other hand, salts of selenic acid were intensively studied and numerous of their properties are highlighted by structural [7], spectroscopic [8,9], optical [10], thermal [11] and theoretical calculations methods [12]. In addition, it is reported in literature that many organoselenium compounds are playing important role in biochemical processes ranging from antioxidants to anticancer and antiviral agents [13].

In the last few years, proton-transfer compounds based on nitrogen-containing derivatives and selenic acid have attracted considerable attention. Thermal and dielectric properties of the

bis(2-methylanilinium) selenate were reported by Ben Hassen et al. [14]. Phase transitions and electrical properties of the 4-benzylpyridinium monohydrogenselenate were studied by Maa-leje et al. [15]. Thermal behaviors of the bis-4-benzyl piperidinium tetraoxoselenate monohydrate, the 1, 3-diammonium propylselenate monohydrate and the bis (adeninium) selenate dihydrate crystals have been investigated by Kessentini et al. [16], Thirunarayanan et al. [17] and Ben Hassen et al. [18], respectively. Quantum chemical investigations of the bis(1-hydroxy-2-methylpropan-2-aminium) selenate and the 1,2,4-triazolium hydrogenselenate complexes were reported [19,20].

Structures of all the above cited compounds are established mainly by hydrogen bonds. Non-covalent interactions such as H-bonds have strong ability to combine with each other, which facilitates the construction of supramolecular crystalline materials. Moreover, they are very useful in devising gas-storage devices, sensors, optical switches and solar cells [21,22].

We have reported in previous works, crystal structures of hydrogen bonded salts prepared by reacting 3-amino-1,2,4 triazol-5-carboxylic acid hydrate and inorganic acids such as sulfuric [23], nitric [24] and phosphoric acids [25]. The selenic salt, we report in the present work, exhibits a crystal structure isostructural with the

\* Corresponding author.

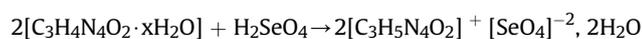
E-mail address: [fadilaber@yahoo.fr](mailto:fadilaber@yahoo.fr) (F. Berrah).

one obtained with sulfuric acid. Selenate partially and completely substituted for sulfate was already reported such as in ettringite by D.J. Hassett et al. [26]. Herein, we investigate the crystal structure and vibrational spectroscopy (IR and Raman spectra) of this novel selenate complex by both experimental and ab initio HF methods.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of BACTSe

The 3-Amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid hydrate ( $C_3H_4N_4O_2 \cdot xH_2O$ ) and selenic acid (99.95%, aldrich) were used as such without further purification. The  $H_2SeO_4$  acid was added drop wise to ( $C_3H_4N_4O_2 \cdot xH_2O$ ) dissolved in warm distilled water. The resulting solution was cooled, with stirring, to room temperature. After two weeks of slow spontaneous evaporation, small colorless crystals of BACTSe were formed. The chemical reaction of formation of the studied salt is given below.



### 2.2. X-ray diffraction study

The X-ray data were collected with a Bruker Apex II CCD area detector diffractometer with a graphite-monochromated Mo-K $\alpha$  radiation source (0.71073 Å) at 298 K. The reported structure was solved by direct methods with SIR2002 [27] to locate all the non-H atoms which were refined anisotropically with SHELXL97 [28] using full-matrix least-squares on  $F^2$  procedure from within the WinGX [29] suite of software used to prepare the material for publication. All absorption corrections were performed with the SADABS program [30]. All the H atoms were placed in the calculated positions and constrained to ride on their parent atoms, except for H atoms of water molecule which were located in a difference map and their positions were refined isotropically with Uiso(H) = 1.5Ueq(O). Crystal data and structure refinement details are listed in Table 1.

### 2.3. Spectroscopic measurements

The vibrational measurements were carried out at room temperature. FT-IR spectrum has recorded with Bruker VERTEX 70 spectrometer in the region 4000–400  $cm^{-1}$ . The polycrystalline powders were achieved by grinding in agate mortar. The Fourier transform Raman (FT-Raman) spectrum has been recorded with RAM II Raman module attached to the Bruker VERTEX 70 spectrometer equipped with Ge detector cooled to liquid nitrogen temperature.

### 2.4. Computational details

The calculations were performed at Hartree-Fock (HF) level using Gaussian 03 W [31] program package, invoking gradient geometry optimization [32]. Initial geometry (molecule obtained from XRD data) was minimized without any constraint at UHF level, adopting the 6-311G(d,p) basis set. The harmonic frequencies, infrared and Raman intensities were calculated and all the frequencies were scaled by 0.9051 [33] for UHF/6-311G(d,p) basis set. Presence of one negative frequency (see Table 7) reveals that global minimum was not calculated [34]. Similar situation was observed in ethylenediammonium complex [35] and melaminium perchlorate monohydrate complex [36]. The natural bonding orbital (NBO) calculations [37] were performed using NBO 3.1 program, as

**Table 1**  
Crystal data and structure refinement parameters for BACTSe.

| Crystal data   |  |
|--|--|
| Empirical formula <sup>a</sup>                       | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Se |
| Formula weight (g mol <sup>-1</sup> )                | 437.21   |
| Temperature (K)                                      | 298  |
| Crystal system                                       | Monoclinic   |
| Space group  | C2/c   |
| Unit cell dimensions (Å, °)                          |  |
| a  | 19.8690(14)  |
| b  | 5.8789(4)  |
| c  | 13.4826(9)   |
| $\beta$  | 108.906(3)   |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                             | 1489.91(18)  |
| Z <sup>a</sup>                                       | 4  |
| Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )              | 1.949  |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )           | 2.596  |
| F(000)   | 880  |
| Crystal size (mm <sup>3</sup> )                      | 0.04 × 0.02 × 0.01   |
| Color  | Colorless  |
| Shape  | prism  |
| Cell parameters from                                 | 6204 reflections   |
| Wavelength (Mo K $\alpha$ ) (Å)                      | 0.71073  |
| $\theta_{max} - \theta_{min}$ (°)                    | 30.89–3.19   |
| Measured reflections                                 | 9082   |
| Independent reflections                              | 2350   |
| Reflections with $I > 2\sigma(I)$                    | 2182   |
| R <sub>int</sub>                                     | 0.1551   |
| Limiting indices                                     |  |
| h  | –28 → 26   |
| k  | –8 → 8   |
| l  | –19 → 19   |
| Refinement method                                    | Full-matrix Least-squares on $F^2$                               |
| Final R indices [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]             |  |
| R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub>                     | 0.0334, 0.0793   |
| R indices (all data)                                 |  |
| R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub>                     | 0.0451, 0.0819   |
| Goodness-of-fit on $F^2$                             | 1.106  |
| Data/restraints/parameters                           | 2350/0/121   |
| Extinction coefficient                               | 0.0041(12)   |
| Largest difference peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> ) |  |
| $\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$              | 0.812, -2.071  |

<sup>a</sup> The asymmetric unit contains half of the chemical formula.

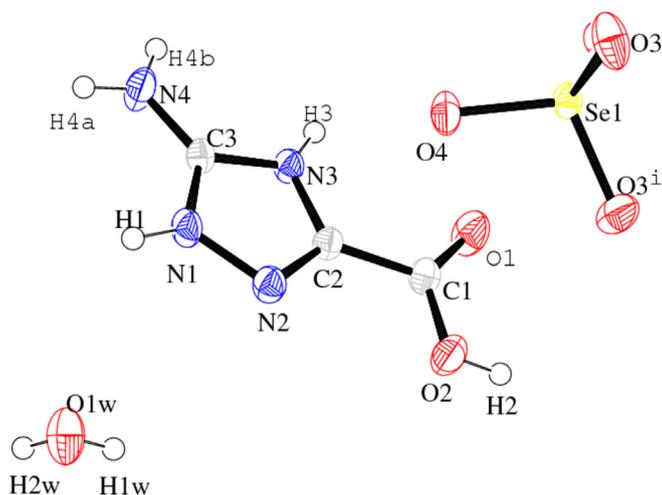
implemented in the Gaussian 03 W package, in order to understand the various second order interactions between the filled and vacant orbital of the different subsystems existing in the studied molecule. GaussView 5.0.8 [38] was used for the structural and spectroscopic illustrations.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structure description

The BACTSe crystallize in a monoclinic cell with the parameters  $a = 19.8690(14)$  Å,  $b = 5.8789(4)$  Å,  $c = 13.4826(9)$  Å and  $\beta = 108.906(3)^\circ$  (Table 1). The asymmetric unit comprises one cation, half of selenate anion and one water molecule. The molecular structure and the atom-numbering scheme of the title compound are shown in Fig. 1.

