

# République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique

Université Mentouri Constantine. Faculté des sciences Exactes

Département de Chimie

N°d'ordre :.....\.....\2011

Série :... \.....\2011

## MEMOIRE DE MAGISTERE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère en chimie

Option : Cristallochimie

Intitulé :

*Synthèse et étude structurale par  
diffraction des rayons X de nouveaux  
complexes et polymères de coordination*

Par : Melle ZERGUINI AHLEM LEILA

Devant le jury :

**Président** : D.Rouag, Professeur, Université Mentouri Constantine

**Rapporteur** : A.Chrouana, Professeur, Université Mentouri Constantine

**Examineurs** :

H.Merazig, Professeur, Université Mentouri Constantine

A.Debache, Professeur, Université Mentouri Constantine

L.Bendjedou, Professeur, Université Mentouri Constantine

# *REMERCIEMENTS*

## **REMERCIEMENTS**

*Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mon défunt papa, qui restera à jamais, la meilleure des institutions qu'il m'a été offert de fréquenter.*

*Je voudrais exprimer une grande gratitude et un profond respect aux membres de mon jury, qui ont accepté de juger mon travail, je cite : Pr D. Rouag, Pr H. Merazig, Pr L. Bendjedou, Pr A. Debache, Pr A. Cherouana.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement ; mon encadreur le professeur A. Cherouana, pour la qualité de son encadrement, son aide qui m'a été très précieuse, et surtout pour m'avoir appris à regarder, tous ces petits cristaux, avec un œil vif et très critique, fasciné et émerveillé.*

*Je remercie chaleureusement, tout le personnel technique et administratif, ainsi que tous les enseignants et chercheurs, du département de chimie, qui m'ont beaucoup aidé et soutenus, durant la réalisation de ce travail.*

*Ma plus profonde gratitude s'adresse à mes amis, aux étudiants de ma promotion et tout particulièrement à A. Bensegueni et M. Boutabdja pour leur précieuse contribution pour la réalisation de ce mémoire.*

*Egalement, un grand merci à, mima, amine, faida, mina, sibaweh, laid, wisseem, sofiane, sakina, pipo, warda, hiba, mouni, camila, khaled, kenza, rym, sara et à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

*DEDICACES*

## **DEDICACES**

*A mes défunts parents,*

*A ma mère adoptive,*

*A mes frères et mes belles sœurs, mes sœurs et mes beaux frères, mes  
neveux et mes nièces,*

*A toute ma famille,*

*A mes amis et à toutes les personnes que j'affectionne,*

*Je dédie ce mémoire avec beaucoup d'amour.*

# *SOMMAIRE*

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>PARTIE THEORIQUE</b>	2
<b>CHAPITRE I : LES COMPOSES HETEROCYCLIQUES</b>	4
I – Définition	4
II - La Nomenclature des hétérocycles	5
III - Structure et réactivité des hétérocycles	7
III-1 Les hétérocycles saturés (hétéro alcanes)	7
III-2 Les hétérocycles partiellement insaturés (hétéro alcènes)	7
III-3 Les hétérocycles insaturés (Les hétéroannulènes )	8
III-4 Les systèmes hétéroaromatiques	9
IV - Les principaux types d'hétérocycles	9
IV-1 Les hétérocycles à trois atomes	9
IV-2 Les hétérocycles à quatre atomes	10
IV-3 Les hétérocycles à cinq atomes	10
IV-4 Les hétérocycles à six atomes	11
IV-5 Les hétérocycles à sept atomes	12
<b>CHAPITRE II : LES TETRAZOLES</b>	14
I - Définition	14
II - Propriétés physiques et aspects thermodynamiques des tétrazoles	14
II-1 Les points d'ébullition et de fusion des tétrazoles	14
II-2 La Solubilité des tétrazoles:	15
II-3 La tautomérie annulaire des tétrazoles	16
III - La réactivité des tétrazoles	17
III-1 Généralités sur la réactivité des tétrazoles	17
III-2 Les réactions acido-basiques	18
III-3 La métallation des tétrazoles	18
III-4 Les réactions des tétrazoles avec les agents nucléophiles	19
III-5 La réaction d'élimination d'une molécule d'azote	19
IV - La Synthèse des tétrazoles	20
IV-1 Synthèse par cycloaddition d'une cyanamide avec l'acide hydrazoïque	20
IV-2 Synthèse par réaction des azides avec les imidoyles halides	21
IV-3 Synthèse par cyclisation oxydante des formazans	21
V - Les ligands tétrazoles et leurs complexes de métaux de transition	23
V-1 Introduction	23
V-2 Les modes de coordination du ligand tétrazole dans les structures des complexes hybrides	23
V-3 Exemples de modes de coordination du ligand tétrazole dans les complexes	25
VI - Domaines d'applications et intérêt des tétrazoles	26
VI-1 Les applications dans le domaine de la chimie	26
VI-2 Les applications dans le domaine médical et biologique	27
VI-3 Les applications dans le domaine pharmaceutique : Les médicaments	27
VI-4 Les applications dans le domaine de l'agriculture	29
VI-5 Les applications dans le domaine des édulcorants	31
VI-6 Les applications dans le domaine de la photographie	31
VI-7 Les applications dans le domaine des combustibles	31

<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	32
<b>CHAPITRE I : SYNTHESSES ET RESULTATS</b>	33
I - Introduction	34
II - La synthèse par voie hydrothermale	34
II-1 Définition, principe et intérêt de la synthèse par voie hydrothermale	34
II-2 Mode opératoire	36
III - Les résultats des synthèses effectuées	38
III-1 La collecte des produits	38
III-2 Etudes préliminaires des cristaux obtenus	39
III -2-a Etude par spectroscopie infrarouge des produits obtenus	40
III-2-a-1 Intérêt de l'étude spectrale	40
III-2-a-2 Interprétation des spectres IR	40
III-2-b Détermination des paramètres de maille des cristaux obtenus	46
<b>CHAPITRE II : ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES STRUCTURES ORIGINALES OBTENUES</b>	47
I - Introduction	48
II - Le diffractomètre KAPPA CCD Bruker\Nonius	48
II-1 Le Goniomètre	49
II-2 La source des rayons X	50
II-3 Le détecteur CCD bidimensionnel	50
III - La sélection et le montage des monocristaux	51
IV - Etude structurale par diffraction des rayons X des complexes :	54
Diaquabis [5-(pyrazine-2yl- $\kappa N^1$ )-1H-tétrazolato- $\kappa N^1$ ] manganèse II et	
Diaquabis [5-(pyrazine-2yl- $\kappa N^1$ )- 1H-tétrazolato- $\kappa N^1$ ] Fer II	
IV-1 Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement des deux complexes	54
IV-2 Résolution et affinement des structures	55
IV-3 Description des structures	58
▶ L'unité asymétrique	58
▶ Autres aspects des structures	62
▶ Enchaînement et empilement des molécules dans les structures des complexes	64
[M(PZTTZ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] : Les liaisons hydrogène	
▶ Conclusion	73
V - Etude par diffraction des rayons X d'un polymère à base d'oxalate et de nickel : le	73
Poly [aqua-oxalato Nickel (II)]	
V-1 Introduction	73
V-2 Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la	73
structure du poly [aqua-oxalato-nickel(II)]	
V-3 Description de la structure	76
▶ Environnement de l'atome de nickel	76
▶ Le ligand oxalate dans la chaîne polymérique	77
▶ La connectivité du nickel dans la chaîne polymérique	80
▶ Dimension structurale du poly [aqua-oxalato-nickel(II)]	81
▶ L'empilement dans la structure : les liaisons hydrogène	84
▶ Conclusion	87
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	88
<b>ANNEXES</b>	91
<b>REFERENCES</b>	101
<b>RESUMES (arabe, français, anglais)</b>	107



*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## INTRODUCTION GENERALE

Comme pour de nombreuses découvertes scientifiques, la préparation du premier complexe à base d'un ligand tétrazolate, par le chimiste suédois Bladin en 1885, était accidentelle [1].

