



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Science de la matière  
Filière : Chimie

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

Tayyar Iméne

Le : 28/09/2020

## Synthèses et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides

---

### Jury :

Mme SRITI Fatima zohra	MCA	Université M <sup>ed</sup> Khidher-Biskra	Président
Mme OUAKKAF Amira	MCB	Université M <sup>ed</sup> Khidher-Biskra	Rapporteur
Mme HOUHOU Salima	MCB	Université M <sup>ed</sup> Khidher-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

## **REMERCIEMENTS**

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire de Physico-chimiques de département de chimie à l'université. M<sup>ed</sup> Khidher-Biskra.*

*Je souhaite, avant toute chose, remercier **Dieu** pour m'avoir soutenu et permis la réalisation de ce mémoire.*

*Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde gratitude envers **Mme . AMIRA OUKKAF** enseignante à l'université de Biskra pour son accueil chaleureux et sa disponibilité. C'est elle qui m'a fait découvrir la recherche, qui m'a initié à la cristallographie, je la remercie pour tout ce qu'elle m'a appris au cours de ma formation. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec elle.*

*Mes remerciements vont également à **Mme SRITI FATIMA ZOHRA**, enseignante à l'université M<sup>ed</sup> Khidher-Biskra pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à **Mme SALIMA. HOUHOU**, enseignante à l'université M<sup>ed</sup> Khidher-Biskra d'avoir accepté de juger ce mémoire.*

*Mes sincères remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Merci.....*

# **DEDICACES**

*Je dédie ce travail*

*A mes très chers parents pour le soutien, l'amour, la patience, l'écoute, et la bonne humeur*

*A la mémoire de mon grand-père  
A mes tantes **Laila** , **merieme** , **soumia**  
A mes soeurs **Selma**, **Nosa**, **Amina**, **chaima**  
A mes frères **Jlale** et **Mohamed** et **sofi**  
A la famille **Tayyar**, et **Azzouze***

*A ma très chère amie **Ilhem Achour** et **youssra Bouabdalah**  
et **Ismahne Dahoui** qui a été toujours là pour me donner les conseils et pour m'encourager le long de ces années avec tout son amour*

**IMENE**

## Table de matière

LISTE DES FIGURES.

LISTE DES TABLEAUX.

LISTE DES ABREVIATIONS.

<b><u>INTRODUCTION GENERALE.</u></b>	<b>2</b>
<b>bibliographie.</b>	<b>4</b>
<b><u>CHAPITRE I</u></b>	<b>5</b>
<b>COMPOSES HYBRIDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
<b>I.1. Matériaux hybrides.</b>	<b>6</b>
<b>I.1.1. Définition des matériaux hybrides</b>	<b>6</b>
<b>I.2. Classement des matériaux hybrides</b>	<b>6</b>
<b>I.2.1. Matériaux hybrides de classe I</b>	
<b>I.3. Synthèse et applications des matériaux hybrides organiques- -inorganiques</b>	<b>6</b>
<b>I.4. Chimie supramoléculaire</b>	<b>7</b>
<b>I.4.1. Les interactions non-covalentes en chimie supramoléculaire</b>	<b>7</b>
<b>I.4.1.1. Les interactions de Van der Waals</b>	<b>7</b>
<b>I.4.1.2. Interactions hydrophobes</b>	<b>8</b>
<b>I.4.1.3. Les interactions <math>\pi</math>-<math>\pi</math></b>	<b>8</b>
<b>I.4.1.4. liaisons hydrogènes et leurs caractéristiques</b>	<b>9</b>
<b>I.5. Définition et propriétés des complexes de coordination</b>	<b>13</b>
<b>I.5.1. Classification des ligands selon Green</b>	<b>15</b>
<b>I.6. Les ligands aminés</b>	<b>16</b>
<b>I.6.1. L'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique (Hapca)</b>	<b>16</b>
<b>I.7. Techniques utilisées pour la caractérisation structurale</b>	<b>17</b>
<b>I.7.1. Etude préliminaire par diffraction des RX sur Monocristal</b>	<b>17</b>
<b>I.7.1.1. Définition d'un monocristal</b>	<b>17</b>
<b>I.7.1.2. Choix du monocristal</b>	<b>17</b>

<b>I.7.1.3 . Principe de diffraction</b>	<b>17</b>
<b>I.7.1.4. Diffractomètre sur monocristal</b>	<b>18</b>
<b>I.7.1.5. Intérêt</b>	<b>19</b>
<b>I.7.1.6. Avantages de cet appareillage</b>	<b>19</b>
<b>I.7.1.7. Conditions d'enregistrement des données</b>	<b>20</b>
<b>I.7.1.8 .Réduction des données et correction d'absorption</b>	<b>20</b>
<b>I.7.1.9. Résolution structurale</b>	<b>20</b>
<b>I.7.2. Spectroscopie infrarouge</b>	<b>22</b>
<b>I.7.2.1. Préparation de l'échantillon</b>	<b>23</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>24</b>
<b><u>CHAPITRE II</u></b>	<b>27</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
<b>Introduction</b>	<b>28</b>
<b>II.1. Partie expérimental</b>	<b>32</b>
<b>II.2. Caractérisation structurale</b>	<b>32</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>33</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>34</b>

## *Liste des figures*

<b>N°</b>	<b>Figure</b>	<b>Page</b>
<b>I-1</b>	<i>La boîte à outils de la chimie supramoléculaire.</i>	<b>7</b>
<b>I-2</b>	<i>Interaction de Van der Waals en présence d'un dipôle induit .</i>	<b>8</b>
<b>I-3</b>	<i>Formes mésomères de la pyrimidine et du furane</i>	<b>9</b>
<b>I-4</b>	<i>Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN.</i>	<b>10</b>
<b>I-5</b>	<i>Liaison hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire</i>	<b>10</b>
<b>I-6</b>	<i>Liaison hydrogène a trois centres.</i>	<b>11</b>
<b>I-7</b>	<i>Liaison hydrogène chélate.</i>	<b>12</b>
<b>I-8</b>	<i>Liaison hydrogène bifurquée.</i>	<b>12</b>
<b>I-9</b>	<i>Liaison d'hydrogène à quatre centres.</i>	<b>12</b>
<b>I-10</b>	<i>Liaison hydrogène Tandem.</i>	<b>13</b>
<b>I-11</b>	<i>Formation d'un complexe par une réaction acide-base.</i>	<b>13</b>
<b>I-12</b>	<i>Sphère de coordination et de complexation.</i>	<b>14</b>
<b>I-13</b>	<i>Relation entre la nature de la liaison molybdène-ligand et la classe du ligand.</i>	<b>15</b>
<b>I-14</b>	<i>Présentation Ortep de l'Hapca.</i>	<b>16</b>
<b>I-15</b>	<i>Présentation Ortep de l'Hapca.</i>	<b>18</b>
<b>I-16</b>	<i>Diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD de Brüker-Nonius.</i>	<b>19</b>
<b>I-17</b>	<i>Interface du WINGX .</i>	<b>21</b>
<b>I-18</b>	<i>Organigramme général de Détermination Structurale par SHELX97</i>	<b>22</b>
<b>I-19</b>	<i>domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique</i>	<b>23</b>
<b>II -1</b>	<i>Le protocole expérimental</i>	<b>31</b>
<b>II -2</b>	<i>Présentation Ortep de la structure moléculaire II-1</i>	<b>34</b>
<b>II -3</b>	<i>Réseau des liaisons hydrogène dans la structure II-2</i>	<b>35</b>
<b>II -4</b>	<i>Vue de l'empilement cristallin de la structure II-1 suivant l'axe c</i>	<b>35</b>

## *Liste des tableaux*

<b>N°</b>	<b>Tableau</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles	<b>11</b>
<b>II-1</b>	tableaux de synthèse au laboratoire .	<b>30</b>
<b>II-2</b>	<i>Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure</i>	<b>33</b>
<b>II-3</b>	<i>Paramètres du réseau des liaisons hydrogène de la structure II-1</i>	<b>35</b>

## Liste des Abréviations

<i>Abréviation</i>	<i>Désignation</i>
<b>Hapca</b>	3-aminyrazine-2- carboxylique.
<b>RX</b>	Rayons X.
<b>Rw</b>	Facteur de reliabilité pondéré.
<b>SHELX</b>	Programme d'analyse des structures cristalline
<b>SHELXS</b>	Solution (Solve).
<b>SHELXL</b>	Analyse par moindre carrées (Least Square).
<b>SIR</b>	Semi Invariant Représentation.
<b>DRX</b>	Diffraction aux Rayon X.
<b>IR</b>	Infrarouge.
<b>Mmol %uis</b>	Pourcentage molaireramme
<b>H</b>	Heure.
<b>°C</b>	Degré Celsius
<b>ADN</b>	Acide désoxyribonucléique

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

La chimie des matériaux, au sens large, est axée sur la compréhension des relations entre l'arrangement des atomes, ions ou molécules renfermés dans la matière et ses propriétés physiques. Par cette désignation nombreuses disciplines communes telles que la chimie des polymères, la chimie de l'état solide et la chimie de surface seraient toutes placées dans le champ d'application de la chimie des matériaux.