The selenium atom lies in the twofold axis which gives to the selenate anion ( $SeO_4^{2-}$ ) a rather regular geometry compared with that seen in similar compounds [14,17,19] (Table 2). The deviations observed between Se–O bonds lengths in the present compound (two short distances of 1.6269(11) Å and two large one of 1.6492(13) Å) and these in the structure of the selenic acid (two short distances of 1.587(3) Å and 1.585(3) Å and two large one of 1.678(3) Å and 1.672(2) Å) [39], confirm the transfer of two protons from the selenic acid to two 3-Amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid. Protonation occurs at atom N3 of the triazole ring.



**Fig. 1.** Molecular structure with the atomic labeling scheme. Displacements are drawn at the 50% probability level.

**Table 2**  
Experimental (XRD) and optimized geometrical parameters of BACTSe.

| Structural parameters    | 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium selenate hydrate |                  |
|--------------------------|---|------------------|
|                          | XRD   | UHF/6-311G (d,p) |
| <b>Bond distance (Å)</b> |   |                  |
| Se1–O4                   | 1.6269(11)  | 1.5989           |
| Se1–O4                   | 1.6269(11)  | 1.5734           |
| Se1–O3                   | 1.6492(13)  | 1.603            |
| Se1–O3                   | 1.6492(13)  | 1.7663           |
| N3–C3                    | 1.3494(18)  | 1.3314           |
| N3–C2                    | 1.3651(19)  | 1.3735           |
| N3–H3                    | 0.86  | 1.0347           |
| N1–C3                    | 1.341(2)  | 1.3302           |
| N1–N2                    | 1.3651(19)  | 1.3534           |
| N1–H1                    | 0.86  | 0.9966           |
| C1–O1                    | 1.212(2)  | 1.1731           |
| C1–O2                    | 1.305(2)  | 1.3124           |
| C1–C2                    | 1.483(2)  | 1.4953           |
| N2–C2                    | 1.299(2)  | 1.2677           |
| N4–C3                    | 1.320(2)  | 1.3097           |
| N4–H4A                   | 0.86  | 0.9942           |
| N4–H4B                   | 0.86  | 1.0173           |
| O2–H2                    | 0.82  | 0.9466           |
| O1W–H1W                  | 0.78(4)   | 0.9432           |
| O1W–H2W                  | 0.80(3)   | 0.9432           |
| <b>Bond angle (°)</b>    |   |                  |
| O4–Se1–O4                | 114.20(9)   | 117.9298         |
| O4–Se1–O3                | 109.02(6)   | 109.3591         |
| O4–Se1–O3                | 108.24(7)   | 102.2259         |
| O4–Se1–O3                | 108.24(7)   | 104.3011         |
| O4–Se1–O3                | 109.02(6)   | 116.8517         |
| O3–Se1–O3                | 107.95(11)  | 104.0372         |
| C3–N3–C2                 | 106.09(12)  | 105.9811         |
| C3–N3–H3                 | 127   | 125.0561         |
| C2–N3–H3                 | 127   | 128.9603         |
| C3–N1–N2                 | 110.67(13)  | 111.7293         |
| C3–N1–H1                 | 124.7   | 126.0607         |
| N2–N1–H1                 | 124.7   | 122.2096         |
| O1–C1–O2                 | 127.34(16)  | 126.2521         |
| O1–C1–C2                 | 120.75(14)  | 123.4835         |
| O2–C1–C2                 | 111.91(14)  | 110.2644         |
| C2–N2–N1                 | 104.17(13)  | 104.3474         |
| C3–N4–H4A                | 120   | 118.1449         |
| C3–N4–H4B                | 120   | 120.9002         |
| H4A–N4–H4B               | 120   | 120.9458         |
| N4–C3–N1                 | 127.16(15)  | 126.5104         |
| N4–C3–N3                 | 126.18(14)  | 127.7371         |
| N1–C3–N3                 | 106.66(13)  | 105.7524         |
| N2–C2–N3                 | 112.41(13)  | 112.1897         |

**Table 2 (continued)**

| Structural parameters          | 5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium selenate hydrate |                  |
|--------------------------------|---|------------------|
|                                | XRD   | UHF/6-311G (d,p) |
| N2–C2–C1                       | 125.46(14)  | 123.5786         |
| N3–C2–C1                       | 122.13(13)  | 124.2317         |
| C1–O2–H2                       | 109.5   | 110.3641         |
| H1W–O1W–H2W                    | 104(3)  | 106.3044         |
| <b>Dihedral bond angle (°)</b> |   |                  |
| C3–N1–N2–C2                    | 0.63(18)  | –0.0273          |
| N2–N1–C3–N4                    | 178.60(16)  | 179.9649         |
| N2–N1–C3–N3                    | –0.91(18)   | 0.061            |
| C2–N3–C3–N4                    | –178.71(16)   | –179.9695        |
| C2–N3–C3–N1                    | 0.81(17)  | –0.0671          |
| N1–N2–C2–N3                    | –0.10(18)   | –0.0174          |
| N1–N2–C2–C1                    | 179.95(15)  | 179.9947         |
| C3–N3–C2–N2                    | –0.45(18)   | 0.0549           |
| C3–N3–C2–C1                    | 179.51(14)  | –179.9573        |
| O1–C1–C2–N2                    | 178.63(17)  | –0.6404          |
| O2–C1–C2–N2                    | –1.9(2)   | 179.3475         |
| O1–C1–C2–N3                    | –1.3(2)   | 179.3732         |
| O2–C1–C2–N3                    | 178.10(15)  | –0.6389          |

The geometry of the triazole planar ring in BACTSe is similar to those reported in analogous compounds [23,40]; it exhibits a short distance of 1.299(2) Å revealing the double-bond character of the C2=N2 bond, two long distances 1.3651(19) and 1.3651(19) Å related to the single bonds C2–N3 and N1–N2 respectively. The C3–N1 and C3–N3 bonds lengths are respectively 1.341(2) and 1.3494(18) Å which suggests the delocalization of the double bond (N1C3N3).

The anionic and cationic entities are linked via N–H–O hydrogen bonds observed between 1.91 Å and 2.923(2) Å. The selenate anion acts as acceptor via its four oxygen atoms, while the cation acts as donor through the nitrogen atoms N1 and N3 of the triazole ring and N4 of the amino group. O–H–O and O–H–N hydrogen bonds (ranging from 1.76 Å to 2.19(4) Å) associate the water molecules and the cations. In this case, the water molecules play at the same time the role of hydrogen-bond donor and acceptor (see Table 3). The presence of this rather extensive complex H-bonding network allows the development of a three dimensional framework (Fig. 2.) that can be described if we consider mixed infinite chains developing along the b axis (Fig. 3.) and deduced one from the other by the different symmetry elements of the C2/c space group. As a result,  $R^4_4(14)$  and  $R^2_2(8)$  centro-symmetric rings and  $R^2_4(8)$  graph-set pattern are identified (Fig. 3.) [41,42].

The optimized structure of BACTSe is presented in Fig. 4. Bond lengths and angles reported in Table 2, show in general good agreement between the experimental and theoretical geometric parameters. The largest difference between the experimental and calculated bond lengths and bond angles are 0.1171 Å (Se1–O3) and 7.8317° (O4–Se1–O3), respectively.

**Table 3**  
Hydrogen bonds geometries of BACTSe.

| D–H ... A                   | D–H (Å) | H ... A (Å) | D ... A (Å) | D–H ... A (°) |
|-----------------------------|---------|-------------|-------------|---------------|
| N1–H1...O3 <sup>ii)</sup>   | 0.86    | 1.91        | 2.701(2)    | 153           |
| O1W–H1W...O1                | 0.78(4) | 2.05(4)     | 2.816(2)    | 167(4)        |
| O2–H2...O1W <sup>i)</sup>   | 0.82    | 1.76        | 2.553(2)    | 162           |
| O1W–H2W...N2 <sup>vi)</sup> | 0.81(4) | 2.19(4)     | 2.992(2)    | 170(4)        |
| N3–H3...O3 <sup>iii)</sup>  | 0.86    | 2.650(2)    | 2.650(2)    | 172           |
| N4–H4A ... O4 <sup>v)</sup> | 0.86    | 2.827(2)    | 2.827(2)    | 133           |
| N4–H4B...O4 <sup>iv)</sup>  | 0.86    | 2.923(2)    | 2.923(2)    | 173           |

**Symmetry codes:** i)  $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; ii)  $x, 1-y, 1/2+z$ ; iii)  $x, -1+y, z$ ; iv)  $-x, -1+y, 1/2-z$ ; v)  $x, -y, 1/2+z$ ; vi)  $x, 1-y, -1/2+z$ .