Depuis cette découverte; l'intérêt dans ce domaine particulier de la chimie de coordination, est en croissance continue.

En fait, l'originalité de ces complexes ou polymères, réside dans le mode de coordination du ligand organique qui joue le rôle d'espaceur ou encore liant entre les métaux.

Au début des années 80, les tétrazoles substitués ont gagné une attention particulière, en effet, ils ont fait l'objet de recherche dans divers domaines tels que la biologie [2], la médecine, la pharmacologie [3] et enfin la biologie agricole [4].

D'un point de vue théorique, de nombreux ligands à base de tétrazoles substitués très intéressants, n'ont pas encore subi de réactions de complexation ou de polymérisation, à cause du mode de synthèse qui pose problème sur le plan sécuritaire (vapeurs toxiques, risques d'explosion) [5]. Pour y parer, nous nous sommes orientés vers la méthode de synthèse par voie hydrothermale qui constitue en fait, la particularité de ce travail.

Le présent mémoire, a été structuré de la façon suivante :

- Une partie théorique, constituée de deux chapitres, dans le premier nous retrouvons une description brève des composés hétérocycliques ; le second chapitre représente une étude plus approfondie des tétrazoles.
- Une partie expérimentale où, nous avons rassemblé, dans le chapitre I, tout ce qui attrait à la synthèse (travail de laboratoire) et aux résultats. Le chapitre II, est une analyse structurale détaillée, par diffraction des rayons X, des structures que nous avons jugées originales.

*PARTIE  
THÉORIQUE*

*CHAPITRE I*  
*LES COMPOSES*  
*HÉTÉROCYCLIQUES*

# CHAPITRE I

## LES COMPOSES HETEROCYCLIQUES

### I - Définition:

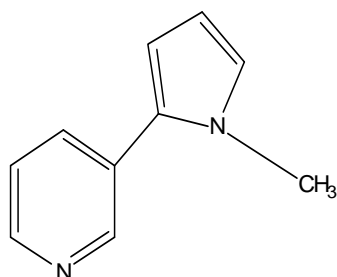
Un hétérocycle est une chaîne cyclique d'une molécule organique comportant un ou plusieurs atomes autres que le carbone appelé **hétéroatome**. Un composé hétérocyclique est un composé dont la molécule contient un ou plusieurs hétérocycles, éventuellement associés à des chaînes carbonées, cycliques ou acycliques.

Les hétéroatomes les plus courants sont l'oxygène, l'azote et le soufre. Il en existe d'autres, moins courants tels que le phosphore, le sélénium, l'arsenic, le bore, le bismuth, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, l'antimoine et le tellure.

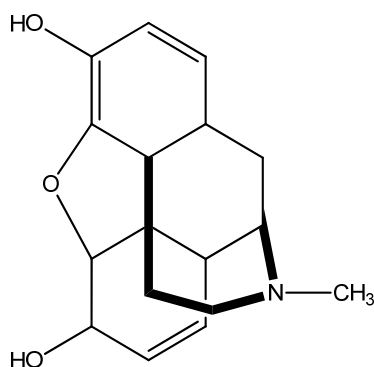
Il faut savoir que les hétérocycles les plus stables sont, comme pour les cycles carbonés, ceux qui comportent cinq ou six atomes. Mais il en existe qui n'en comportent que trois ou quatre.

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 [6].

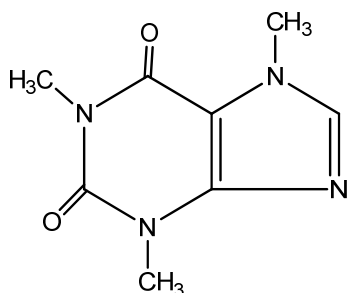
### Exemples:



**Nicotine (tabac)**



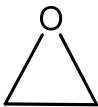
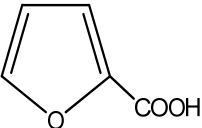
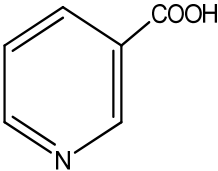
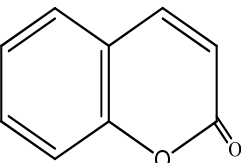
**Morphine (opium)**



**Caféine (café, thé)**

## II - La Nomenclature des hétérocycles :

Les composés organiques en général, les hétérocycliques en particulier, ont deux nomenclatures, la première, appelée nomenclature usuelle, elle dépend essentiellement de la découverte du composé, de sa préparation ou alors de ses propriétés chimiques. La seconde, appelée nomenclature systématique, est basée sur la structure du composé en question [7].

Structure	Nomenclature usuelle	Nomenclature systématique
	Oxyde d'éthylène	Oxirane
	Acide pyromucique	Acide furane-2-carboxylique
	Acide nicotinique	Acide pyridine-3-carboxylique
	Coumarine	2H-chromène-2-one

La nomenclature systématique des composés hétérocycliques obéit aux règles de l'IUPAC qui utilisent la nomenclature de Hantzsch-Widman pour les hétérocycles qui comptent de trois à dix atomes.

Pour nommer un hétérocycle, nous prendrons en considération deux facteurs ; le premier est l'hétéroatome, le second est la taille du cycle [7].

Pour nommer le ou les hétéroatomes présents dans l'hétérocycle, nous utilisons les préfixes indiqués dans le tableau suivant :

**Tableau 1 : Les préfixes utilisés pour nommer les hétéroatomes [7]**

Elément	Préfixe	Elément	Préfixe
O	Oxa	Sb	Stiba
S	Thia	Bi	Bisma
Se	Selena	Si	Sila
Te	Tellura	Ge	Germa
N	Aza	Sn	Stanna
P	Phospha	Pb	Plumba
As	Arsa	B	Bora
		Hg	Mercura

De même les suffixes utilisés pour la nomenclature du cycle sont indiqués dans le tableau 2 suivant :

**Tableau 2 : Les suffixes utilisés pour nommer les cycles [7]**

Taille du cycle	Hétérocycles insaturés	Hétérocycles saturés
3	irène <sup>a</sup>	irane <sup>b</sup>
4	été	étane <sup>b</sup>
5	ole	olane <sup>b</sup>
6A <sup>c</sup>	ine	ane
6B <sup>c</sup>	ine	inane
6C <sup>c</sup>	idine	inane
7	épine	épane
8	ocine	ocane
9	onine	onane
10	écine	écane

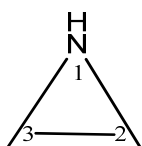
a : le suffixe irine est utilisé pour les chaînes cycliques renfermant juste de l'azote.

b : les suffixes irine, étidine et olidine, sont utilisés pour les hétéromonocycles saturés ayant respectivement 3, 4 ou 5 atomes, aussi, ils sont préférentiellement utilisés pour les cycles renferment de l'azote.