Ce vaste domaine consiste à étudier les structures et les propriétés des matériaux existants, la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux et en utilisant des techniques avancées de calcul prédire les structures et propriétés des matériaux qui n'ont pas encore été réalisés.

La cristallographie est une branche de la chimie des matériaux qui a facilité l'étude des structures complexes. Les techniques de diffraction des rayons X permettent de donner des informations structurales précises sur divers matériaux tels que les matériaux hybrides organiques- inorganiques [1-3]. Ces derniers permettent d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau organique et certaines propriétés d'un matériau inorganique ce qui peut amener à des propriétés complètement nouvelles [4] et dont les applications couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique du solide, etc... [5-6]. Mais La plupart des composés organométalliques ont des propriétés physiques semblables à celles des composés organiques plutôt qu'à celles des composés inorganiques. Un grand nombre d'entre eux possèdent des structures moléculaires non compactes et de ce fait existent aux températures ordinaires sous forme de cristaux à faible point de fusion.

Les matériaux hybrides synthétisé à base de métaux, et des amines, présentent des édifices cristallins nanométriques avec des propriétés qui dépendent de leurs natures et structures chimiques. Ces matériaux sont sujets de plusieurs études récentes [7].

Cette étude a été orientée vers la recherche de nouveaux composés hybrides en utilisant l'acide Hapca pour son caractère protonant sur des matrices organiques (acides aminés) riches en liaisons hydrogène.

Ce travail se divise en quatre sections principales: une introduction générale, deux

chapitres et une conclusion générale

Un premier chapitre dans laquelle nous avons exposé quelques généralités sur :

- Les matériaux hybrides organique-inorganique, à base d'amines, fondés sur la liaison hydrogène.
- Les Techniques utilisée pour la caractérisation structurale

Le dernier chapitre a porté sur les synthèses de plusieurs complexes à base de métaux de transitions avec le ligand l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Zimmerman, S. C. & Corbin, P. S. *Struct. Bond.* 96. (2000). P63–94.
- [2] Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Meijer, E. W. & Sijbesma, R. P. *Chem. Rev.* 101. (2001). P4071–4097.
- [3] Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.* 35. (2002). P 565–573.
- [4] Messai, A. Thèse d'état Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [5] Kagan, C. R. Mizu, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. *Science*, 286, 945-947. (1999).
- [6] C. L. Hill, *Chem. Rev.* 98, 1-2. (1998).
- [7] R. Xu, Y. Xu, "Modern Inorganic Synthetic Chemistry"; 1st Edition, Hardcover. ISBN:9780444535993, Chapter 16, 340, 2010

---

# *CHAPITRE I*

*COMPOSES HYBRIDES ET  
TECHNIQUES EXPERIMENTALES*

## **I. Matériaux hybrides**

### **I.1. Définition des matériaux hybrides**

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

Les applications de ces matériaux couvrent des champs très variés telles que les propriétés électriques [2], magnétique [3], optique (optique non linéaire) [4], électroluminescence [5] et ionique [6].

### **I.2. Classement des matériaux hybrides**

#### **I.2.1. Matériaux hybrides de classe I**

Sont des matériaux dans lesquels les interactions Organique / inorganique sont faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques) [7].

#### **I.2.2. Matériaux hybrides de classe II**

Sont des matériaux dans lesquels les interactions Organique / inorganique sont fortes (de type covalent, ou iono-covalentes) [7].

### **I.3. Synthèse et applications des matériaux hybrides organiques -inorganiques**

De nos jours, la plupart des matériaux hybrides qui sont utilisés sont synthétisés et traités en utilisant des itinéraires en voie chimie douce classique qui ont été développés dans les années quatre-vingt [8].

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques peuvent être utilisés dans différents domaines de la chimie.

Ils ne représentent pas seulement une création alternative pour concevoir de nouveaux matériaux et composés pour la recherche universitaire, mais leurs fonctionnalités améliorées ou inhabituelles permettent le développement d'applications industrielles innovantes...

Pour l'avenir, c'est sans aucun doute que ces nouvelles générations de matériaux hybrides, seront au rendez-vous pour des applications prometteuses dans de nombreux domaines : l'optique, l'électronique, l'ionique, la mécanique, l'énergie, l'environnement, la biologie, la médecine par exemple pour les membranes et les dispositifs de séparation, revêtements fonctionnels intelligents, les carburants et les cellules solaires, les catalyseurs, les capteurs, etc... [8-9]

## I.4. La chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire a été définie par Jean-Marie Lehn comme étant «la chimie au-delà de la molécule ». Située aux interfaces de la chimie, de la physique et de la biologie, la chimie supramoléculaire consiste en la formation d'édifices (macro)moléculaires *via* l'association de deux ou plusieurs espèces chimiques maintenues ensemble par des liaisons

intermoléculaires non covalentes et réversibles (e.g: liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, liaisons de coordination, interactions donneur-accepteur d'électron). Cette chimie a connu un essor considérable au cours des dernières années car elle offre la possibilité de pouvoir développer de nouveaux matériaux aux propriétés innovantes dans de nombreux domaines comme la médecine, la catalyse ou encore dans la chimie des polymères[10].

### I.4.1. Les interactions non-covalentes en chimie supramoléculaire

Les liaisons faibles ou non covalentes constituent la « boîte à outils » de la chimie supramoléculaire. Elles sont le plus souvent basées sur des interactions de nature électrostatique (**figure I-1**) [11].

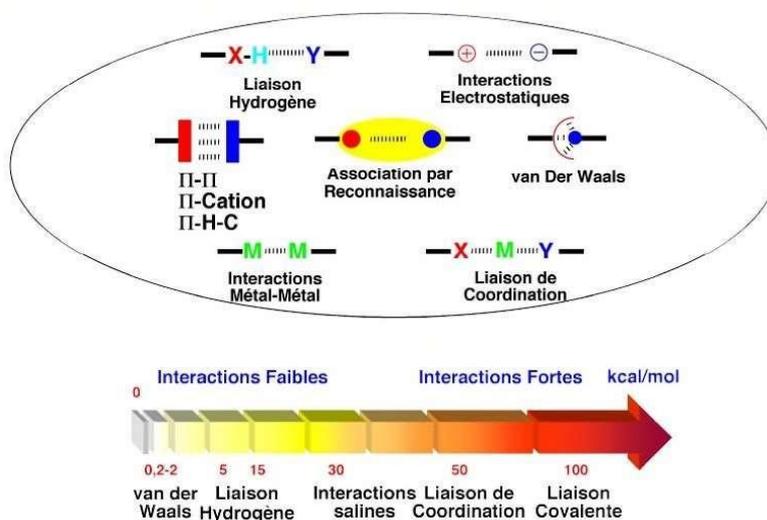
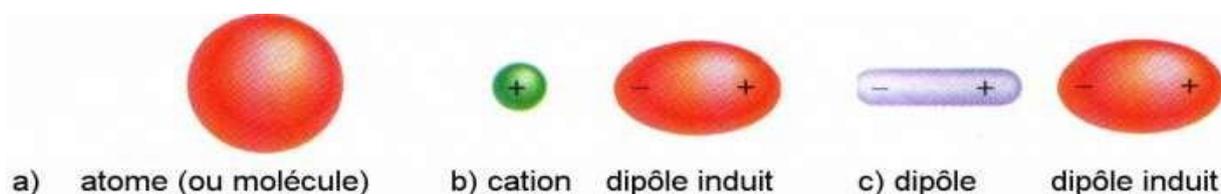


Figure I-1 La boîte à outils de la chimie supramoléculaire.

#### I.4.1.1. Les interactions de Van der Waals

Les interactions de van der Waals proviennent de trois types d'interactions : celles entre deux dipôles permanents, celles entre un dipôle permanent et un dipôle induit et celles entre deux dipôles induits. La présence de dipôles induits dans une molécule provient de la

délocalisation temporaire des électrons dans le nuage électronique de l'atome suite à l'exposition rapprochée d'une molécule chargée (**figure I-2**). La présence de dipôles permanents provient de la délocalisation des électrons en raison d'une différence d'électronégativité entre les atomes. Bien que les interactions de van der Waals soient de faible énergie, elles sont importantes en raison de leur très grand nombre dans les interactions moléculaires [12].



*Figure I-2 Interaction de Van der Waals en présence d'un dipôle induit.*

#### I.4.1.2. Les interactions hydrophobes

Dans un milieu aqueux, les molécules/groupements hydrophobes se regroupent pour minimiser le contact avec les molécules d'eau. Les molécules de H<sub>2</sub>O vont alors former une cavité autour des molécules hydrophobes afin de créer un nombre maximum de liaisons hydrogène entre elles, ce qui entraîne localement une augmentation de la structuration de l'eau. Ce processus se nomme hydratation hydrophobe. Puisque le système résultant est plus ordonné en présence des molécules de H<sub>2</sub>O, ce processus est enthalpiquement favorable mais entropiquement défavorable. Parce que les molécules/groupements hydrophobes sont enveloppées par les molécules de H<sub>2</sub>O, des attractions favorables (van der Waals,  $\pi \dots \pi$ , ...) entre les groupements apolaires vont s'exercer [13].