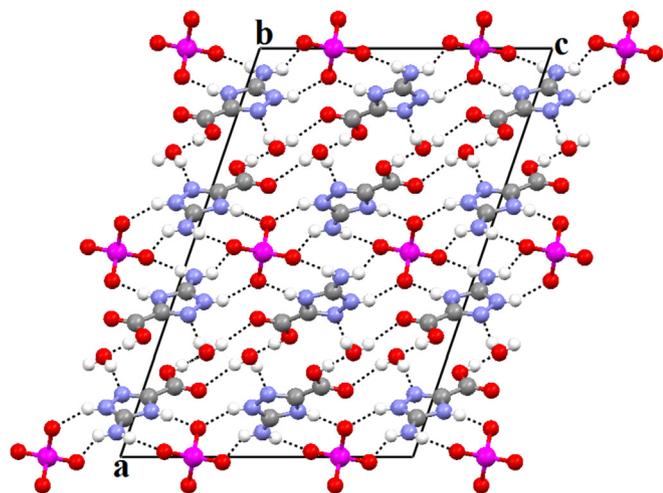


Fig. 2. Projection of the three-dimensional packing of BACTSe along the b axis. Hydrogen bonds are shown as dashed lines.

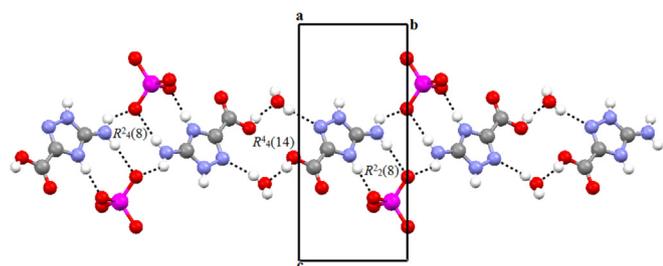


Fig. 3. Projection of the mixed infinite chains parallel to the (100) plan.

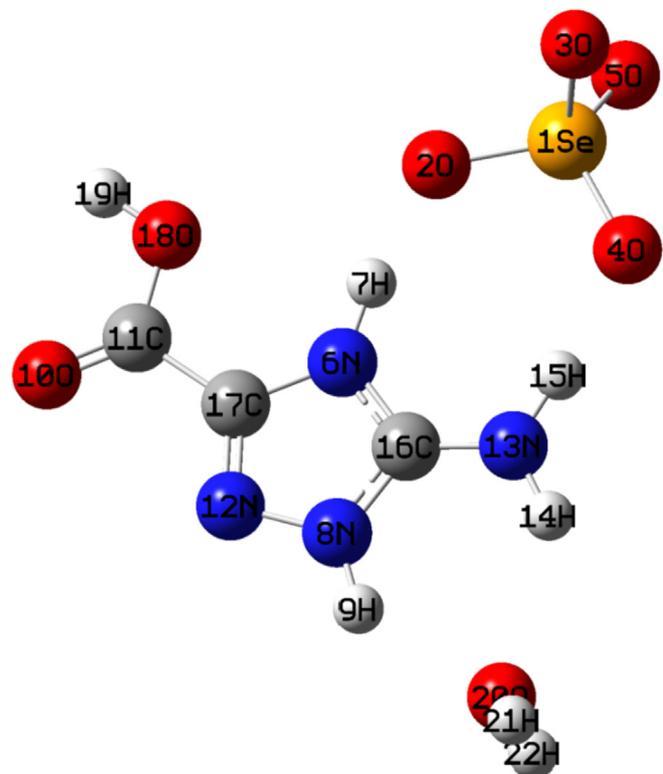


Fig. 4. Optimized structure of BACTSe calculated using UHF/6-311G(d,p) method.

The thermodynamic proprieties and some molecular parameters of the complex are listed in Table 4. The total energy and dipole moment are  $E = -3259.3559$  a.u and  $\mu = 13.1390$  D, respectively. The high dipole moment reveals the ionic nature of the complex.

### 3.2. Atomic charges distribution

The charge distribution over the atoms affects a lot of properties of molecular systems such as dipole moment, molecular polarizability and electronic structure [43]. Moreover, atomic charge has been used to describe some processes in chemical reactions like electronegativity equalization and charge transfer [44,45].

The Mulliken atomic charges and natural charges calculated by NBO method at the UHF/6-311G(d,p) level are collected in Table 5 and are presented in Fig. 5.

The C16 atom has the largest Mulliken positive charge of 0.819794 among carbon atoms. The high positive charge at C16 is due to the effect of the three negative nitrogen atoms attached with it: N6, N8 and N13 with electron density of  $-0.540747$ ,  $-0.369597$  and  $-0.612711$ , respectively. The oxygen atoms O2 and O4 of the selenate anion are the more negative among oxygen atoms with charges of  $-0.781638$  and  $-0.768436$ , respectively. All H atoms have a positive charge ranged from 0.260568 (atom H14) to 0.400537 (atom H7). The presence of large negative charges on O and N atoms and net positive charge on H atoms confirm the presence of intermolecular H-bonds (N–H $\cdots$ O, O–H $\cdots$ N and O–H $\cdots$ O) in the crystal structure of the present compound.

The NBO charges elucidate more clearly the effect of the environment of C11 carbon on its charge. The decrease of electron density on this atom (positive natural charge of 0.92559) is due to the electron withdrawing character of the oxygen atoms linked to this carbon, viz. O10 and O18 atoms.

### 3.3. Natural bond orbital analysis

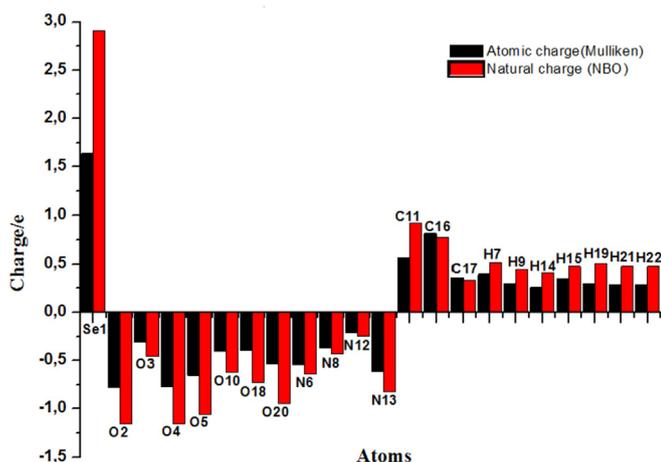
NBO analysis provides an efficient method for studying intra and intermolecular bonding and interaction among bonds; furthermore, it offers a convenient basis for the investigation of charge transfer or conjugative interactions in molecular system [46]. The larger the  $E^2$  value, the more intensive is the interaction between electron donors and acceptors; and the greater the extent of

Table 4  
Calculated thermodynamic parameters of BACTSe.

| Thermodynamic parameters (298 k)                                   | BACTSe UHF/6-311G (d,p)    |
|--|----------------------------|
| SCF Energy (Hartree)   | -3259.35598687             |
| Total Energy (thermal), $E_{\text{total}}$ (Kcal mol $^{-1}$ )     | 106.152                    |
| Heat Capacity at const.volume, $C_v$ (cal mol $^{-1}$ .k $^{-1}$ ) | 55.340                     |
| Entropy, $S$ (cal mol $^{-1}$ . K $^{-1}$ )                        | 137.149                    |
| Vibrational Energy, $E_{\text{vib}}$ (Kcal mol $^{-1}$ )           | 104.374                    |
| Zero-point vibrational Energy, $E_0$ (Kcal mol $^{-1}$ )           | 96.07218                   |
| Rotational Constants (GHz)   |                            |
| A  | 0.56470                    |
| B  | 0.25424                    |
| C  | 0.18239                    |
| Dipole moment (Debye)  |                            |
| $\mu_x$  | 11.2497                    |
| $\mu_y$  | 6.7118                     |
| $\mu_z$  | 1.0141                     |
| $\mu_{\text{Total}}$   | 13.1390                    |
| Total electron density (TD)  | $\pm 5.8e \times 10^{-2}$  |
| Electrostatic potential (ESP)                                      | $\pm 3.56e \times 10^{-2}$ |
| $E_{\text{LUMO}}$  | -10.93eV                   |
| $E_{\text{HOMO}}$  | 2.09eV                     |
| $E_{\text{LUMO-HOMO}}$   | 13.02eV                    |

**Table 5**  
The charge distribution calculated by Mulliken and NBO methods at the HF/6-311G (d,p) level.

| Atoms | Atomic charges (Mulliken) | Natural charges (NBO) | Atoms | Atomic charges (Mulliken) | Natural charges (NBO) |
|-------|---------------------------|-----------------------|-------|---------------------------|-----------------------|
| Se1   | 1.641082                  | 2.90775               | C11   | 0.569446                  | 0.92559               |
| O2    | -0.781638                 | -1.15749              | C16   | 0.819794                  | 0.78075               |
| O3    | -0.310121                 | -0.45760              | C17   | 0.357888                  | 0.33005               |
| O4    | -0.768436                 | -1.15261              | H7    | 0.400537                  | 0.51312               |
| O5    | -0.653709                 | -1.06074              | H9    | 0.298524                  | 0.448897              |
| O10   | -0.398380                 | -0.62333              | H14   | 0.260568                  | 0.41497               |
| O18   | -0.394299                 | -0.72424              | H15   | 0.345799                  | 0.47574               |
| O20   | -0.533718                 | -0.94193              | H19   | 0.298689                  | 0.50276               |
| N6    | -0.540747                 | -0.63854              | H21   | 0.290453                  | 0.47604               |
| N8    | -0.369597                 | -0.43255              | H22   | 0.290548                  | 0.47607               |
| N12   | -0.2109971                | -0.24280              |       |                           |                       |
| N13   | -0.612711                 | -0.81997              |       |                           |                       |



**Fig. 5.** Comparison of Mulliken and natural atomic charges of BACTSe.

conjugation of the whole system.