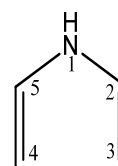
c : pour les cycles à 6 atomes, le suffixe est sélectionné selon l'hétéroatome le moins important (voir tableau1).

6A : O, S, Se, Te, Bi, Hg. 6B : N, Si, Ge, Pb. 6C : B, P, As, Sb.

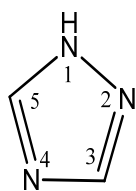
**Exemples [7]:**



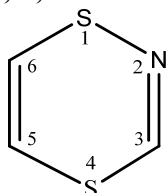
**Azirine**



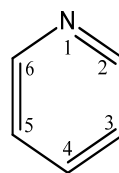
**Pyrrole**



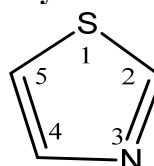
**1, 2,4-thiazole**



**1, 4,2-Dithiazine**



**Pyridine**



**Thiazole (1,3-thiazole)**

### III - Structure et réactivité des hétérocycles :

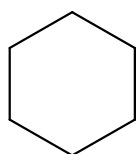
La structure et la réactivité des composés hétérocycliques est déterminée par comparaison à leurs analogues aliphatiques et ce, en remplaçant l'hétéroatome par CH<sub>2</sub> ou CH ceci dépendra du cycle [7].

Si on considère un système monocyclique, on distingue quatre types d'hétérocycles :

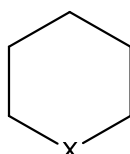
#### III - 1 Les hétérocycles saturés (hétéro alcanes) :

Dans cette catégorie d'hétérocycles, il n'y a pas de doubles ou triples liaisons entre les atomes du cycle. Les réactions sont similaires à leurs analogues aliphatiques.

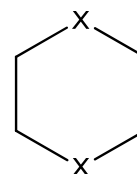
Par exemple, l'oxane (tétrahydropyrane) et le dioxane, réagissent de la même manière que les dialkyle éthers, le thiane et le 1,4-dithiane comme les dialkyle sulfides et enfin la pipéridine et la pipérazine comme les amines aliphatiques secondaires, comme illustré ci-dessous :



**Cyclohexane**



**X = O Oxane  
X = S Thiane  
X = NH Pipéridine**



**X = O: 1,4-dioxane  
X = S: 1,4-dithiane  
X = NH :Pipérazine**

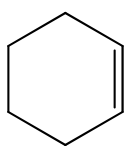
#### III - 2 Les hétérocycles partiellement insaturés (hétéro alcènes):

Dans cette catégorie d'hétérocycles nous sommes confrontés à deux cas :

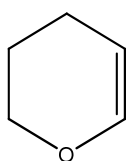
■ La liaison double se situe entre deux atomes de carbone, par exemple dans le cas du 3,4-dihydro-2H-pyrane, le composé hétérocyclique réagit essentiellement comme un alcène, par cette comparaison, nous entendons ; les réactions d'addition, de substitution etc.....



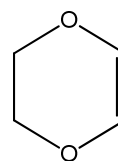
### Exemples :



Cyclohexène



3,4-dihydro-2H-pyran



2,3-dihydro-1,4-dioxine

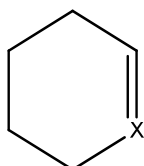
- L'hétéroatome est impliqué dans une double liaison avec un seul carbone du cycle.

### Exemples :

Si  $X = O^+$  : le composé réagit comme les sels d'oxonium ;

Si  $X = S^+$  : le composé réagit comme les sels de sulfonium ;

Si  $X = N$  : le composé réagit comme les imines (azométhines).

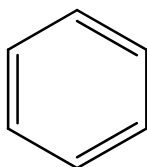


### III - 3 Les hétérocycles insaturés (Les hétéroannulènes) :

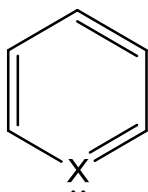
La structure électronique du furane, du pyrrole et du thiophène, est composée de six électrons  $\pi$  délocalisés dont deux proviennent de l'hétéroatome.

Cette structure électronique justifie le caractère aromatique que manifestent les hétérocycles cités, qui est très comparable à celui du benzène à savoir grande stabilité, difficulté des réactions d'addition et de substitution par des réactifs électrophiles.

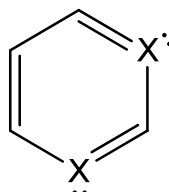
C'est l'hétéroatome par son effet mésomère donneur, qui enrichit le cycle en électrons ce qui le rend nettement plus réactif, vis-à-vis des électrophiles, que le benzène.



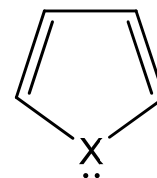
Annulène  
Benzène



$X=O^+$  Sels de pyrylium  
 $X=S^+$  Sels de thiinium  
 $X=N$  Pyridine



$X=N$  Pyrimidine



$X=O$  Furane  
 $X=S$  Thiophène  
 $X=NH$  Pyrrole

### III - 4 Les systèmes hétéroaromatiques:

Ce sont des composés cycliques (hétéroannulènes), conjugués, comportant  $(4n+2)$  électrons délocalisés et obéissant à la règle de Hückel, certains d'entre eux dérivent du benzène : ce sont les hétéroarènes.

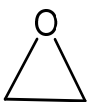


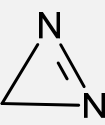
#### Exemples :

Le furane, le thiophène, le pyrrole, la pyridine qui, d'un point de vue stabilité et réactivité, peuvent être comparés à leurs dérivés benzéniques.

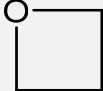
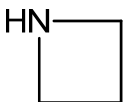
### IV - Les principaux types d'hétérocycles :

Par type d'hétérocycle, nous entendons, le nombre d'atomes formant la chaîne cyclique qui peut aller de trois à dix atomes. Dans ce sous-chapitre nous allons citer quelques exemples pour chaque type de composé hétérocyclique [7].

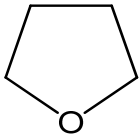
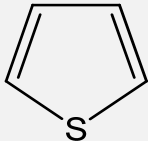
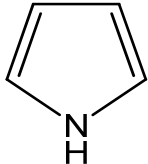
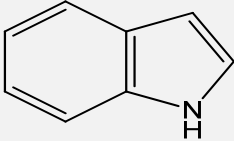
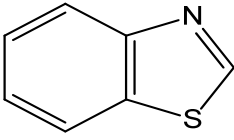
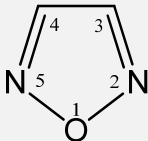
#### IV – 1 Les hétérocycles à trois atomes [7]:

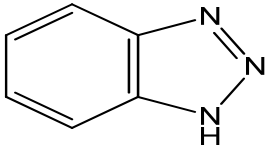
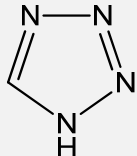
Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	OXIRANE	Produit de synthèse qui peut être obtenu par époxydation des alcènes.	C'est un intermédiaire de réaction pour la synthèse de molécules complexes, peut également être réactif.
	THIIRANE	Produit de synthèse obtenu par cyclisation de thiols substitués par exemple.	Peut conduire à un alcène par oxydation et élévation de la température, c'est un réactif de synthèse.
	AZIRIDINE	Produit de synthèse : cyclisation d'amines substituées par exemple.	C'est un réactif de synthèse.
	3H-DIAZIRINE	Produit de synthèse qui peut être obtenu par oxydation des amidines avec l'hypochlorite de sodium.	Peut conduire à une oléfine par dédiazonisation, c'est un réactif de synthèse.