#### I.4.1.3. Les interactions $\pi$ - $\pi$

Suite à des calculs orbitélaux effectués sur des hydrocarbures monocycliques conjugués, Hückel formula une règle permettant d'énoncer un critère d'aromaticité pour un composé moléculaire. Ainsi, selon la règle de Hückel, un composé est dit « aromatique » si celui-ci est cyclique, plan, et possède  $4n+2$  électrons délocalisables. Ces électrons délocalisables peuvent être des électrons  $\pi$  ou des électrons non liants. Le nombre  $n$  est un entier correspondant au nombre de cycles accolés dans la molécule. De plus, les cycles ne sont pas nécessairement seulement constitués de carbones, mais peuvent présenter des hétéroatomes tels que des oxygènes ou des azotes. L'aromaticité d'un composé implique une délocalisation de ces  $4n+2$  électrons. C'est pourquoi, pour certaines structures hétérocycliques, certains doublets non liants ne sont pas impliqués dans la mésomérie de la

molécule. Au contraire, il est parfois nécessaire de considérer certains doublets non liants dans le système  $\pi$  de la molécule pour pouvoir la considérer comme aromatique.

La (Figure I-3) montre l'exemple de deux molécules aromatiques[14].

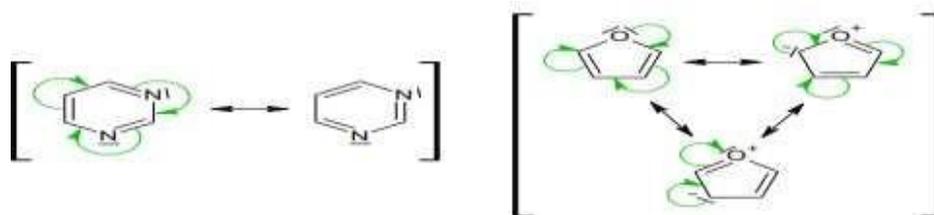


Figure I-3 Formes mésoformes de la pyrimidine et du furane.

#### I.4.1.4. Les liaisons hydrogènes et leurs caractéristiques

La liaison hydrogène est une liaison dans laquelle un atome d'hydrogène est attiré, par des force relativement élevée, par deux atomes au lieu d'un seul. La liaison hydrogène est une forme d'association entre un atome électronégatif tel que l'atome de fluor, d'oxygène ou d'azote et un atome d'hydrogène, lui-même lié à un second atome relativement électronégatif porteur d'un doublet électronique libre ou bien des électrons  $\pi$  polarisables.

C'est donc une liaison de nature essentiellement électrostatique. Elle est symbolisée par une ligne pointillée :  $A-H \dots B$ , (La liaison  $A-H$  est covalente et fortement polarisée) [15-16].

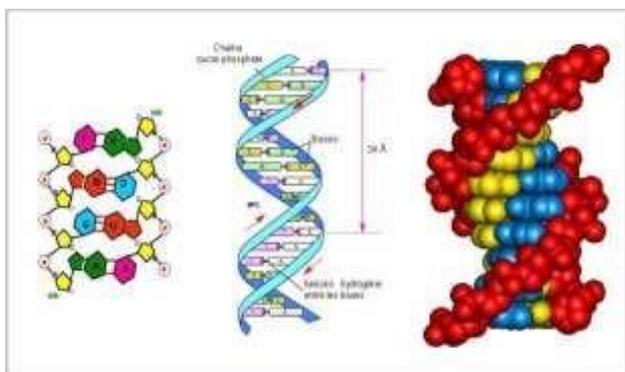
On définit la liaison hydrogène par trois variables :

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

Il existe une relation entre l'interaction  $H \dots A$  et l'angle  $D-H \dots A$ , plus l'interaction  $H \dots A$  est forte plus l'angle  $D-H \dots A$  est grand et inversement [17].

La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif. En l'absence de contrainte stérique, la liaison hydrogène est linéaire ; des écarts angulaires sont néanmoins tolérés mais ils réduisent son intensité.

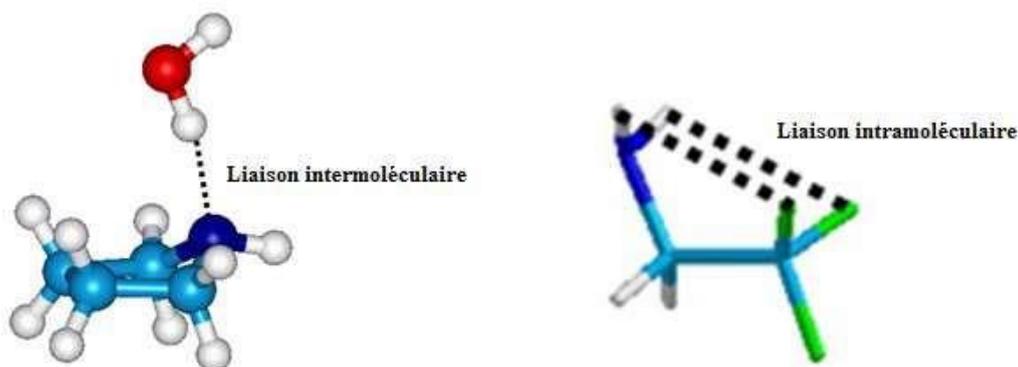
Les liaisons hydrogène sont présentes dans de nombreux édifices macromoléculaires dont elles assurent la stabilité. La cohésion de la structure en double hélice de l'ADN est assurée par les liaisons hydrogène que forment entre elles les bases complémentaires de chaque brin (**figure I-4**)[17].



**Figure I-4** Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN.

Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (**tableau I.1**).

Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires quand ils font partie de deux molécules différentes (**figure I-5**)[18].



**Figure I-5** Liaison hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire.

Tableau I.1 : Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles [19].

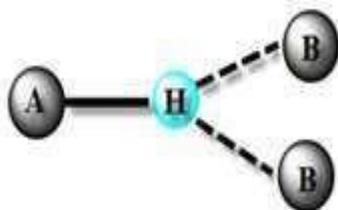
	<i>Liaisons fortes</i>	<i>Liaisons modérées</i>	<i>Liaisons faibles</i>
L'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement Covalente	Majoritairement Electrostatique
Distances H...A (Å) D...A (Å) D-H...A (°)	D-H $\approx$ H...A 1.2-1.5 2.2-2.5 175-180	D-H < H...A 1.5-2.2 2.5-3.2 130-180	D-H $\ll$ H...A 2.2-3.2 3.2-4.0 90-150
Energie de la liaison (Kcal.mol <sup>-1</sup> ), Emsley, 1980	14-40	4-15	<4
Vibrations symétriques de valence en IR (cm <sup>-1</sup> )	25%	10-25%	<10%
RMN H1 ppm	14-22	<14	

A l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi qu'une variété de forces intermoléculaires, dont les premiers sont les liaisons hydrogène [21].

On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs attachements en cinq catégories :

◇ **Liaison hydrogène à trois centres**

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes ; avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogènes, elle devrait être proche du plan de A, B1 et B2 ; et la somme des angles est proche de 360°. Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques (**figure I-6**) [22].



**Figure I-6** Liaison hydrogène à trois centres.

### ◇ Liaison hydrogène chélate

L'atome d'hydrogène est lié à deux atomes ; une liaison covalente et une liaison hydrogène ou à trois atomes ; une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X (figure. I.7) [23,24].

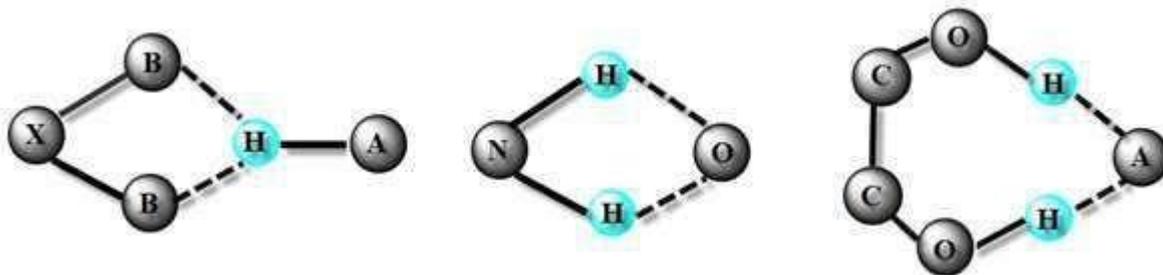


Figure I-7 Liaison hydrogène chélate.

### ◇ 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  $50^\circ$  [25](figure I-8).

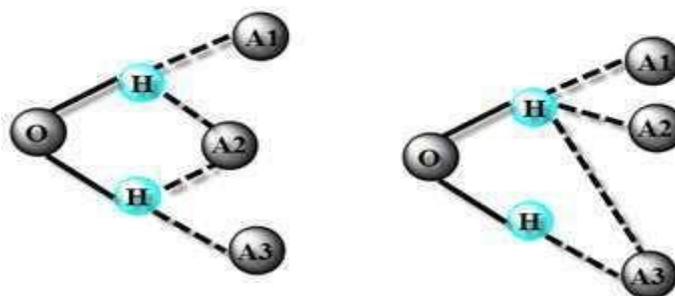


Figure I-8 Liaison hydrogène bifurquée.