In the present compound different types of donor-acceptor interactions are observed, selected interactions are listed in Table 6. Within the  $\text{SeO}_4^{2-}$  anion the strongest interactions are observed between lone pairs of oxygen  $n_{O4}$  and  $n_{O5}$  and  $\sigma^*_{\text{Se1}-O3}$  antibonding orbital with stabilizing energy of 15.72 and 20.06 kcal/mol, respectively. In the  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2^+$  cations,  $n \rightarrow \pi^*$  and  $n \rightarrow \sigma^*$  charge transfer interactions have been observed; the energies of the

**Table 6**  
Second order perturbation theory analysis of the Fock matrix in NBO basis for the title molecule.

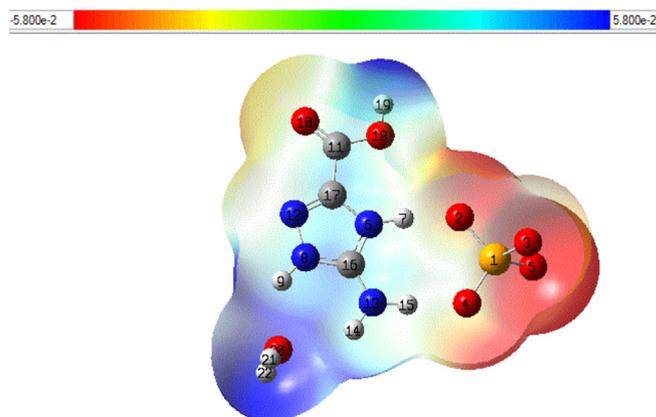
| Type  | Donor   | Type       | Acceptor | $E^{(2)}$ (kcal/mol) |
|-------|---------|------------|----------|----------------------|
| LP(3) | O2      | $\sigma^*$ | Se1–O3   | 13.66                |
| LP(3) | O4      | $\sigma^*$ | Se1–O3   | 15.72                |
| LP(2) | O5      | $\sigma^*$ | Se1–O2   | 11.12                |
| LP(2) | O5      | $\sigma^*$ | Se1–O4   | 10.81                |
| LP(3) | O5      | $\sigma^*$ | Se1–O3   | 20.06                |
| LP(1) | O2      | $\sigma^*$ | N6–H7    | 6.13                 |
| LP(2) | O2      | $\sigma^*$ | N6–H7    | 8.11                 |
| LP(3) | O2      | $\sigma^*$ | N6–H7    | 5.58                 |
| LP(1) | O4      | $\sigma^*$ | N13–H15  | 4.26                 |
| LP(3) | O4      | $\sigma^*$ | N13–H15  | 2.24                 |
| $\pi$ | O10–C11 | $\pi^*$    | N12–C17  | 2.69                 |
| $\pi$ | N12–C17 | $\pi^*$    | O10–C11  | 6.49                 |
| LP(1) | N6      | $\pi^*$    | N12–C17  | 32.33                |
| LP(1) | N8      | $\pi^*$    | N12–C17  | 19.11                |
| LP(2) | O18     | $\pi^*$    | C10–C11  | 33.47                |
| LP(2) | O10     | $\sigma^*$ | C11–C17  | 16.14                |
| LP(2) | O10     | $\sigma^*$ | C11–O18  | 21.48                |
| LP(2) | O20     | $\sigma^*$ | N8–H9    | 2.00                 |

hyperconjugative  $n_{O4} \rightarrow \pi^*_{\text{C}-O}$ ,  $n_{N6} \rightarrow \pi^*_{\text{C}-N}$ ,  $n_{O4} \rightarrow \sigma^*_{\text{C}-C}$  and  $n_{O4} \rightarrow \sigma^*_{\text{C}-O}$  interactions vary between 19.11 and 33.47 kcal/mol. In addition, different types of  $\pi \rightarrow \pi^*$  hyperconjugative interactions reinforce the stability of the entire cation ( $\pi_{\text{N}-C} \rightarrow \pi^*_{\text{O}-C}$  and  $\pi_{\text{O}-C} \rightarrow \pi^*_{\text{N}-C}$  with stabilization energies vary between 2.69 and 6.49 kcal/mol).

The intermolecular interactions  $n_{O4} \rightarrow \sigma^*_{\text{N}-H}$  (oxygen atoms of the selenate anion and N–H bond of the triazole cycle and of the amino group), with a rather strong total stabilization energy (see Table 6), reveal the presence of N–H...O hydrogen bonds between cation and anion as observed in the crystal structure.

#### 3.4. Molecular electrostatic potential

The molecular electrostatic potential surface (MEP) provides a visual method to understand the relative polarity of the compounds [47]. MEP has been used primarily for predicting sites and their relative reactivity towards electrophilic and nucleophilic attacks, along with investigating hydrogen bonding interactions [48–50]. MEP is a 3D illustration of the charge distribution in a molecule where the electron rich and partially negative charge is shown in red color, the blue region reveals the electron deficient and partially positive charge, light blue region shows slightly electron deficient region, the slightly electron rich region is indicated by yellow and the green color shows neutral (zero potential) region [51]. The MEP surface, the electrostatic potential (ESP) and the contour of the electrostatic potential of the present compound, calculated with the UHF method at the 6-311G(d,p) level are shown in Figs. 6–8. It is seen that the region around oxygen atoms (linked to selenium atom) represents the most negative potential. The hydrogen atoms of the carboxyl group and of the water molecule



**Fig. 6.** The total density mapped with electrostatic potential surface of BACTSe.

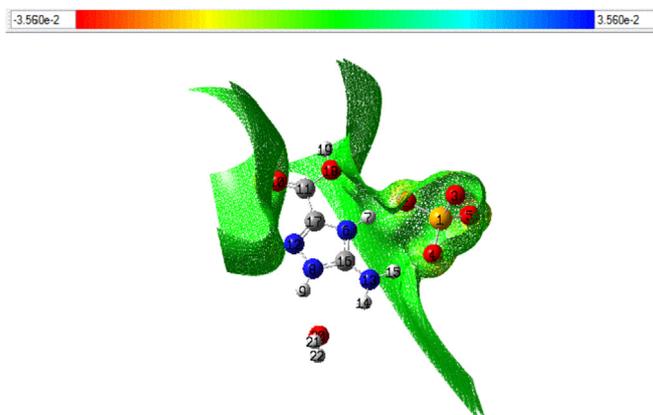


Fig. 7. The electrostatic potential (ESP) surface of BACTSe.

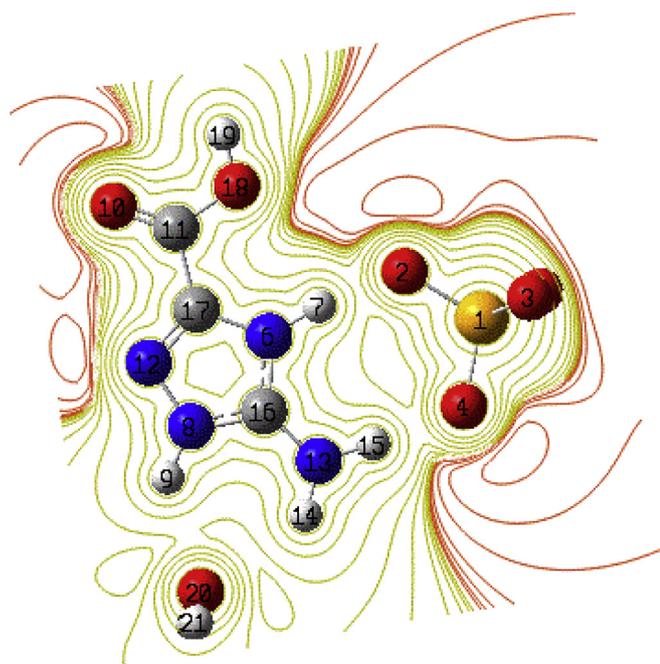


Fig. 8. The contour map of electrostatic potential of BACTSe.

carry the most positive potential. The total electron density and the electrostatic potential of the complex lie in the range  $\pm 5.8e \times 10^{-2}$  and  $\pm 3.56e \times 10^{-2}$ , respectively.