#### IV – 2 Les hétérocycles à quatre atomes [7]:

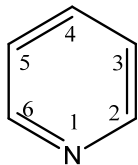
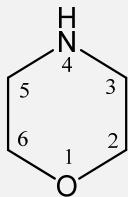
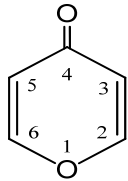
Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	OXETANE	Produit de synthèse obtenu par cyclisation d'alcools substitués par exemple.	C'est un réactif de synthèse qui peut conduire à l'acide amino-carboxylique.
	AZETIDINE	Produit de synthèse : cyclisation d'amines substituées par exemple.	C'est un réactif de synthèse conduisant à un alcène par exemple.

#### IV – 3 Les hétérocycles à cinq atomes [7]:

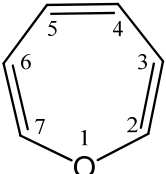
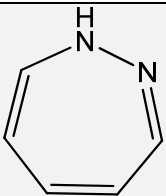
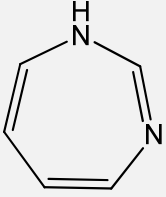
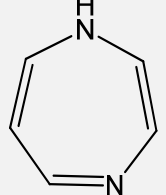
Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	TETRAHYDROFURANE	Produit de synthèse.	C'est un solvant organique.
	THIOPHENE	Produit de synthèse.	Utilisé pour purifier le benzène provenant des goudrons de houille.
	PYRROLE	Produit de synthèse.	Les polymères du pyrrole sont utilisés comme cellules photovoltaïques.
	Benzo [b] Pyrrole (nom usuel : indole)	Produit obtenu par synthèse.	Produit de base de l'indométacine (anti-inflammatoire).
	1,3-BENZOTHIAZOLE	Produit obtenu par synthèse.	Son oxydation enzymatique conduit à la luciférine, qui donne un aspect bioluminescent aux lucioles.
	1, 2,5-OXADIAZOLE	Produit obtenu par synthèse.	Utilisé comme intermédiaire pour les synthèses organiques.

	BENZOTRIAZOLE	Produit obtenu par synthèse.	Il inhibe la corrosion du cuivre.
	TETRAZOLE	Ce composé sera détaillé au chapitre 2 suivant.	

#### IV - 4 Les hétérocycles à six atomes [7]:

Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	PYRIDINE	C'est un produit naturel extrait des goudrons de houille.	Est utilisée comme solvant
	Tétrahydro-1,4-Oxazine Nom usuel: Morpholine	Produit obtenu par synthèse.	On retrouve sa structure dans certains médicaments tels que les Anti-dépresseurs.
	4H-Pyran-4-one	Produit obtenu par synthèse.	Entre dans la composition de l'acide méconique contenu dans l'opium.

#### IV – 5 Les hétérocycles à sept atomes [7]:

Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	OXEPINE	On la retrouve dans les alcaloïdes tels que la strychnine et la brucine.	C'est un réactif de synthèse.
	1,2-DIAZEPINE	Ce sont des produits obtenus par synthèse.	Entrent dans la composition des benzodiazépines, ce sont des anxiolytiques.
	1,3-DIAZEPINE		
	1,4-DIAZEPINE		

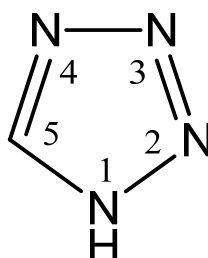
*CHAPITRE II*  
*LES TÉTRAZOLES*

## CHAPITRE II

### LES TETRAZOLES

#### I - Définition :

Les tétrazoles sont des composés hétérocycliques, le premier de la série est pentatomique, il comprend quatre atomes d'azote et a pour formule chimique  $CN_4H_2$ , avec une masse molaire de 70.05g/mole et une densité 1.477g/ml. Les tétrazoles sont aussi nommés pyrrotriazoles [8].



#### II - Propriétés physiques et aspects thermodynamiques des tétrazoles :

##### II - 1 Les points d'ébullition et de fusion des tétrazoles:

Les points de fusion et d'ébullition d'un tétrazole se situent dans les intervalles respectifs suivants :  $[156-158^{\circ}C]$  et  $[220\pm 23^{\circ}C]$  [9], ils diminuent de façon remarquable selon la substitution du tétrazole.

Le tableau 3 nous donne des exemples de points de fusion et d'ébullition de tétrazoles mono et disubstitués :

$R-CN_4H$	$R-CN_4 (-1-R')$	$R-CN_4H_2 (-2-R'')$
<chem>Rc1c[nH]nn1</chem>	<chem>Rc1c[nR']nn1</chem>	<chem>Rc1c[nH]n(R'')n1</chem>

**Tableau 3 : Les points d'ébullition et de fusion des tétrazoles mono et disubstitués**

N°	R	Pt fus (°C)	R'	Pt fus (°C)	Pt d'éb (°C)	R''	Pt fus (°C)	Pt d'éb (°C)	Ref
1	H	156	Me	39	39	Me	147	147	[10]
2	Me	148	Me	73	74	Me	57	57	[10]
3	Pr	63-64							[11]
4	Bu	46-47							[12]
5	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	41-42							[12]
6	CCl <sub>3</sub>	127							[13]
7	Pyrid-3-yl	239	Me	78	80	Me	128	130	[14]
8	Ph	213	Me	103	103	Me	51	51	[15]
9	2'-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	162.5-163.5							[16]
10	2'-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	179-180	Me	68	69	Me	huile	Huile	[17]
11	2'-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	181-183							[12]
12	3'-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	181-183							[12]
13	4'-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	252	Me	117	118	Me	108	109	[17]
14	2',6'-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	215-217	Me	74	75	Me	79	79	[17]
15	CO <sub>2</sub> H					Me	146	148	[18]
16	CO <sub>2</sub> Et					Me	30	31	[18]
17	NH <sub>2</sub>	203	NH <sub>2</sub>	142	142	NH <sub>2</sub>	89	91	[19]
18	CO <sub>2</sub> Me		PhNH	60	60				[20]
19	Ph	213	PhSO <sub>2</sub> NH	179	180				[21]
20	Ph	213	PhSO <sub>2</sub> N Me	186	187				[21]

Pt d'éb : point d'ébullition.

Pt fus : point de fusion.

Ref : Références.

## **II - 2 La Solubilité des tétrazoles:**

La substitution d'un tétrazole au niveau du carbone ou de l'un des azotes du cycle, modifie ses propriétés physico-chimiques, entre autres ; sa solubilité dans les solvants organiques.

Par exemple les tétrazoles substitués en position 2 et 5, sont solubles dans l'éthanol [22].