### ◇ 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...B sont généralement plus longues que les liaisons d'hydrogène à trois centres et tous les angles A-H...Ai doivent être supérieurs à  $90^\circ$  (figure I-9) [26].

]

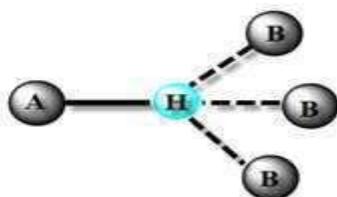
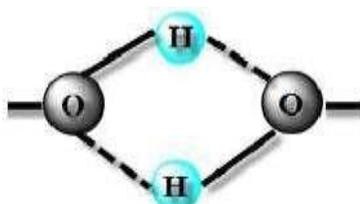


Figure I-9 Liaison d'hydrogène à quatre centres.

### ◇ Liaison hydrogène Tandem

La liaison hydrogène tandem est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau ou les atomes d'hydrogène sont désordonnés (**figure I-10**).

Il existe une corrélation entre les liaisons et les angles, plus l'angle est large plus la liaison est courte. Par conséquent, les distances H...O peuvent varier de 1.6 à 3.0 Å [25].

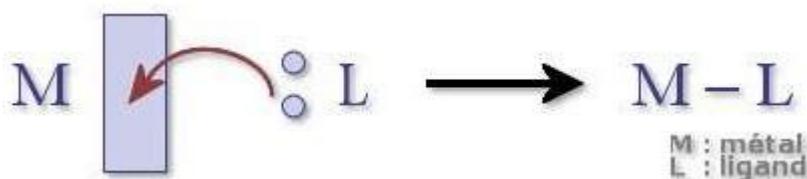


*Figure I-10 Liaison hydrogène Tandem.*

## Définition et propriétés des complexes de coordination

En chimie, on définit un complexe comme un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métalliques) entouré(s) d'un ou de plusieurs ligands (mot d'origine latine dérivant du verbe «ligare» signifiant «lier» en français; le terme ligand est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation), formant ainsi des liaisons chimiques cation-ligand. Cette définition a été donnée pour la première fois par le chimiste A. Werner en 1893 [27].

La notion de liaison de coordination est couramment utilisée pour décrire les complexes de coordination, et particulièrement ceux impliquant des ions métalliques. Dans de tels complexes, plusieurs bases de Lewis donnent leurs paires d'électrons « libres » à un autre cation métallique dépourvu, qui agit comme un acide de Lewis et accepte donc les électrons. Des liaisons de coordination se forment et le composé résultant est appelé « complexe de coordination », et les donneurs d'électrons sont appelés ligands. Une description plus utile de la liaison dans les composés de coordination est fournie par la théorie du champ de ligands, qui traite des orbitales moléculaires pour la description des liaisons dans de tels composés polyatomiques (**figure I-11**)[28].



*Figure I-11 Formation d'un complexe par une réaction acide-base[11].*

De nombreux composés chimiques peuvent servir de ligands, comme ceux contenant des ions oxygène, soufre, azote et halogènes. Le ligand le plus commun est l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ , ligand aqua), qui forme des complexes de coordination avec des ions métalliques (comme l'ion hexaaquacuvivre(II),  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ). L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) (ligand amine, dans ce contexte) est aussi un ligand commun, comme certains anions, spécialement les ions fluorure ( $\text{F}^-$ ), chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), cyanure ( $\text{CN}^-$ ), ainsi que des molécules neutres tels le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) et les phosphines ( $\text{PR}_3$ )[28].

La nature du ligand joue un rôle primordial dans la formation du complexe et dans sa géométrie. Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands monodentés qui forment une liaison avec le centre métallique et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories : bidentés, tridentés, tétradentés, .....

Les propriétés des complexes dépendent aussi du métal, de son nombre d'oxydation et de son nombre de coordination avec les ligands [29]

Dans la formule chimique d'un complexe de coordination  $[\text{ML}_n]^q$ , le nombre de ligands  $n$  indique la coordination du centre métallique  $M$  et la charge  $q$  du complexe est la somme des charges apportées par  $M$  et  $L$ . Si la charge  $q$  n'est pas nulle, le complexe est un ion qui est automatiquement associé à un contre ion [30].

La sphère de coordination est constituée par les ligands tandis que la sphère de complexation contient les ions complémentaires du complexe attirés par la force électrostatique [31].

Autour de la sphère de coordination, le solvant forme la sphère de solvatation qui stabilise et isole le complexe [31].

Exemple :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, 3\text{Cl}^-$  dans  $\text{H}_2\text{O}$

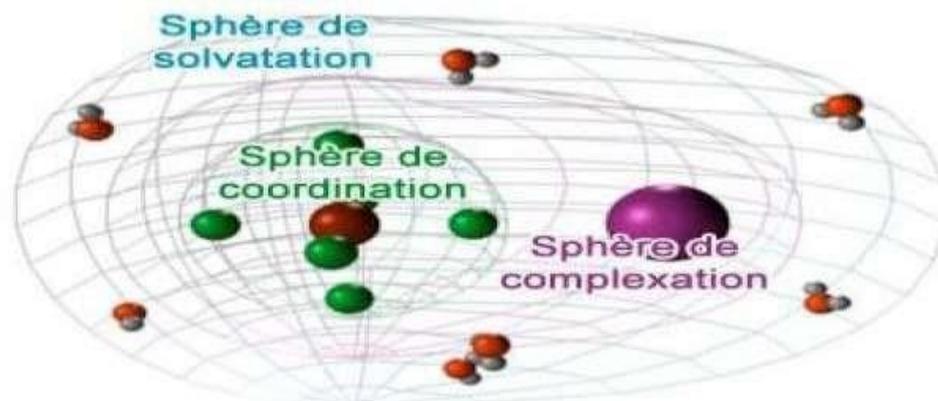
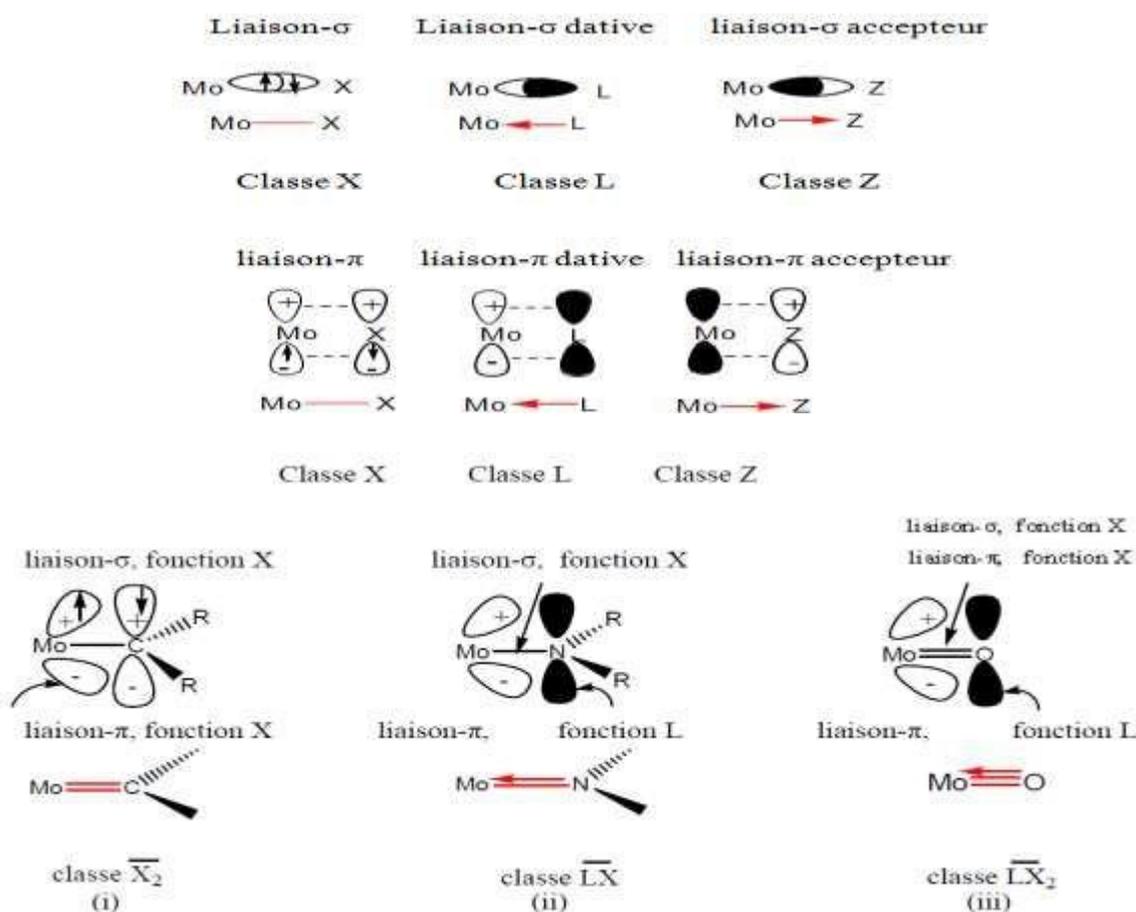


Figure I-12 Sphère de coordination et de complexation.