### 3.5. Frontier molecular orbital analysis

Frontier molecular orbitals play an important role in the electric and optical properties and chemical reactions [52,53]. Energy of HOMO and LUMO is related to the nucleophile and electrophile character in such a way that hard nucleophile has a low energy HOMO and hard electrophile has a high energy LUMO [52]. Frontier orbital energy gap is associated with properties such as molecular reactivity and kinetic stability [54]. In-order to evaluate the energetic behaviour of the studied compound, we have carried out the calculations by UHF/6-311G(d,p) method. The HOMO and LUMO are presented in Fig. 9. The energies of HOMO, LUMO are  $-10.93\text{eV}$ , and  $2.09\text{eV}$ , respectively. LUMO is totally localized on the cationic entity, while a small contribution of the selenate anion is observed in HOMO. The LUMO–HOMO energy gap is  $13.02\text{eV}$  which implies

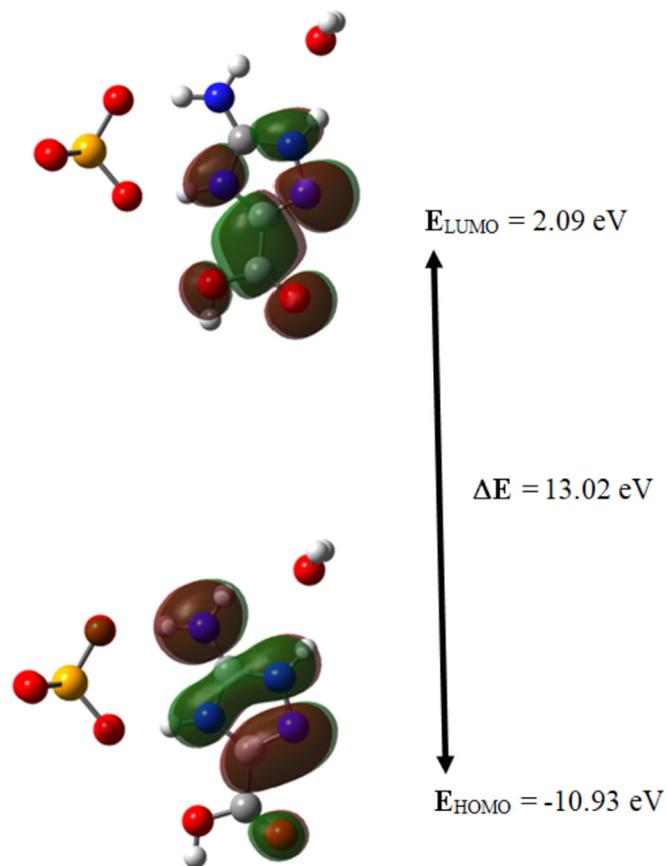


Fig. 9. The frontier molecular orbital of BACTSe.

high kinetic stability and low chemical reactivity because it is energetically unfavorable to add electrons into LUMO or to extract electrons from a HOMO [55].

### 3.6. Density of states spectrum

In addition to the HOMO–LUMO energy levels, in the boundary region, neighbouring orbitals may show quasi degenerate energy levels [56,57]. The total density of state spectrum is used to understand the molecular behaviour in terms of Mulliken population analysis. The density spectrum of BACTSe (Fig. 10) was calculated and created by convoluting the molecular orbital information with Gaussian curves of unit height and full width at half maximum of  $0.3\text{eV}$  by using the Gauss sum 2.2 program [58]. The TDOS spectrum gives the pictorial representation of MO (molecule orbital) compositions and their contributions to chemical bonding through the positive and negative charges. In general, positive value of DOS indicates a bonding interaction, negative value reveals an antibonding interaction and zero value shows nonbonding interactions [59]. In the present study, negative value indicates antibonding interaction between the molecules.

### 3.7. Vibrational spectral analysis

The recorded FT-IR and FT-Raman spectra of BACTSe are depicted in Figs. 11 and 12, respectively. The observed FT-IR and FT-Raman wavenumbers, the calculated wavenumbers, the relative intensities of the calculated peaks and the assignments of the fundamental vibrations are presented in Table 7. The bands observed arise from the skeletal internal vibrations of 5-amino-3-

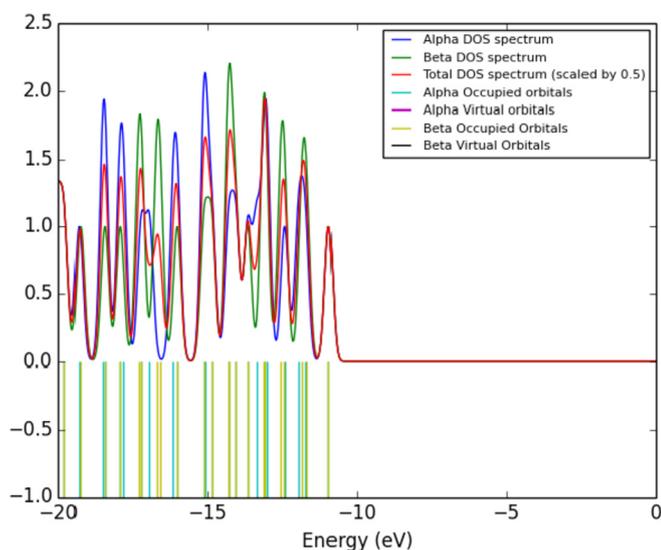


Fig. 10. DOS spectrum of BACTSe.

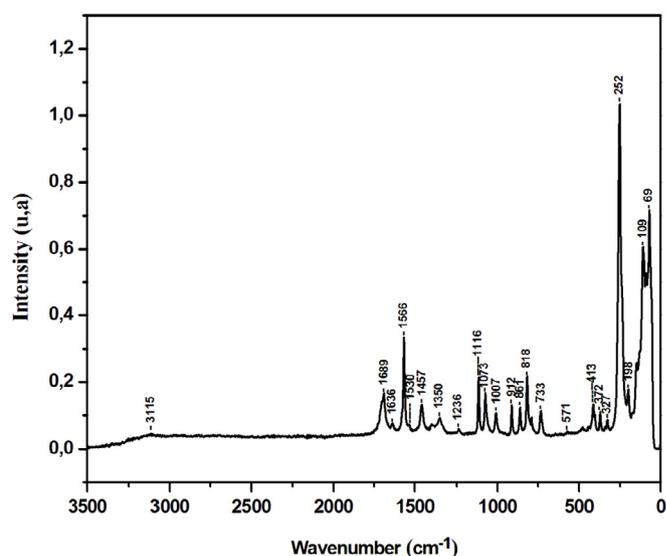


Fig. 12. FT-Raman spectrum of BACTSe. (Single column fitting image).

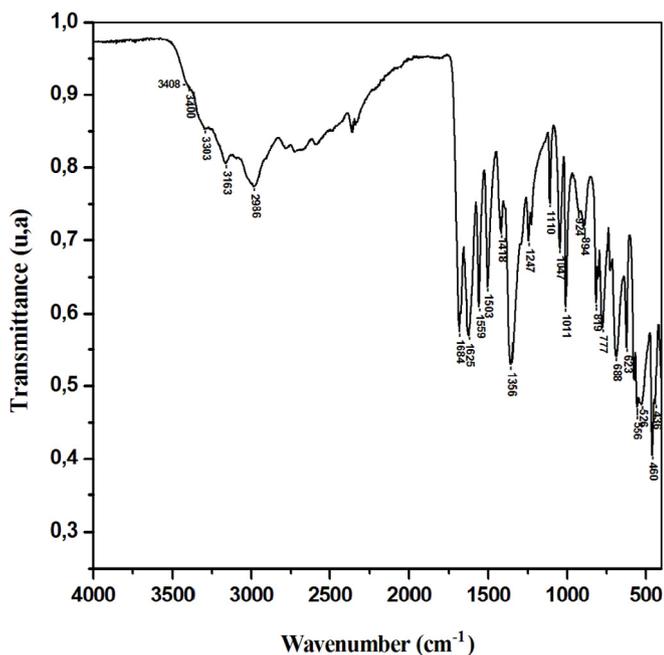


Fig. 11. FT-IR spectrum of BACTSe.

carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium cation, selenate anion, water molecule, the vibrations of N–H···O, O–H···O and O–H···N types of hydrogen bonds and also from the lattice vibrations. The vibrational band assignments were made using the GaussView molecular visualization program [38] and bibliographic data.