Les valeurs de la conductivité des sels de métaux alcalins et des sels d'ammonium du 5-phényl-tétrazole suggèrent aussi leur solubilité dans les solvants organiques.

A de faibles concentrations ( $10^{-3}$ M), ces sels se décomposent complètement dans les solvants organiques tels que l'acétonitrile (MeCN), le nitrométhane (MeNO<sub>2</sub>) et le diméthyle sulfoxyde (Me<sub>2</sub>SO) [23].



Les tétrazoles monosubstitués  $\text{RCN}_4\text{H}$ , comme leurs analogues les acides carboxyliques  $\text{RCO}_2\text{H}$ , sont très solubles dans l'eau et donc ne peuvent pas y cristalliser. Par contre, ils cristallisent très bien dans des solvants comme l'acétate d'éthyle, le mélange toluène-pentane. Les tétrazoles substitués 5-aryl sont, en général, facilement recristallisés dans les alcools [23].

### II - 3 La tautomérie annulaire des tétrazoles [24]:

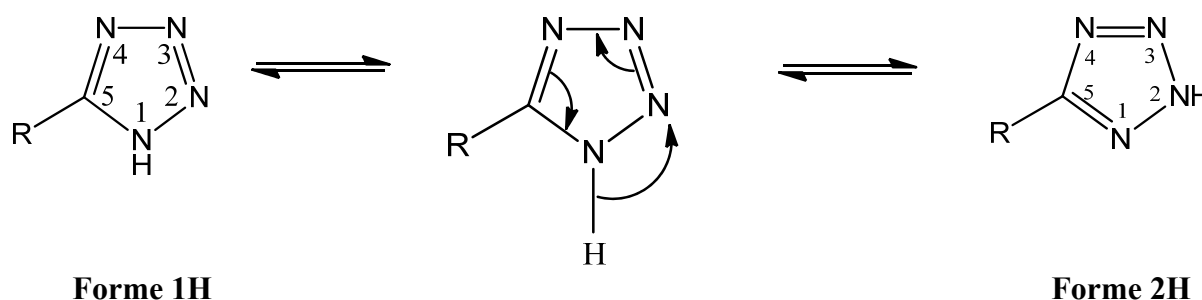
Certains composés existent sous forme d'un mélange de plusieurs isomères de constitution, en général deux, en équilibre rapide et au cours duquel un atome migre d'un site de la molécule à un autre. Ce phénomène est appelé **tautomérie** [24].

Dans la plupart des cas, les composés de même squelette carboné, possèdent un hydrogène qui migre d'un atome de la molécule vers un autre ; on parle de **prototropie**.

L'étude de la tautomérie annulaire des tétrazoles est faite dans les trois phases selon lesquelles ils peuvent exister : gazeuse, liquide ou en solution et enfin solide [24].

#### ■ Phase gazeuse :

La tautomérie annulaire observée dans les tétrazoles implique deux formes : 1H et 2H [24].



En phase gazeuse la forme 2H est plus stable (avec une énergie de  $7-8 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) que la forme 1H et est donc prédominante.

Les mesures expérimentales en phase gazeuse des tétrazoles en employant leurs N-méthyle isomères comme modèles ont été effectuées par spectroscopie micro-onde [25] et par spectroscopie photoélectrique [26], les deux techniques de mesure confirment la prédominance du tautomère 2H.

#### ■ En solution :

Les spectres RMN et les moments dipolaires confirment qu'en solution la forme 1H est prédominante par rapport à la forme 2H [27].

### ■ Phase solide :

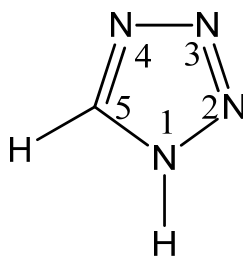
Les mesures effectuées par RMN  $^{13}\text{C}$  sur les tétrazoles solides confirment la prédominance de la forme 1H en phase solide [28].

L'étude cristallographique par diffraction des rayons X des structures cristallines de tétrazoles [29] et du 5-trichloro-méthyle-tétrazole [30] a aussi révélé que la forme 1H était prédominante par rapport à la forme 2H en phase solide.

## III - La réactivité des tétrazoles :

### III - 1 Généralités sur la réactivité des tétrazoles :

La réactivité d'un tétrazole est étroitement liée à la charge des atomes qui le constituent et aux substituants du cycle. Ainsi; la molécule d'un tétrazole sous sa forme neutre a des sites préférentiels de réaction.



#### **La forme neutre d'un cycle tétrazole**

En effet, le C-H en position 5 et le N-H en position 1 dans le cycle sont des sites préférentiels pour les réactions de substitution.

Parmi les azoles, les acides tétrazoliques  $\text{R-CN}_4\text{H}$ , sont considérés comme les analogues des acides carboxyliques  $\text{RCO}_2\text{H}$ . Par exemple le 5-aryltétrazole étant l'analogue de l'acide benzoïque possède un  $K_a$  élevé, une grande stabilité aromatique et donc une bonne solubilité de l'anion tétrazolate  $\text{R-CN}_4^-$ .

Ces derniers sont facilement générés et stables à chaud, dans les alcools et les solutions aqueuses, ainsi ; ils sont plus réactifs que les tétrazoles neutres vis à des agents électrophiles ou alkylisants [31].

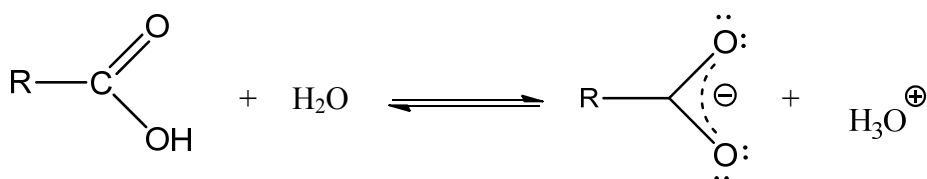
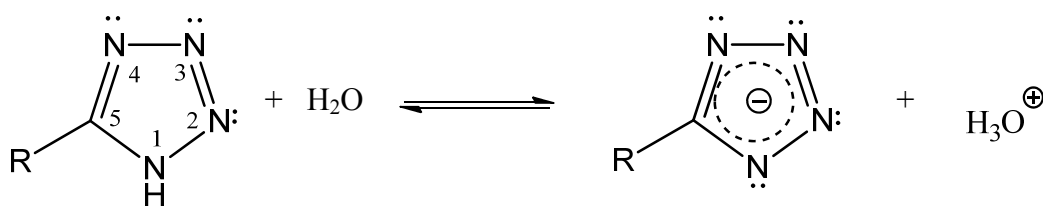
Pratiquement toutes les études sur la réactivité des tétrazoles, ont été effectuées sur des composés substitués.

### III - 2 Les réactions acido-basiques :

Les tétrazoles sont de très faibles bases, leur protonation se produit au niveau de l'azote en position 4 dans le cycle [32].

De tous les azoles, les tétrazoles ont la plus grande acidité au niveau de l'azote N<sub>1</sub> du cycle, porteur de l'atome d'hydrogène avec un Pka = 4.89, elle est comparable à celle de l'acide acétique qui a un Pka = 4.76 [32].