### I.5.1. Classification des ligands selon Green

Le formalisme de M.L.H.Green est basé sur le nombre d'électrons et le nombre de valence et ramène tous les ligands à seulement trois types L, X et Z. les ligands du type L sont des ligands neutres à nombre pair d'électrons, apportent deux électrons appariés au métal, et ne modifient pas le nombre de valence de ce dernier. Leur dissociation du complexe avec les électrons de la liaison conduit à des molécules neutres. Un ligand du type X est à nombre impair d'électrons, apporte un électron au métal et modifie le nombre de valence de celui-ci d'une unité. La dissociation d'un ligand X du complexe avec les électrons de liaison conduit à des fragments anioniques. Les ligands du type Z sont des acides de Lewis. Le métal leur apporte deux électrons appariés, ce type de ligands modifie le nombre de valence du métal de deux unités. Pour illustrer le développement et l'utilisation de sa méthode de classification, GREEN a utilisé des exemples de la chimie du Mo dont ont a pris un exemple pour illustrer la nature de la liaison métal-ligand selon cette classification (**figure I-13**). Tous ces exemples sont pour les ligands monodentates [32].



**Figure I-13** Relation entre la nature de la liaison molybdène-ligand et la classe du ligand.

Les deux premières lignes sont des exemples de ligands monofonctionnels (se coordinent au métal par une seule fonction L ou X ou Z), la troisième ligne montre des exemples de ligands polyfonctionnels (se coordinent au métal par plus d'une fonction :  $X_2$ , LX,  $LX_2$ ). (i) seules les orbitales de la fonction X- $p_\pi$  sont représentées, (ii) seules les orbitales de la fonction L- $p_\pi$  sont représentées, (iii) seules les orbitales de la fonction Z- $p_\pi$  sont représentées[32].

## I.6. Les ligands aminés

La présence de l'atome d'azote est la cause des propriétés des amines. Cet atome présente un doublet non liant, ce qui donne aux amines un caractère basique et nucléophile [33].

Les alkyl amines sont des bases dures, alors que les amines aromatiques, les pyridines et les autres imines sont des bases intermédiaires. Les amines et les imines se coordonnent plus ou moins fortement aux cations métalliques, qu'ils soient durs ou mous. Les composés polyfonctionnels peuvent former des complexes très stables [11].

### I.6.1. L'acide 3-aminopyrazine-2- carboxylique (Hapca)

Les acides aminés N-hétérocyclique montrent une variété de configurations. Par exemple, aucun transfert de proton du groupement carboxylique vers l'atome d'azote n'a été signalé dans la molécule de l'Hapca et les hydrogènes des groupements amino et carboxylique sont ordonnés. Ces molécules interagissent plutôt *via* des multiples liaisons hydrogènes [11].

Une étude cristallographique de l'acide (Hapca) a été réalisée par Dobson & Gerkinen 1996. Les cristaux de ce dérivé pyrazinoïque de formule brute  $C_5H_5N_3O_2$  appartiennent au groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique, avec les paramètres de maille :  $a = 3.751(1)$ ,  $b = 14.184(3)$ ,  $c = 10.906(2)$  Å,  $\beta = 99.17(3)^\circ$  et  $Z = 4$ . La molécule est pratiquement plane (figure I-14) et la structure contient des couches moléculaires bidimensionnelles[11].



Figure I-14 Présentation Ortep de l'Hapca.

## I.7. Techniques utilisées pour la caractérisation structurale

### I.7.1. Etude préliminaire par diffraction des RX sur Monocristal

#### I.7.1.1. Définition d'un monocristal

Un monocristal [34] est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique. Les cristaux les plus communs sont les sels, le sucre, les roches, les métaux, les pierres précieuses (gemmes).

Certains objets sont composés d'un seul cristal (par exemple les pierres précieuses), on parle alors de «monocristal ». Mais la plupart des objets sont composés de plusieurs cristaux accolés (ou cristallites), on parle de «polycristaux».

#### I.7.1.2. Choix du monocristal

Un examen au microscope optique permet une première sélection des cristaux sur des critères de taille, de formes et d'aspect. Le choix de la taille et de la forme d'un cristal résulte d'un compromis entre la nécessité d'obtenir un phénomène de diffraction assez intense et celle d'atténuer au maximum les effets de l'absorption. Le cristal choisi est monté sur une tête goniométrique et au moindre soupçon de macle il est rejeté.

#### I.7.1.3. Principe de diffraction

La diffraction des rayons X est basée sur la modification de la direction de propagation du rayonnement incident par un cristal. Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source collimatée ou focalisée. Les photons X diffusés de manière élastiques seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $d_{hkl}$  la distance inter réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ ,  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et  $n$  un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à  $2\theta$  (figure I-15).

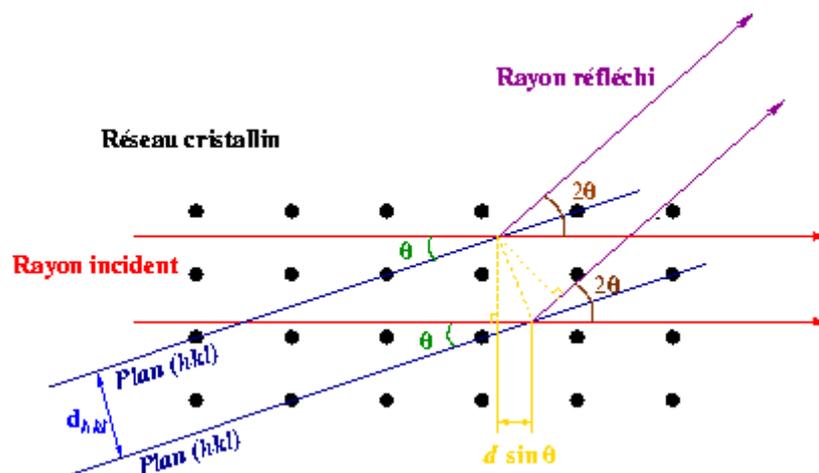


Figure I-15 Schéma de Diffraction.

La condition de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller (**hkl**) et de distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . La différence de marche entre les photons X réfléchis par des plans successifs correspond à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident.

La loi de Bragg est donc une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si  $\lambda \leq 2d$ . Pour un cristal usuel,  $2d$  est de l'ordre de quelques angstroms, donc  $\lambda$  doit être aussi de l'ordre de quelques angstroms, ce qui correspond aux domaines des rayons X.

Cette méthode d'analyse a permis de déterminer les structures tridimensionnelles de molécules organométalliques et d'en établir les mécanismes d'action par la suite. Au cours de cette investigation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour résoudre les structures de nos composés hybrides.

#### I.7.1.4. Diffractomètre sur monocristal

Les études par diffraction des rayons X sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD Brüker-Nonius équipé d'une caméra CCD (**figure I.16**). Le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite



*Figure I-16* Diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD de Brüker-Nonius.

#### **I.7.1.5. Intérêt**

Une étude par diffraction des rayons X sur monocristal est envisageable si les cristaux sont d'une taille suffisante, en général au minimum environ 25  $\mu\text{m}$  de côté, parfois jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  s'il s'agit de l'épaisseur d'une aiguille ou d'un feuillet. Si les paramètres cristallins sont inconnus après comparaison avec les structures existantes, cette technique est la voie royale pour accéder à la structure du cristal. A ce stade, les informations recueillies aux étapes précédentes sont précieuses pour déterminer le plus exactement possible la composition qualitative et quantitative de l'échantillon.

#### **I.7.1.6. Avantages de cet appareillage**

Ces nouveaux appareils ont de nombreux avantages :

- ✓ Enregistrement simultané de plusieurs réflexions.
- ✓ Possibilité d'enregistrer plus rapidement.
- ✓ Le temps de mesure n'est plus dépendant de la taille de la structure.
- ✓ Examen rapide des échantillons.
- ✓ Possibilité d'enregistrer sans études préliminaires
- ✓ Enregistrement complet des figures de diffraction (pas seulement les réflexions de Bragg).
- ✓ Réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de maille.

### I.7.1.7. conditions d'enregistrement des données

L'enregistrement des données par un monocristal (des composés étudiés dans ce mémoire) a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Kappa CCD (CCD :charge coupled devise) à détecteur bidimensionnel (**figure I.17**).

D'un point de vue général, la première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un cristal de bonne qualité (faible mosaïcité), de taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. Tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire à l'acquisition de données, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrement des données. Cette étape également permis d'ajuster le temps d'exposition, de telle manière que les réflexions les plus intenses soient à la limite de saturation du détecteur. Ensuite, différentes conditions d'oscillations ( $\varphi$  et/ou  $\Omega$ ) et positions du détecteur ont été appliquées afin de mesurer un ensemble de réflexions, atteignant idéalement 100 % de l'espace accessible. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD. L'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images [35].