### 3.7.1. Vibrations of the $\text{SeO}_4^{2-}$ anion

In the Td point group symmetry, the vibrational analysis of an isolated  $\text{SeO}_4^{2-}$  anion leads to four fundamentals normal modes: the nondegenerate  $\nu_1(\text{A}_1)$ , the doubly degenerate mode  $\nu_2(\text{E})$  and the triply degenerate  $\nu_3(\text{F}_2)$  and  $\nu_4(\text{F}_2)$  with average wave numbers 835, 345, 873, and 413  $\text{cm}^{-1}$ , respectively.  $\nu_2$  and  $\nu_4$  involve the symmetric and the asymmetric bending mode of the O–Se–O bonds, whereas  $\nu_1$  and  $\nu_3$  involve mainly Se–O symmetric and asymmetric stretching modes. Under the effect of its interaction

with its crystalline environment, the selenate ion can lose its symmetry and the degeneracy of its vibrational modes is then expected to be moved [16,18, 60,61]. In the studied compound, the medium band due to the asymmetric stretching mode of the Se–O bonds ( $\nu_3(\text{SeO}_4)$ ) is observed at 894  $\text{cm}^{-1}$  in infrared spectrum; its counterpart is manifested as a weak band at 861  $\text{cm}^{-1}$  in Raman spectrum (Figs. 11 and 12 and Table 7). The shoulder band as well as the weak band observed in IR and Raman spectra at 436 and 413  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, are assigned to the asymmetric bending vibrations  $\nu_4(\text{SeO}_4)$ . The weak band observed in Raman spectrum at 372  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the symmetric bending vibrations  $\nu_2(\text{SeO}_4)$ .

### 3.7.2. Vibrations of the water molecule

In the current compound, water molecule participates in three different hydrogen bonds (Table 3); as a result, the positions of the infrared bands of the water molecules are displaced relative to the one of the isolated molecule [18]. In addition, the bands which can arise from the stretching vibrations of water molecule in this structure fall into the region in which the bands of  $\text{NH}_2$  stretching type of vibrations occur. Therefore, it is impossible to extract the appropriate band in infrared spectrum of studied crystal. Their counterparts in the Raman spectrum are not observed due to the insufficient detector response above 3300  $\text{cm}^{-1}$  [61]. In the calculated IR and Raman spectra, the bands associated with  $\nu_{\text{asy}}(\text{H}_2\text{O})$  and  $\nu_{\text{sy}}(\text{H}_2\text{O})$  are observed at 3774 and 3692  $\text{cm}^{-1}$  (Table 7). However, the presence of water molecule is manifested by the strong band observed in infrared spectrum at 1559  $\text{cm}^{-1}$  (in-plan bending vibration  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ) and medium to strong bands located at 623 and 460  $\text{cm}^{-1}$  (out-of-plan bending vibration  $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ ) [61].

### 3.7.3. Vibrations of the $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)^+$ cation

**3.7.3.1. Vibration of the amino ( $-\text{NH}_2$ ) group.** The bands associated with the asymmetric ( $\nu_{\text{asy}}(\text{NH}_2)$ ) and the symmetric ( $\nu_{\text{sy}}(\text{NH}_2)$ ) stretching modes of the amino group are observed in the IR spectrum as two very weak bands at ca 3409 and 3303  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The symmetric in-plan bending mode ( $\delta_{\text{sy}}(\text{NH}_2)$ ) is identified by a strong band located at 1625  $\text{cm}^{-1}$  in the IR spectrum and a very weak band located at 1636 in Raman spectrum. The strong and medium bands observed at 1047 and 1073  $\text{cm}^{-1}$  in infrared and Raman spectra, respectively, can be assigned to the asymmetric in-plan bending mode ( $\delta_{\text{asy}}(\text{NH}_2)$ ). Strong band at 688  $\text{cm}^{-1}$  in IR and

**Table 7**

FT-IR, FT-Raman experimental and calculated frequencies using UHF/6-311(d,p) method along with their relative intensities and probable assignments of BACTSe.

| Observed Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) |         | HF/6-311G (d,p) Calculated Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) |        |              |                | AAssignment   |
|---|---------|---|--------|--------------|----------------|---|
| FT-IR                                   | FT-IR   | Unscaled  | Scaled | IR intensity | Raman Activity |   |
|   |         | 4212  | 3812   | 120.5492     | 42.8720        | v <sub>asy</sub> (H <sub>2</sub> O)                                 |
|   |         | 4121  | 3730   | 58.4087      | 75.7897        | v <sub>sy</sub> (H <sub>2</sub> O)                                  |
|   |         | 4114  | 3724   | 210.1026     | 75.7727        | v (O–H) <sub>COH</sub>  |
| 3409vwb                                 |         | 3874  | 3506   | 384.0157     | 92.4880        | v <sub>asy</sub> (NH <sub>2</sub> )                                 |
| 3400vwb                                 |         | 3837  | 3472   | 242.4008     | 64.5983        | v (NH)  |
| 3303vwb                                 |         |   |        |              |                | v <sub>sy</sub> (NH <sub>2</sub> )                                  |
| 3163wb                                  | 3115vwb |   |        |              |                | v (O–H) <sub>COH</sub>  |
|   |         | 3412  | 3088   | 1708.6756    | 180.5175       | v <sub>sy</sub> (NH <sub>2</sub> )                                  |
| 2980 m                                  |         | 3125  | 2828   | 1551.9212    | 96.1561        | v (NH)  |
| 1684s                                   | 1689 m  | 2054  | 1859   | 446.4886     | 19.0628        | v (C=O)   |
|   |         | 1889  | 1710   | 798.3022     | 5.3059         | v(C–N)+ δ(NH <sub>2</sub> )   |
|   |         | 1845  | 1670   | 17.1799      | 44.1228        | v(C=N)+ δ(NH <sub>2</sub> )   |
| 1625s                                   | 1636vw  | 1809  | 1637   | 41.3721      | 20.7355        | δ <sub>sy</sub> (NH <sub>2</sub> )                                  |
| 1559s                                   | 1566 m  | 1762  | 1595   | 109.2137     | 7.4025         | δ(H <sub>2</sub> O)   |
| 1503s                                   | 1530b   | 1682  | 1522   | 81.4168      | 1.0971         |   |
|   | 1457 m  | 1606  | 1454   | 4.5148       | 25.0263        |   |
| 1418 m                                  |         | 1537  | 1391   | 138.6997     | 3.2723         | δ(NH) + δCC   |
| 1356vs                                  | 1350 mb | 1513  | 1369   | 4.2781       | 4.4612         | δ(O–H) <sub>COH</sub>   |
| 1247 m                                  | 1236vw  | 1363  | 1234   | 22.1296      | 2.4002         | δ(NH) + vCC   |
| 1110 m                                  | 1116 m  | 1309  | 1185   | 238.1951     | 3.6616         | v(C–OH)   |
|   |         | 1226  | 1110   | 71.2747      | 8.0489         | δ(HNN) + δ(NH <sub>2</sub> ) + δ(C–OH)                              |
|   | 1073 m  | 1212  | 1097   | 7.6944       | 1.7302         | δ <sub>asy</sub> (NH <sub>2</sub> )                                 |
| 1047s                                   |         | 1181  | 1069   | 13.6641      | 12.5214        | δ <sub>asy</sub> (NH <sub>2</sub> )                                 |
| 1011s                                   | 1007w   | 1097  | 993    | 35.8025      | 13.7444        | δ(Ring)   |
|   |         | 1060  | 959    | 272.1149     | 4.6145         | υ <sub>3</sub> (SeO <sub>4</sub> )                                  |
| 924shw                                  | 912w    | 1021  | 924    | 125.9021     | 0.1489         | δ(NH)   |
| 894 m                                   |         | 994   | 900    | 156.7378     | 5.1314         | υ <sub>3</sub> (SeO <sub>4</sub> )                                  |
|   | 861w    | 950   | 860    | 111.7402     | 34.3434        | υ <sub>3</sub> (SeO <sub>4</sub> )                                  |
| 819 m                                   | 818 m   | 897   | 812    | 2.2322       | 2.0415         | γ CC  |
| 777s                                    |         | 843   | 763    | 1.6834       | 3.9235         | γ(O–H)  |
|   |         | 834   | 755    | 0.0299       | 0.0771         |   |
|   | 733w    | 828   | 749    | 13.7128      | 0.1248         | γ(NH <sub>2</sub> )   |
| 688s                                    |         | 773   | 700    | 322.2217     | 0.0761         | γ(NH <sub>2</sub> ) + γ CC  |
|   |         | 755   | 683    | 97.7731      | 1.7716         | δ(CO)   |
|   |         | 709   | 642    | 75.5228      | 12.9067        | υ <sub>1</sub> (SeO <sub>4</sub> )                                  |
| 623 m                                   |         | 701   | 635    | 0.8925       | 2.1371         | γ (H <sub>2</sub> O)  |
| 556sh                                   | 571vw   | 595   | 539    | 128.0701     | 2.1570         | δ (OH)  |
| 526shw                                  |         | 594   | 538    | 27.5827      | 1.7802         |   |
|   |         | 573   | 519    | 103.1159     | 0.5259         | γ (H <sub>2</sub> O) + γ (NH <sub>2</sub> )                         |
| 460s                                    |         |   |        |              |                |   |
| 436sh                                   | 413w    | 477   | 432    | 98.4451      | 1.2273         | υ <sub>4</sub> (SeO <sub>4</sub> )                                  |
|   |         | 454   | 411    | 85.7101      | 2.8460         |   |
|   |         | 428   | 387    | 15.0890      | 4.8055         |   |
|   |         | 424   | 384    | 56.2785      | 4.4098         | υ <sub>4</sub> (SeO <sub>4</sub> ) + δ (H <sub>2</sub> O) + δ(Ring) |
|   | 372vw   | 422   | 382    | 63.1777      | 3.7334         | υ <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> )+ δ (H <sub>2</sub> O) + δ(Ring)  |
|   |         | 385   | 349    | 0.9098       | 2.9501         | υ <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> )                                  |
|   | 327vw   | 355   | 321    | 293.2261     | 1.3052         | γ (H <sub>2</sub> O)  |
|   |         | 347   | 314    | 1.8585       | 0.0440         |   |
|   |         | 342   | 310    | 1.1587       | 4.0977         | υ <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> )                                  |
|   | 252vs   | 289   | 262    | 21.7791      | 0.4451         | δ(H <sub>2</sub> O)   |
|   |         | 227   | 184    | 0.2081       | 2.2092         | γ (H <sub>2</sub> O)  |
|   | 198shw  | 211   | 191    | 14.8284      | 0.6454         |   |
|   |         | 178   | 161    | 1.8485       | 1.0791         | δ (H <sub>2</sub> O)  |
|   |         | 167   | 151    | 23.1649      | 0.0719         |   |
|   |         | 149   | 135    | 4.3184       | 0.0168         | γ (H <sub>2</sub> O) + Lattice vibration                            |
|   | 109s    | 137   | 124    | 0.3593       | 0.1020         | Lattice vibration   |
|   |         | 94  | 85     | 1.0154       | 0.5885         | δ(H <sub>2</sub> O) + Lattice vibration                             |
|   | 69s     | 64  | 58     | 5.2792       | 0.0890         | γ(H <sub>2</sub> O) + Lattice vibration                             |
|   |         | 50  | 45     | 1.9495       | 0.1965         | γ (H <sub>2</sub> O)  |
|   |         | 44  | 40     | 3.0069       | 0.5167         | δ (H <sub>2</sub> O) + Lattice vibration                            |
|   |         | 36  | 33     | 4.1838       | 0.7320         | γ(O=CO)   |
|   |         | 13  | 12     | 0.1251       | 0.1251         |   |
|   |         | –52   | –47    | 0.3416       | 0.2516         |   |