Par exemple, si on compare l'acidité d'un tétrazole substitué en 5<sup>ème</sup> position à celle d'un acide carboxylique, les réactions en solution aqueuse seront comme suit :

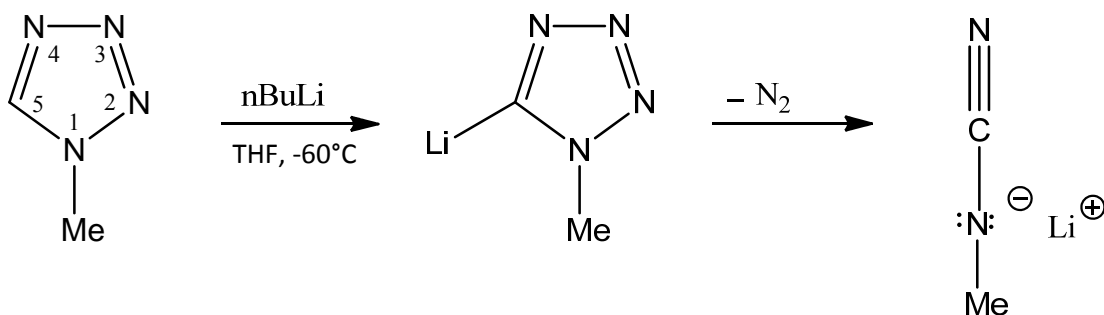


Nous remarquons que -CN<sub>4</sub>H et -CO<sub>2</sub>H ont le même nombre d'électrons disponibles, ce qui confirme l'aptitude des tétrazoles à agir comme leurs analogues les acides carboxyliques [32].

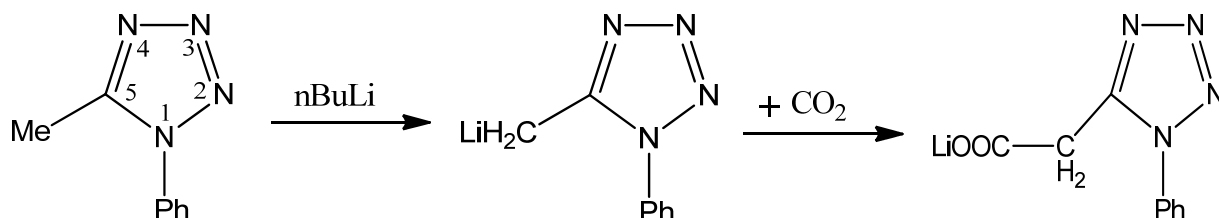
### III - 3 La métallation des tétrazoles :

La métallation est une réaction qui s'effectue essentiellement sur les tétrazoles substitués sous l'action d'une base forte.

Prenons l'exemple du 1-méthyltétrazole, il réagit avec le n-butyllithium en présence du tétrahydrofurane (THF) à -60°C [32]. Le produit obtenu, est instable et à -50°C et perd une molécule d'azote pour donner un sel de lithium de méthyle cyanamide comme illustré dans la réaction suivante:



Par contre, si nous prenons le 5-alkyle tétrazole substitué en position une du cycle, la métallation s'effectue préférentiellement au niveau du substituant alkyl [32] et ce en présence de réactifs électrophiles (tel que le  $n\text{BuLi}$ ), pour donner un composé stable à température ambiante, il s'agit donc d'une réaction de substitution électrophile:



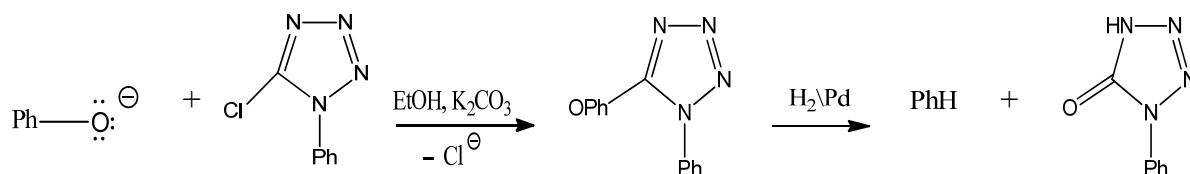
### III - 4 Les réactions des tétrazoles avec les agents nucléophiles :

Les halotétrazoles sont sujets aux réactions de substitutions nucléophiles.

En effet, le 5-chloro-1-phényltétrazole réagit avec le phénol et le carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) en présence d'acétone pour donner, le 5-phénoxy-1phényltétrazole.

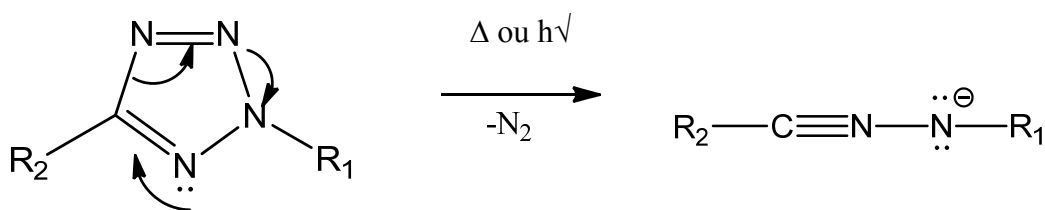
L'hydrogénation catalytique de ce produit intermédiaire, produit des arènes et des éthers.

Cette réaction est utilisée pour désoxygéner les phénols [32].



### III - 5 La réaction d'élimination d'une molécule d'azote [33]:

La réaction d'élimination d'une molécule d'azote d'un tétrazole disubstitué, est réalisée sous haute température ou par photolyse. Il se forme des nitrilimines, comme illustré dans la réaction suivante :



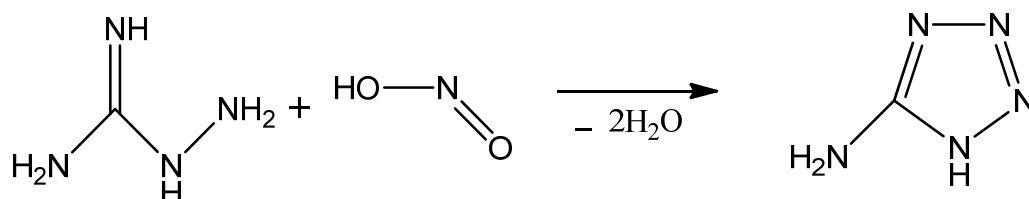
A température ambiante, la réaction d'élimination d'une molécule d'azote des tétrazoles sous leur forme cristalline, est explosive.