### I.7.1.8. Réduction des données et correction d'absorption

L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du programme COLLECT [36]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont ensuite été effectuées à l'aide du programme SCALEPACK [37]. Le programme DENZO [37] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Le fichier final contient la liste des intensités de réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écart-types et les cosinus directeurs des faisceaux incidents et diffractés par rapport au repère cristallographique. Lors de l'intégration des réflexions, une correction de Lorentz-polarisation a été appliquée. La majorité des corrections d'absorption, en se basant sur les dimensions du cristal, ont été réalisées à l'aide du programme ANALYTICAL [38]. Dans le cas où les faces du cristal n'étaient pas bien définies ou lorsque le cristal était trop petit, une correction d'absorption semi-empirique, MULTISCAN [39], a été appliquée.

### I.7.1.9. Résolution structurale

Les structures cristallines des composites ont été résolues par les méthodes directes

couplées aux synthèses de fourrier à l'aide des programmes SIR97 [40] et SHELXS-97[41]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x, y, z paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou anisotropes ( $U_{aniso}$ ) et occupation statique des sites cristallographique) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure  $|F^2|$ , à l'aide du programme SHELXL-97[42]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourrier, elles sont calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [43] ou XHYDEX [44]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [45] les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme diamond [46] les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs d'accord suivants:

$$wR2 = \left[ \frac{\sum w (F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w (F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$R1 = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|}$$

$$w = 4F_{obs}^2 \sigma^2(I) (p|F_{obs}^2)^2$$

et  $0.02 < P < 0.08$ ;  $\sigma(I)$  est l'écart-type sur l'intensité observée.

$$G.O.F. = S = \left[ \frac{\sum [w (F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2]}{(n-p)} \right]^{1/2}$$



Figure I-17 Interface du WINGX [47].

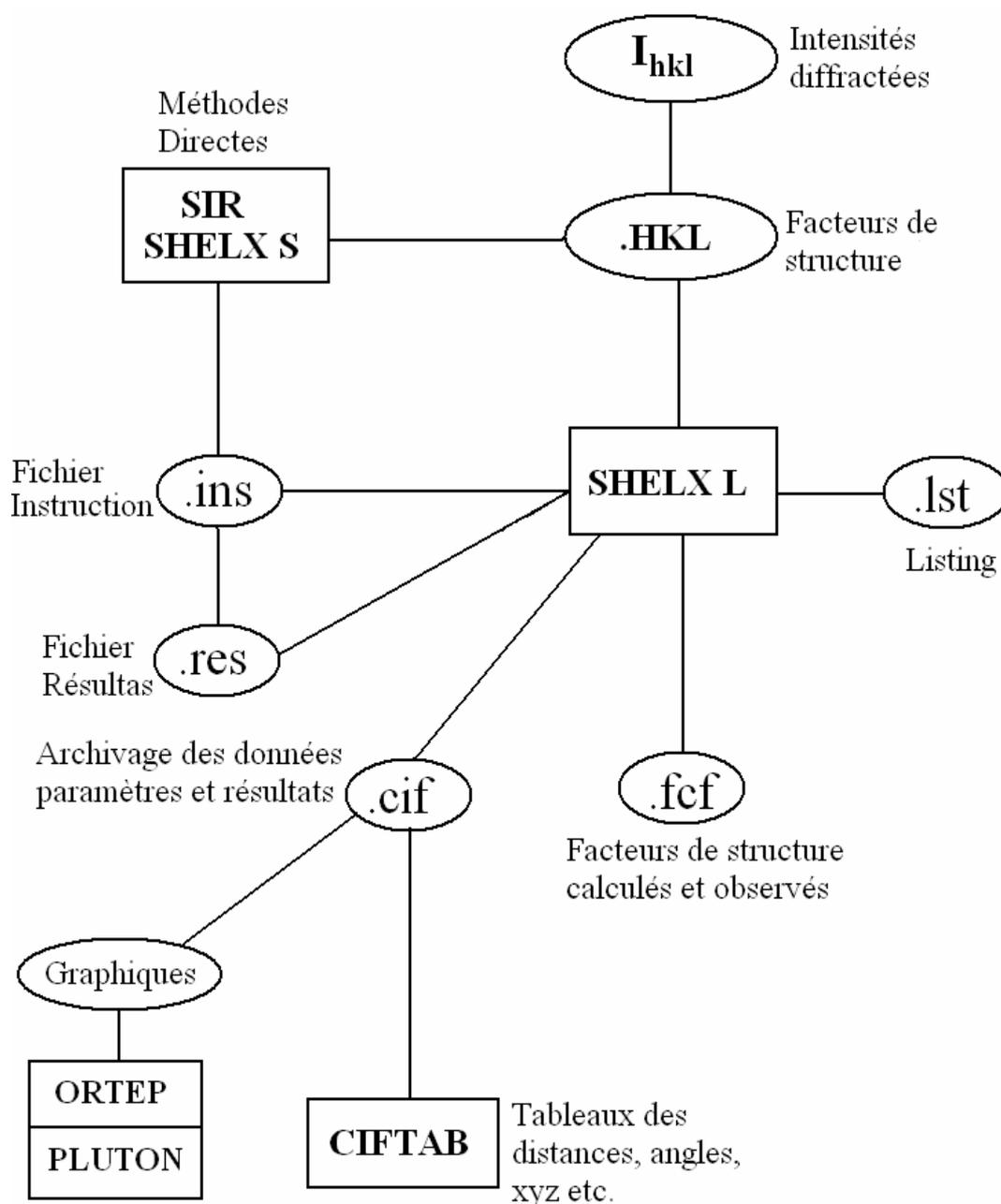


Figure I -18 Organigramme général de Détermination Structurale par SHELX97

### I.7.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de

spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature. La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de  $400$  à  $10\text{ cm}^{-1}$  ( $1000\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ ), a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. L'infrarouge moyen, allant approximativement de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $30\text{--}1,4\text{ }\mu\text{m}$ ) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de  $14000$  à  $4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$  ( $1,4\text{--}0,8\text{ }\mu\text{m}$ ) peut exciter les vibrations harmoniques.

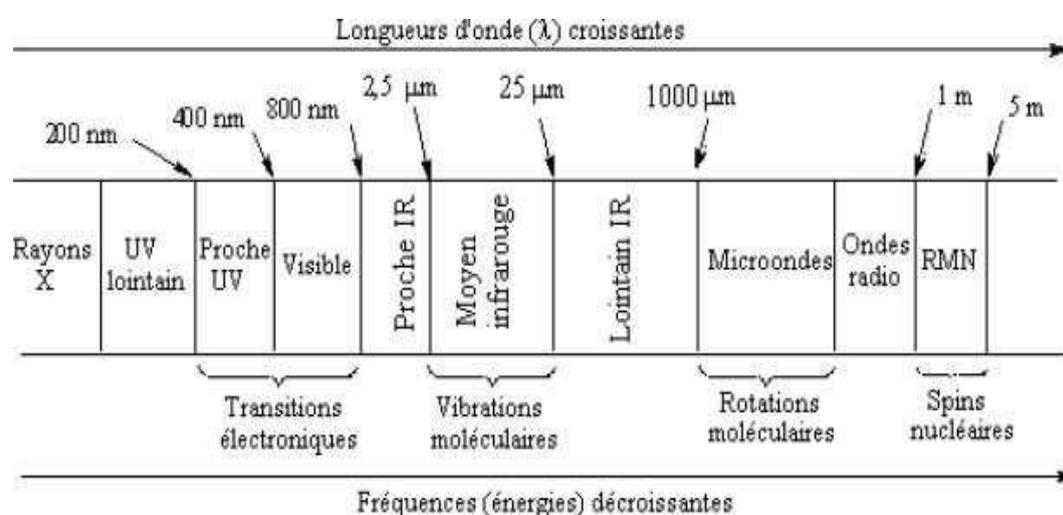


Figure I-19 domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique

### I.7.2.1. Préparation de l'échantillon

Cette méthode consiste à moudre (broyer) finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement (comme le bromure de potassium) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer [47].

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry 18, p. 259, (1988).
- [2] Kagan C. R., Mitzi D. B. & Dimitrakopoulos C. D. Science, 286, 945-947, (1999).
- [3] Sekine Taketoshi, Okuno Tsunehisa & Awaga Kunio. (1996), Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A 27965-72, (1996).
- [4] Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar, L. L. Chem. Mater. 13, 3728-3740. (2001).
- [5] Chondroudis K. & Mitzi, D. B. Chem. Mater. 11, 3028-3030. (1999).
- [6] Tominaga Y., Ohno H. , Electrochimica Acta. 45(19), 3081-3086; (2000).
- [7] C. Sanchez and F. Ribot, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel Chemistry, new journal of chemistry, Vol. 18, p 1007, (1994).
- [8] Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. et Popall, M. Applications of hybrid organic– inorganic nanocomposites. Journal of materials chemistry. Vol. 15 p. 3559-3592. (2005).
- [9] Sanchez, C. B., C.; Cassaignon, S.; Chaneac, C.; Durupthy, O.; Faustini, M.; Grosso, D.; Laberty-Robert, C.; Nicole, L.; Portehault, D.; Ribot, F.; Rozes, L.; Sassoie, C. . Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials. chemistry of materials. Vol. 26 p. 221-238. 2014.
- [10] L. Brunsveld, B. J.B. Folmer, E.W. Meijer and R.P. Sijbesma, Chem. Rev., 101, 4971- 4097, (2001).
- [11] Bouchene , R . Thèse Doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université d'Oran, (2016).
- [12] Creighton, T. E. Proteins: Structures and Molecular Properties, Second Edition., W. H. Freeman Company: New York, (2003).
- [13] Thèse de Vanessa Riffet. Interactions non-covalentes et propriétés physico-chimiques de petits systèmes bi- ologiques : approches théoriques. Chimie. Ecole polytechnique, Français, (2014)
- [14] Thèse de Eric Schoentgen. Morphologie, structure et propriétés thermodynamiques des auto-assemblages nucléolipides / acides nucléiques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux., Français (2015).
- [15] Angenault, J. La Chimie : Dictionnaire Encyclopedique. Dunod, Paris. (1995).