**Abbreviations:** s, strong; w, weak; v, very; m, medium; b, broad; sh, shoulder; v, stretching, δ, in-plan bending; γ, out-of-plan bending.

weak band at 733 cm<sup>-1</sup> in Raman spectra, respectively, are assigned to the out-of-plan modes [18,61–63].

3.7.3.2. *Vibration of the (1H-1.2.4 triazol-4-ium) ring.* The very weak and medium IR peaks at 3400 and 2980 cm<sup>-1</sup> are assigned to

N–H stretching vibration. The bands at 1418 and 1247 cm<sup>-1</sup> in IR spectrum and 1236 cm<sup>-1</sup> in Raman spectrum are assigned to N–H in-plan bending mode. The bands at 924 and 688 cm<sup>-1</sup> in IR spectrum and at 912 cm<sup>-1</sup> in Raman spectrum are assigned to N–H out-of-plan bending mode [64]. The band observed as medium

band located at  $1418\text{ cm}^{-1}$  in IR spectrum is assigned to the in-plan bending mode of the C–C bond [65]. The bands in infrared and Raman spectra, observed at  $819$  and  $818\text{ cm}^{-1}$  as medium bands are assigned to C–C out-of-plan bending mode [60,61,64].

**3.7.3.3. Vibration of the carboxyl (–COOH) group.** The weak band at  $3163\text{ cm}^{-1}$  in the IR spectrum of the present compound represents the O–H symmetric stretching vibration. The absorption band arising from the C=O stretching vibration is observed at the wavenumbers  $1684\text{ cm}^{-1}$  in IR and  $1689\text{ cm}^{-1}$  in Raman spectra. The band arising from O–H in-plan bending appears at  $1356\text{ cm}^{-1}$  in IR and at  $1350\text{ cm}^{-1}$  in Raman. The band corresponding to the O–H out-of-plan bending is depicted as a strong band at  $777\text{ cm}^{-1}$  in IR. The remaining vibrations of the carboxylic group i.e. bending vibrations of C=O group and C–O stretching and bending vibrations are presented in Table 7 [22,64–66].

#### 4. Conclusion

The present work is devoted to the new compound Bis(5-amino-3-carboxy-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium) selenate dihydrate. X-ray diffraction study, performed on single crystal grown by slow evaporation method, has showed the similarity of the present structure with the one obtained with sulfate anion. IR and Raman spectra of BACTSe have been recorded and bands derived from internal vibrations of 5-amino-3-carboxy-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium cation, selenate anion and water molecule have been assigned on the basis of ab initio UHF/6-311G(d,p) calculations as well as by comparison with the previously reported studies of similar compounds. Furthermore, calculations have revealed the ionic nature of this complex and its high kinetic stability and low chemical reactivity as showed by the high dipole moment and the high HOMO–LUMO energy gap, respectively. The reactive part of the synthesized molecule is established by the molecular electrostatic potential. The total density spectrum indicates the presence of anti-bonding interaction between the molecules.

#### Supplementary material

CCDC 1578274 contains the supplementary crystallographic data (excluding structure factors) for the structure reported in this article. These data can be obtained free of charge via [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) by e-mailing [data\\_request@ccdc.cam.ac.uk](mailto:data_request@ccdc.cam.ac.uk) or by contacting the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax:  $\text{+44-1223-336033}$ .

#### Acknowledgements

The authors are grateful to the Algerian MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) for the Financial support. FB gratefully acknowledges Professor M. Zaabat and Mrs. N. Touzari for IR and Raman measurements.

#### References

- [1] T. Hirota, K. Sasaki, H. Yamamoto, T. Nakayama, J. Heterocycl. Chem. 28 (1991) 257–261, <https://doi.org/10.1002/jhet.5570280209>.
- [2] K.P. Bhargava, M. Tandon, T.N. Bhalla, J.P. Barthwal, Indian J. Chem. (Sect B20) (1981) 1017–1018.
- [3] W. Li, Q. Wu, Y. Ye, M. Luo, L. Hu, Y. Gu, F. Niu, J. Hu, Spectrochim. Acta (Part A60) (2004) 2343–2354, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.12.008>.
- [4] U. Beckmann, S. Brooker, Coord. Chem. Rev. 245 (2003) 17–29, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00030-4).
- [5] T. Fujigaya, J.J. Dong-Lin, T. Aida, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 14690–14691, <https://doi.org/10.1021/ja038088e>.
- [6] I. Matulková, I. Nemeč, K. Teubner, P. Nemeč, Z. Mická, J. Mol. Struct. 873 (2008) 4660.