#### IV – La Synthèse des tétrazoles :

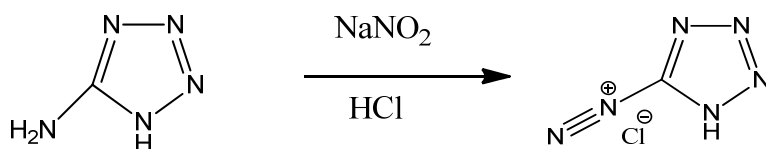
Les méthodes de synthèse des tétrazoles et dérivés sont nombreuses, dans ce sous chapitre nous allons aborder les trois synthèses suivantes :

##### IV – 1 Synthèse par cycloaddition d'une cyanamide avec l'acide hydrazoïque :

Il s'agit de la réaction d'un acide hydrazoïque avec une cyanamide :

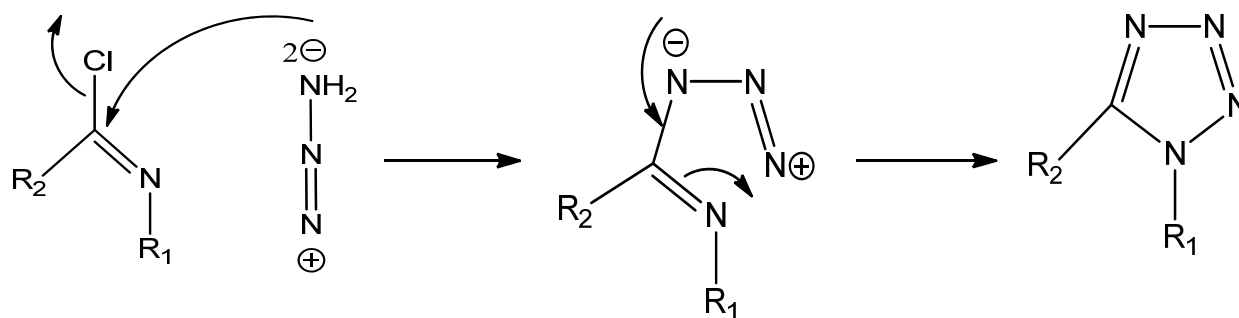


Le tétrazole obtenu le 5-aminotétrazole, perd une molécule d'azote, par action du nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique. L'intermédiaire de cette réaction est le sel de diazonium, qui est explosif et qui ne peut être maîtrisé qu'en solution [34].



#### IV – 2 Synthèse par réaction des azides avec les imidoyle halides :

Dans cette synthèse l'azide de sodium réagit avec l'imidoyle halide pour former l'imidoyle azide, c'est tout d'abord une substitution suivie d'une cyclisation [34]. La réaction est schématisée comme suit :

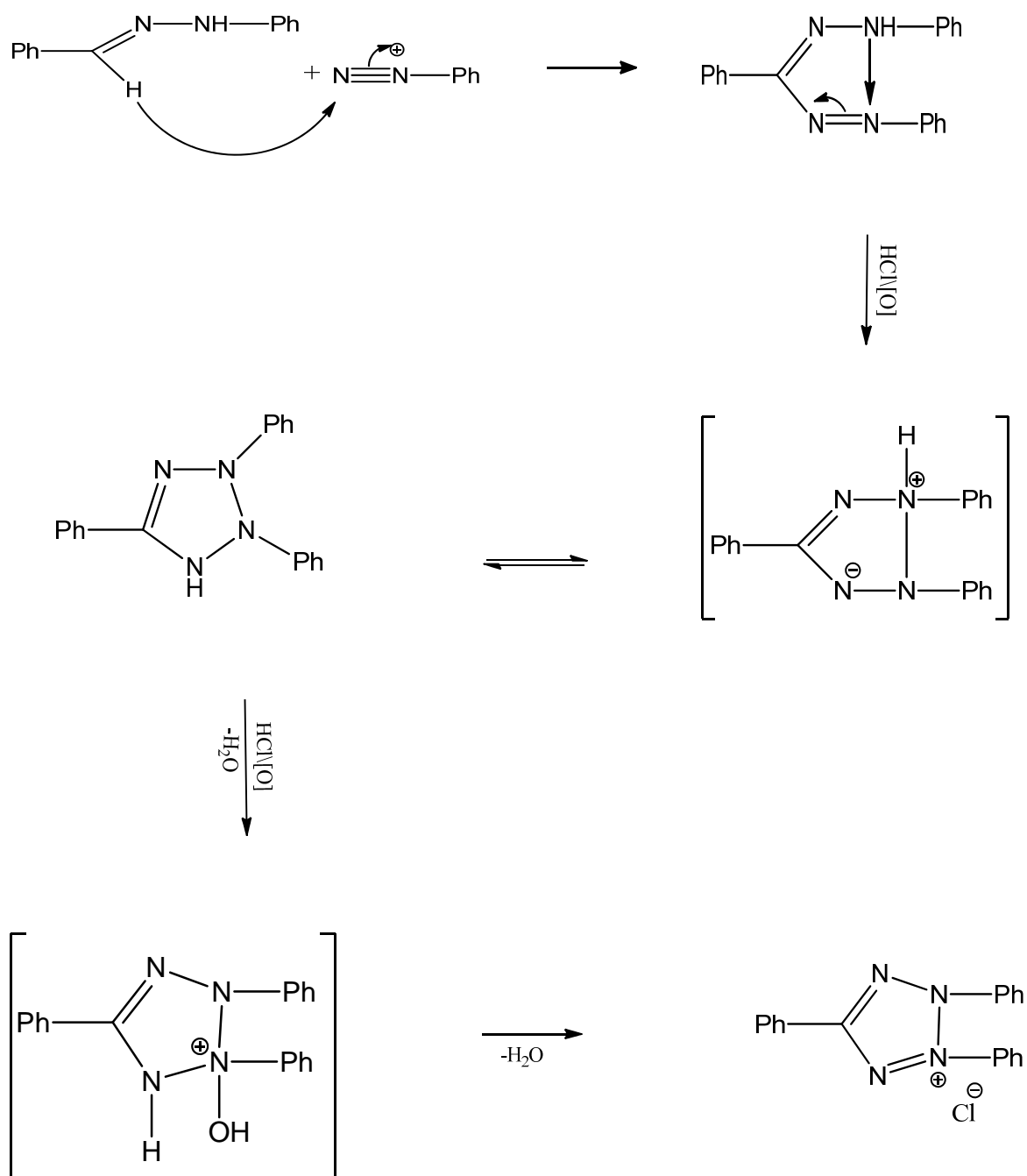


#### IV – 3 Synthèse par cyclisation oxydante des formazans :

Le formazan est obtenu par la réaction de l'hydrazone avec le sel d'arène diazonium.

Si R=Phényl, il se forme du chlorure-2, 3, 5-triphényltétrazolium (incolore) qui, par l'action d'agents réducteurs (enzymes réductrices), se transforme en formazan rouge [34].

C'est donc une cyclisation oxydante qui produit du chlorure de tétrazolium, voici le schéma réactionnel :



En biologie, cette méthode permet de marquer la partie de la cellule où les réductions enzymatiques ont lieu [34].

## **V – Les ligands tétrazoles et leurs complexes de métaux de transition :**

### **V -1 Introduction :**

Les métaux de transition sont, par définition, des éléments à couches *d* incomplètes et leur dernière couche *p* de valence est vide. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront plus ou moins compléter ces sous couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (les ligands).

Les électrons apportés par les ligands leur permettent ainsi d'atteindre, ou au moins d'avoisiner, la structure électronique du gaz rare qui suit l'élément de transition sur la même ligne du tableau périodique [35].

Il existe essentiellement deux types de ligands : ceux qui apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal, c'est-à-dire les **ligands « pairs »** notés **L** ou **L<sub>n</sub>**, *n* étant le nombre de paires d'électrons données au métal, et ceux ; apportant un électron ou un nombre impair d'électrons au métal, c'est-à-dire les **ligands radicalaires** notés **X** (un électron) ou **L<sub>n</sub>X** (nombre impair d'électrons). Alors qu'un ligand **L** ou **L<sub>n</sub>** ne prend formellement aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand puisqu'il s'agit d'une liaison donneur-accepteur, le ligand **X** ou **L<sub>n</sub>X** partage la liaison avec le métal en lui demandant un électron comme dans une liaison covalente en chimie organique [35].