- [16] Pauling, L. The nature of chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *J. Am.Chem. Soc.* 57, 1931, p 1367-1400. (1931).
- [17] Myer, J.K. Pace, C.N. Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins. *Biophys. J.* 71,2033-2039. (1996).
- [18] Cherouana, A. thèse d'état, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine, (2004).
- [19] Zeghouana, O. Thèse d'état, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine, (2004).
- [20] George A., Jeffrey, An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press, Inc. (1997).
- [21] Albrecht, G. and R. B. Corey. The crystal structure analysis of glycine. *J Am Chem Soc* 61:1087-103, (1939).
- [22] E. M. Arnett & E. J. Mitchell. Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding. *J Am Chem Soc.* 93, 4052-53. (1971).
- [23] Balis, M.E. antagonists and Nucleic acid. New York: American Elsevier. (1968).
- [24] Desiraju, G.R. & Steiner, T. The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology. Oxford University Press. Pp. 2-3; p. 24. (1999).
- [25] Pace, C.N. & Shirley, B.A. Mc Nutt, M. & Gajiwala, K. Forces Contributing to the Conformational stability of Proteins. *FASEB J.* 10, 75-83. (1996).
- [26] Desiraju, G. R. & Steiner, T. (1999). The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press. pp.2-3; p. 24.
- [27] A. Werner, Z. *Anorg. Chem.*, 3 267. (1893)
- [28] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Liaison\\_covalente\\_de\\_coordination](https://fr.wikipedia.org/wiki/Liaison_covalente_de_coordination)
- [29] C. Mazet, L. H. Gade, *Organomet.*, 100, 79. (2001).
- [30] Pompidor, G.; D'Aléo, A.; Vicat, J.; Toupet, L.; Giraud, N.; Kahn, R.; Maury, O. *Angew.Chem. Intl. Ed.* 47, 3388-3391; (2008)
- [31] Benayad, H. Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master Département des Chimie, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. (2013).
- [32] Naouel, B. Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master Département des Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine, (2007).

- [33] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Amine\\_\(chimie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Amine_(chimie))
- [34] EnricoGiannini, Q est Ce qu'un mondé: enrico.Giannini@Physics. Unige.ch..Giannini@Physics. Unige.ch
- [35] H. AKKARI, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine,(2007).
- [36] Nonius, KappaCCD Program Software. Nonius BV. Delft. The Netherlands (1998)
- [37] Z. Otwinowski et W. Minor. Methods Enzymol..276(1997)307
- [38] N.W. Alcock. Cryst. Computing(1970)271
- [39] R.H. Blessing, Acta Cryst., A51(1995)33
- [40] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, J. Appl. Cryst., 27 (1994) 435
- [41] G.M. Sheldrick, SHELXL-97: Programs for Crystal Solution.. University of Göttingen, Göttingen(1997)
- [42] G.M. Sheldrick, SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen. Göttingen(1997)
- [43] M. Nardelli, J. Appl. Cryst., 32 (1999)563
- [44] A. G. Orpen, XHYDEX: A Program for Locating Hydride in Metal complexes. School of Chemistry, University of Bristol, England.(1997)
- [45] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 32 (1999)837
- [46] G. Bergerhoff, M. Berndt et K. Brandenburg, J. Res. Natl Inst. Stand. Technol., 101 (1996) 221
- [47] Boutebdja, M. Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master Département des Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine,(2011).

*CHAPITRE II*

*PARTIE EXPERIMENTALE*

---

## Introduction

Les acides aminés sont connus dans la chimie de coordination par leurs flexibilité de mode de coordination; ils peuvent se coordiner avec leurs fonctions carboxylate et/ou leurs fonctions amine. À cause de leurs propriétés biochimiques et pharmaceutiques ; les complexes acide aminé-métal et leurs dérivés présentent un intérêt certain. C'est dans ce cadre qu'on a synthétisé plusieurs complexes sous forme de cristaux.

### II.1. Les complexes de coordination à base de cobalt

Le cobalt a été isolé en 1735 par le chimiste Suédois Georg Brandt. Dans la croûte terrestre, c'est le 32<sup>ème</sup> élément le plus abondant et il est considéré comme un oligoélément. Il est présent dans la vitamine B12, qui joue un rôle important dans la synthèse de nombreux composants essentiels au fonctionnement de l'organisme. Le cobalt est aussi classé comme cancérigène possible, dû à ses propriétés chimiques et évidemment radiotoxiques (<sup>60</sup>Co).

Le cobalt appartient à la 4<sup>ème</sup> ligne et à la 7<sup>ème</sup> colonne du bloc d et 9<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique. C'est la première ligne des éléments de transition.

La structure électronique des derniers niveaux d'énergie de l'atome du cobalt  $(3d)^7(4s)^2$  permet la formation d'ions  $Co^{2+}$  par perte des deux électrons  $(4s)^2$  et de 2 liaisons iono-covalentes Co-O. On peut le rencontrer +III, +IV (dans le tétrafluorure de cobalt  $CoF_4$ ) et exceptionnellement au degré d'oxydation -I dans l'ion tétracarbonylcobaltate (-I)  $[Co(CO)_4]^-$  et +I dans l'ion  $[Co(NCCH_2)_5]^+$ . D'autres bas degrés d'oxydation existent en chimie organométallique. Il est l'un des quatre éléments qui sont ferromagnétiques au voisinage de la température ambiante, les trois autres étant le fer, le nickel et le gadolinium.

Comme pour les autres métaux de transition, le cobalt forme de nombreux complexes. L'ion octaédrique hexaaquacobalt (II)  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  est rose pale et l'ion tétrachlorocobaltate (II)  $[CoCl_4]^{2-}$  ou (thiocyanate) est bleu intense, c'est un exemple classique de l'utilisation des règles de sélection pour les transitions d-d interdites pour un complexe à centre d'inversion et permises en son absence [1].

Il nous a été possible de synthétiser, sous forme de monocristaux, le complexe de coordination du cobalt (II) avec l'Hapca en milieux acide.

Au cours de notre travail, nous avons utilisé des produits chimiques commerciaux mentionnés ci-dessus, suivis du processus d'identification présenté dans le tableau (II-1).

tableau II-1 :tableau de synthèse au laboratoire .

Produit de départ		T (C °)	PH	Durée	Produit			
Amine	M(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>				Cristaux	Couleur		
(3-aminopyrazine-2-carboxylique)	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	T.A	< 3	1 Jour	-	Rose clair		
	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Verte		
	ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	transparent		
	BaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	transparent		
	CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent		
	CuCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	bleu ciel		
	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .6HO				+	Brun pâle		
	Fe <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> .6HO				-	Jaune clair		
	ALCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent		
	LaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Transparent		
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent		
	MnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent		
	(3-aminopyrazine-2-carboxylique)				CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	T.A	< 3	Quelque jours
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		+	Verte					
ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		+	Transparent					
BaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		+	Transparent					
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		-	Transparent					
CuCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		-	bleu ciel					
Fe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		-	Brun pâle					
Fe <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		+	Jaune clair					
ALCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		-	Transparent					
LaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		+	Transparent					
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		+	Transparent					
MnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		+	Transparent					
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		T.A	< 3	+	Rose clair			
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Verte			
ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Transparent			
BaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	=			Transparent				