- [7] J. Baran, T. Lis, Acta Crystallogr. (Sect. C42) (1986) 270–272, <https://doi.org/10.1107/S010827018609652X>.
- [8] J. Baran, A.J. Barnes, M.K. Marchewka, A. Pietraszko, H. Ratajczak, J. Mol. Struct. 416 (1997) 33–42, [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00073-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00073-2).
- [9] D. Havlicek, J. Plocek, I. Nemeč, R. Gyepes, Z. Mická, J. Solid State Chem. 150 (2000) 305–315, <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8595>.
- [10] J. Przeslawski, R. Lingard, Z. Czaplá, Ferroelectr. Lett. 20 (1996) 131–135, <https://doi.org/10.1080/07315179608204730>.
- [11] I. Nemeč, Z. Mická, J. Mol. Struct. 563–564 (2001) 289–294, [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00844-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00844-9).
- [12] J. Lorenc, I. Bryndal, M. Marchewka, E. Kucharska, T. Lis, J. Hanuza, J. Raman Spectrosc. 39 (2008) 863–872, <https://doi.org/10.1002/jrs.1925>.
- [13] G. Mugesh, W.W. du Mont, H. Sies, Chem. Rev. 101 (2001) 2125–2179, <https://doi.org/10.1021/cr000426w>.
- [14] C. Ben Hassen, M. Boujelbene, M. Bahri, N. Zouari, T. Mhiri, J. Mol. Struct. 1074 (2014) 602–608, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.06.052>.
- [15] W. Maalej, A. Ben Rached, T. Mhiri, A. Daoud, N. Zouari, Z. Elaoud, J. Phys. Chem. Solid. 96–97 (2016) 92–99, <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2016.05.010>.
- [16] Y. Kessentini, A. Ben Ahmed, Z. Elaoud, S.S. Aljuaid, T. Mhiri, Spectrochim. Acta, Part A 98 (2012) 222–228, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.133>.
- [17] S. Thirunaryanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, Y. Atalay, J. Mol. Struct. 1107 (2016) 220–230, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.052>.
- [18] C. Ben Hassen, M. Boujelbene, T. Mhiri, J. Mol. Struct. 1079 (2015) 147–154, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.09.036>.
- [19] S. Thirunaryanan, V. Arjunan, M.K. Marchewka, S. Mohan, J. Mol. Struct. 1134 (2017) 6–16, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.065>.
- [20] V. Arjunan, S. Thirunaryanan, M.K. Marchewka, S. Mohan, J. Mol. Struct. 1145 (2017) 211–221, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.107>.
- [21] J.M. Lehn, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 29 (1990) 1304–1319, <https://doi.org/10.1002/anie.199013041>.
- [22] A. Direm, A. Altomare, A. Moliterni, N. Benali-Cherif, Acta Crystallogr. (Sect. B71) (2015) 427–436, <https://doi.org/10.1107/S2052520615011300>.
- [23] A. Ouakkaf, F. Berrah, S. Bouacida, T. Roisnel, Acta Crystallogr. (Sect. E67) (2011) 01171–01172, <https://doi.org/10.1107/S1600536811013882>.
- [24] F. Berrah, R. Bouchene, S. Bouacida, T. Roisnel, Acta Crystallogr. (Sect. E68) (2012) 1116, <https://doi.org/10.1107/S1600536812011154>.
- [25] F. Berrah, R. Bouchene, S. Bouacida, J.C. Daranc, Acta Crystallogr. (Sect. E 68) (2012) 1333–1334, <https://doi.org/10.1107/S1600536812014481>.
- [26] D.J. Hassett, G.J. McCarthy, P. Kumarathasan, D. Pflughoeft-Hassett, Mater. Res. Bull. 25 (1990) 1347–1354.
- [27] M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, J. Appl. Cryst. 38 (2005) 381–388, <https://doi.org/10.1107/S002188980403225X>.
- [28] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. (Sect. A64) (2008) 112–122, <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- [29] L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 45 (2012) 849–854, <https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>.
- [30] G.M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2002.
- [31] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramollo, R. Pomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [32] H.B. Schlegel, J. Comput. Chem. 3 (1982) 214–218, <https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>.
- [33] J.P. Merrick, D. Moran, L. Radom, J. Phys. Chem. 111 (2007) 11683–11700, <https://doi.org/10.1021/jp073974n>.
- [34] L. Pielá, Ideas of Quantum Chemistry, first ed., Elsevier, 2007.
- [35] M.K. Marchewka, M. Drozd, Spectrochim. Acta (Part A99) (2012) 223–233, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.026>.
- [36] N. Kanagathara, M.K. Marchewka, M. Drozd, N.G. Renganathan, S. Gunasekaran, G. Anbalagan, Spectrochim. Acta (Part A112) (2013) 343–350, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.001>.
- [37] J.B. Foresman, A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1996.
- [38] R.D. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, GaussView 5.0.8, Inc., 2008.
- [39] H.F. Erfany, H. Fuess, D. Gregson, Acta Crystallogr. (Sect. C43) (1987) 395–397, <https://doi.org/10.1107/S0108270187095623>.
- [40] J.A. Fernandes, B. Liu, J.P.C. Tomé, L. Cunha-Silva, P.F.A. Almeida, Acta Crystallogr. (Sect. E 67) (2011) 02073–02074, <https://doi.org/10.1107/S160053681102811X>.
- [41] M.C. Etter, J.C. MacDonald, J. Bernstein, Acta Crystallogr. (Sect. B46) (1990) 256–262, <https://doi.org/10.1107/S0108768189012929>.
- [42] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 34

- (1995) 1555–1573, <https://doi.org/10.1002/anie.199515551>.
- [43] I. Sidir, Y.G. Sidir, M. Kumalar, E. Tasal, J. Mol. Struct. 964 (2010) 134–151, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.11.023>.
- [44] K. Jug, Z.B. Maksic, in: Z.B. Maksic (Ed.), *Theoretical Model of Chemical Bonding*, Springer, Berlin, 1991, pp. 29–233. Part 3.
- [45] S. Fliszar, *Charge Distributions and Chemical Effects*, Springer-Verlag, New York, 1983, <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5575-8>.
- [46] M. Snehathala, C. Ravikumar, I.H. Joe, N. Sekar, V.S. Jayakumar, Spectrochim. Acta (Part A72) (2009) 654–662, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.017>.
- [47] J.M. Seminario, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, vol. 4, 1996, pp. 3–838.
- [48] E. Scrocco, J. Tomasi, Adv. Quant. Chem. 11 (1978) 115–193, [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60236-1](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60236-1).
- [49] F.J. Luque, J.M. Lopez, M. Orozco, Theor. Chem. Acc. 103 (2000) 343–345, <https://doi.org/10.1007/s002149900013>.
- [50] N. Okulik, A.H. Jubert, Int. Elect. J. Mol. Des 4 (2005) 17–30.
- [51] P. Politzer, J.S. Murray, Theor. Chem. Acc. 108 (2002) 134–142.
- [52] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1976, pp. 5–27.
- [53] T. Karakurtm, M. Dincer, A. Cetin, M. Sekera, Spectrochim. Acta (Part A 77) (2010) 189.
- [54] L.X. Hong, L.X. Ru, Z.X. Zhou, Comput. Theor. Chem. 969 (2011) 27–34, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.05.010>.
- [55] R.M. Yosadara, J. Phys. Chem. A106 (2002) 11283–11308, <https://doi.org/10.1021/jp021152e>.
- [56] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: a Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers, New York, 1988.
- [57] J.G. Maiecki, Polyhedron 29 (2010) 1973–1979, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.03.015>.
- [58] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, J. Comput. Chem. 29 (2008) 839–845, <https://doi.org/10.1002/jcc.20823>.
- [59] M. Chen, U.V. Waghmare, C.M. Friend, E. Kaxiras, J. Chem. Phys. 109 (1998) 6854, <https://doi.org/10.1063/1.477252>.
- [60] M. Daszkiewicz, M.K. Marchewka, Vib. Spectrosc. 57 (2011) 326–333, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.09.008>.
- [61] M.K. Marchewka, J. Janczak, S. Debrus, J. Barana, H. Ratajczak, Solid State Sci. 5 (2003) 643–652, [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00034-7).
- [62] B.B. Koleva, T. Kolev, T. Tsanev, S. Kotov, H.M. Figge, R.W. Seidel, W.S. Sheldrick, J. Mol. Struct. 881 (2008) 146–155.
- [63] V. Sangeetha, M. Govindarajan, N. Kanagathara, M.K. Marchewka, S. Gunasekaran, G. Anbalagan, J. Spectrochim. Acta (Part A118) (2014) 1025–1037, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.097>.
- [64] V. Arjunan, M. Kalaivani, M.K. Marchewka, S. Mohan, Spectrochim. Acta (Part A 107) (2013) 90–101, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.040>.
- [65] M.K. Marchewka, A. Pietraszko, J. Phys. Chem. Solid. 64 (2003) 2169–2181, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00218-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00218-X).
- [66] M. Ilczyszyn, D. Godzisz, M.M. Ilczyszyn, Spectrochim. Acta (Part A59) (2003) 1815–1828.