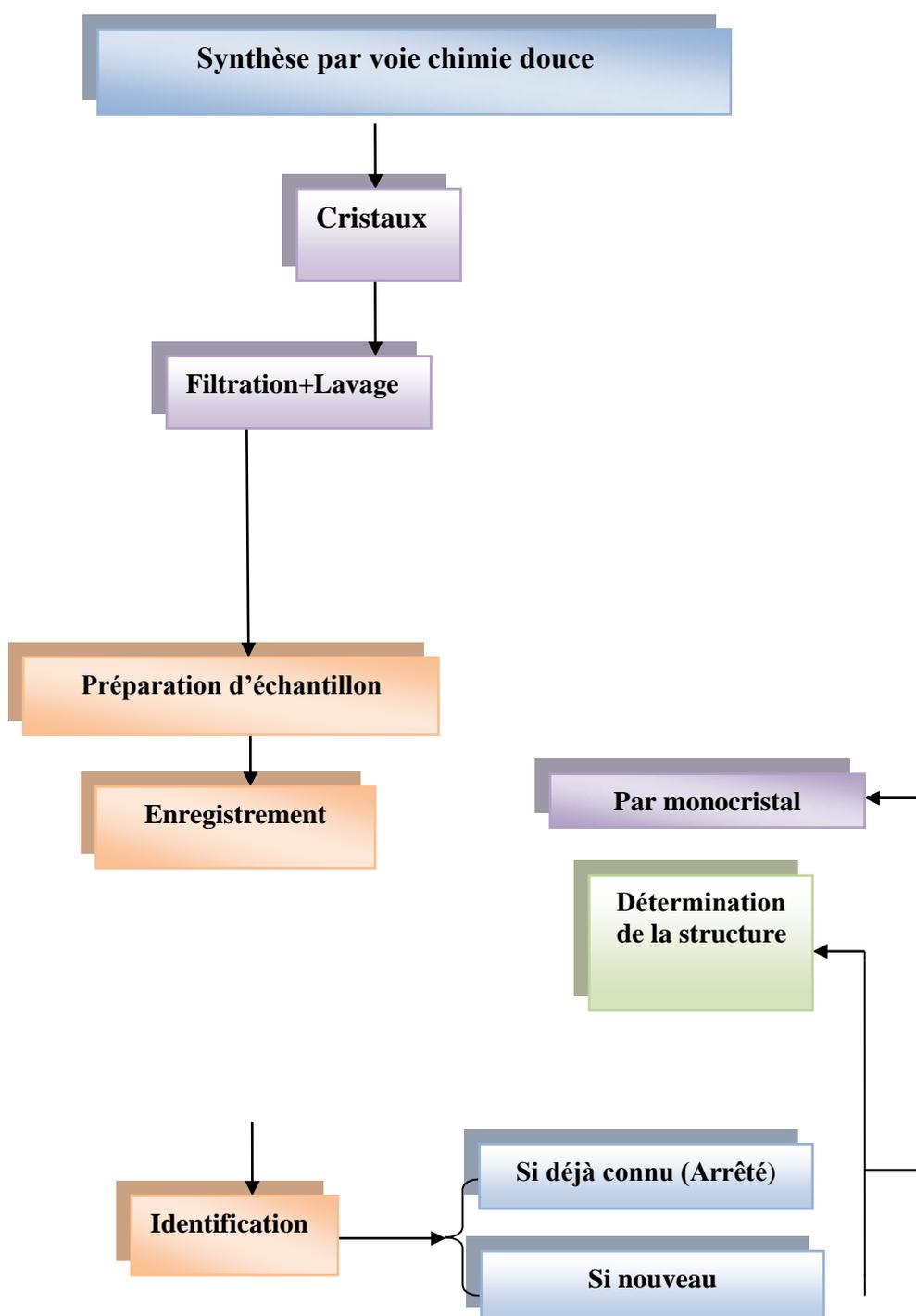
	CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Transparent
	CuCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	bleu ciel
	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Brun pâle
	Fe <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Jaune clair
	AlCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Transparent
	LaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Transparent
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent
	MnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent
<b>(3-aminopyrazine-2-carboxylique)</b>	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	80°	< 3	Quelque minutes	+	Rose clair
	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	verte
	ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	transparent
	BaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	transparent
	CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent
	CuCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	bleu ciel
	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Brun pâle
	Fe <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Jaune clair
	AlCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Transparent
	LaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Transparent
	MnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent
<b>(3-aminopyrazine-2-carboxylique)</b>	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	T.A	< 3	30 jours	+	Rose clair
	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	verte
	ZnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	transparent
	BaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	transparent
	CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent
	CuCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	bleu ciel
	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Brun pâle
	Fe <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Jaune clair
	AlCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent
	LaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				-	Transparent
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent
	MnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				+	Transparent

Nous avons exploré une technique de chimie douce afin d'obtenir des complexes aux architectures et comportement variés : un nouveau complexe mononucléaire ; des matériaux moléculaires étendus et des agrégats métalliques.

Ces réactions ont été effectuées dans la solution à des températures allant de 25 à 80°C.

La préparation des échantillons à la température ambiante en utilisant une agitation magnétique.

Le protocole expérimental décrit plus en détail (schéma )



### II.1. Partie expérimentale

Une masse de 0.06 g (0.2 mmol) de chlorures de cobalt (II) hexahydraté ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et 0.03 g (0.2 mmol) de l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique (Hapca) sont dissoutes dans 25 ml d'eau chaude ( $60^\circ\text{C} < T < 70^\circ\text{C}$ ) et acidifiée ( $\text{PH} < 3$ ) par l'ajout de quelques gouttes d'HCl (37%). Le mélange obtenu est agité pendant 2h en maintenant la température dans le même intervalle. L'évaporation lente de la solution, pendant quelques jours à température ambiante, nous a permis d'isoler des blocs jaunes.

### II.2. Caractérisation structurale

La caractérisation structurale de ces composés synthétisés devrait être effectuée par diffraction des rayons X sur monocristal. Tous les calculs devraient être effectués sous l'interface WinGX [1] : la résolution par les méthodes directes à l'aide des programmes SIR (2002) [2] et SHELXS-97 [3], l'affinement avec le programme SHELXL-97 [3] et CALCOH [4] (pour déterminer les positions des atomes d'hydrogène). Malheureusement vu les conditions de travail cette année où toutes les activités et travaux sont suspendues à cause de Covid 19, nous n'avons pas pu réaliser cette partie de notre étude.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 2012, 45, 849–854.
- [2] Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* 2005, 38, 381–388.
- [3] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* 2008, A64, 112–122
- [4] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849–854.

### **Conclusion générale**

Le travail présenté dans ce manuscrit a été axé sur la caractérisation structurale par diffraction des rayons X des composés hybrides organique- inorganique à base de différents métaux de transition et de ligands mixtes carboxylate/amine insérant les deux groupements fonctionnels acides et basiques. Une propriété très intéressante peut être déduite de cette partie c'est que l'acide 3-aminopyrazine- 2-carboxylique (Hapca) peut chélater les centres métalliques même en milieu fortement acide.

Plusieurs manipulations ont donné de bons cristaux, mais malheureusement, la caractérisation de ces composés synthétisés par diffraction des rayons X sur monocristal ainsi que l'analyse des différentes interactions moléculaires (Le réseau des liaisons hydrogène de la structure) n'a pas été réalisée à cause de la rupture due à la maladie corona qui a provoqué la suspension de toutes les activités et travaux.

***RESUME:***

---

---

***RESUME:***

## ***RESUME:***

---

---

### **RESUME:**

Le travail présenté dans ce manuscrit a été orienté sur la synthèse des composés hybrides à base d'amine et la caractérisation de ces nouvelles phase par diffraction des rayons X sur monocristal ainsi l'analyse des différentes interactions moléculaires.

La réaction entre les complexes des métaux de transition avec l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique (Hapca). La synthèse a été effectuée en milieu acide par la voie de la chimie douce. La caractérisation de ces composés synthétisés par diffraction des rayons X sur monocristal ainsi l'analyse des différentes interactions moléculaires (Le réseau des liaisons hydrogène de la structure) n'a pas été réalisée à cause de la rupture due à la maladie corona qui a provoqué la suspension de toutes les activités et travaux.

**Mots- clés:** Composés hybrides, Diffraction des rayons X, Amines

## ***RESUME:***

---

### **ABSTRACT:**

The work presented in this manuscript was focused on the synthesis of amine-based hybrid compounds and the characterization of these new phases by X-ray diffraction on single crystal as well as the analysis of different molecular interactions.

The reaction between the complexes of transition metals with 3-aminopyrazine-2-carboxylic acid (Hapca) The synthesis has been developed in an acidic medium by means of soft chemistry. We have found in this work in the structure of Hapca, the presence of the exocyclic amino group seems to play an important role in the stabilization of the supramolecular network,

The characterization of these compounds synthesized by X-ray diffraction on single crystal as well as the analysis of the different molecular interactions (The network of hydrogen bonds of the structure) was not carried out because of the rupture due to the corona disease which caused the suspension of all activities and works.

**key words:** Hybrid compounds, X-rays diffraction, Amines

## ***RESUME:***

---

### **ملخص**

ركز العمل المقدم في هذه المخطوطة على توليف المركبات الهجينة القائمة على الأمين وتوصيف هذه المراحل الجديدة عن طريق حيود الأشعة السينية على بلورة واحدة وكذلك تحليل التفاعلات الجزيئية المختلفة.

التفاعل بين المراكز المعدنية الانتقالية مع حمض 3-أمينوبرازين-2-كربوكسيليك, تم إجراء التحاليل في وسط حمضي عن طريق الكيمياء اللينة. لم يتم توصيف هذه المركبات التي تم تصنيعها بواسطة حيود الأشعة السينية على بلورة واحدة وكذلك تحليل التفاعلات الجزيئية المختلفة (شبكة الروابط الهيدروجينية للهيكل) بسبب مرض كوزونا الذي تسبب في وقف جميع الأنشطة والأعمال.

كلمات المفتاحية المركبات الهجينة ، حيود الأشعة السينية ، الأمينات