### **V – 2 Les modes de coordination du ligand tétrazole dans les structures des complexes hybrides :**

Comme pour de nombreuses découvertes scientifiques, la préparation du premier complexe à base de tétrazole, par le chimiste suédois Bladin en 1885, était accidentelle [1].

Depuis cette découverte et au cours des cents dernières années, l'intérêt dans ce domaine de la chimie ne fait qu'augmenter, ceci n'est pas étonnant, vu le rôle que joue le groupement fonctionnel du tétrazole, en chimie de coordination en tant que ligand avec de nombreux modes de coordination [36].

Les ligands tétrazoles ont au moins neuf types distincts de modes de coordination avec les ions métalliques dans les structures de complexes métalliques [37].

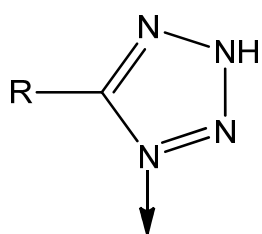


La diversité des modes de coordination du ligand tétrazole est due en fait, à la grande capacité des quatre atomes d'azote, qui forment le groupement fonctionnel du tétrazole, à chélater les métaux. Le ligand tétrazole est donc un excellent ligand chélatant.

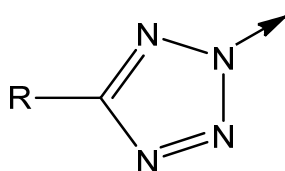
Dans ses neuf modes de coordination, le ligand tétrazole, est soit monodentate (modes I et II) ou bidentate (modes III, IV et VI) ou encore tridentate (modes VII, VIII et IX).

Deux atomes d'azote peuvent aussi, s'engager pour former un pont avec un seul métal (modes IV et VI).

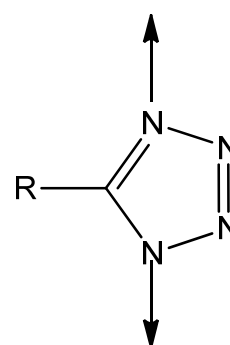
### Les modes de coordination du ligand tétrazole [37]



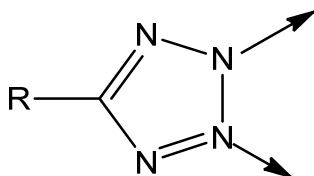
**MODE I**



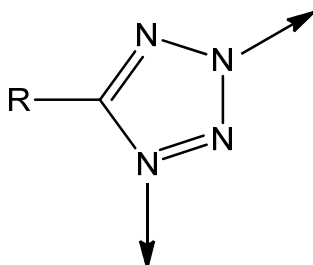
**MODE II**



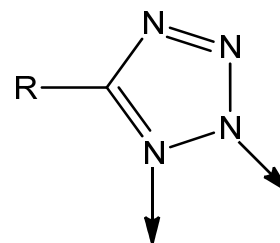
**MODE III**



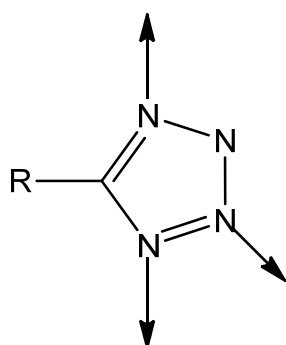
**MODE IV**



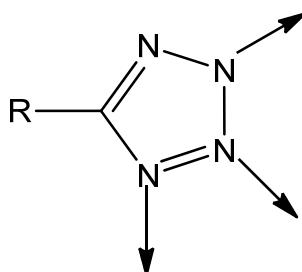
**MODE V**



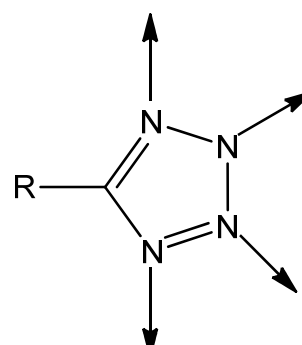
**MODE VI**



**MODE VII**



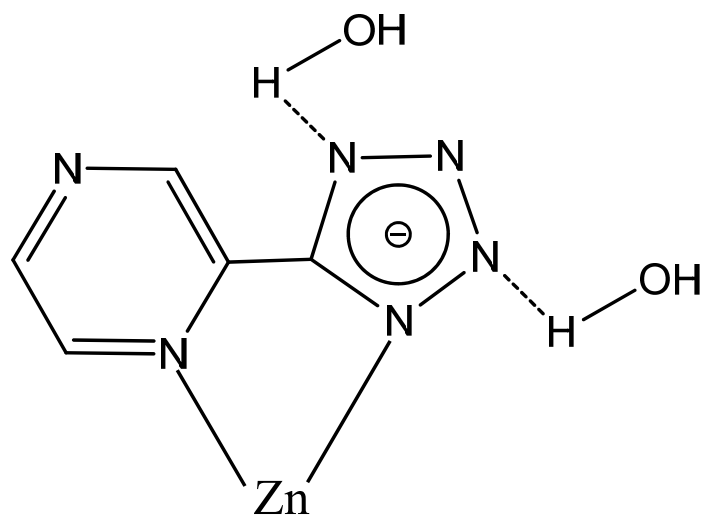
**MODE VIII**



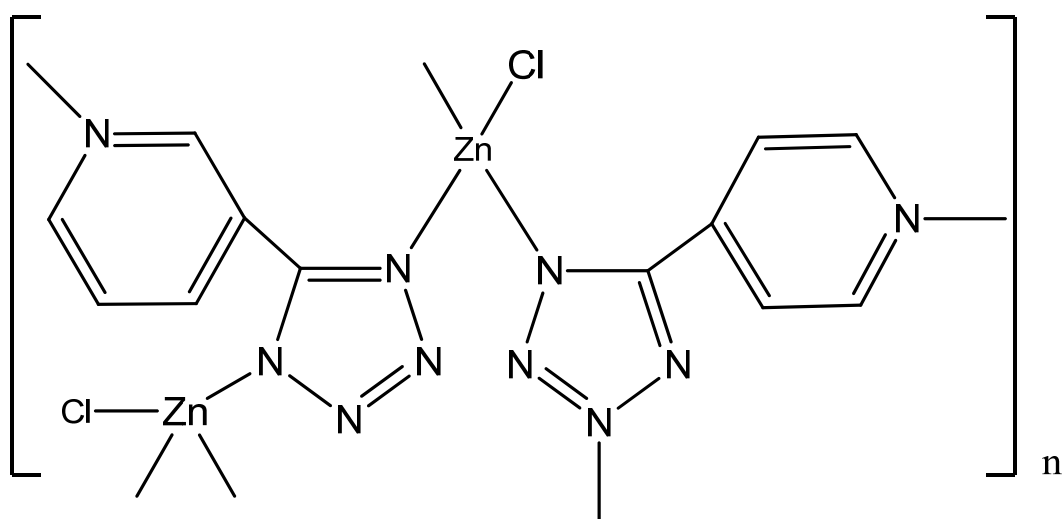
**MODE IX**

### V - 3 Exemples de modes de coordination du ligand tétrazole dans les complexes [38]:

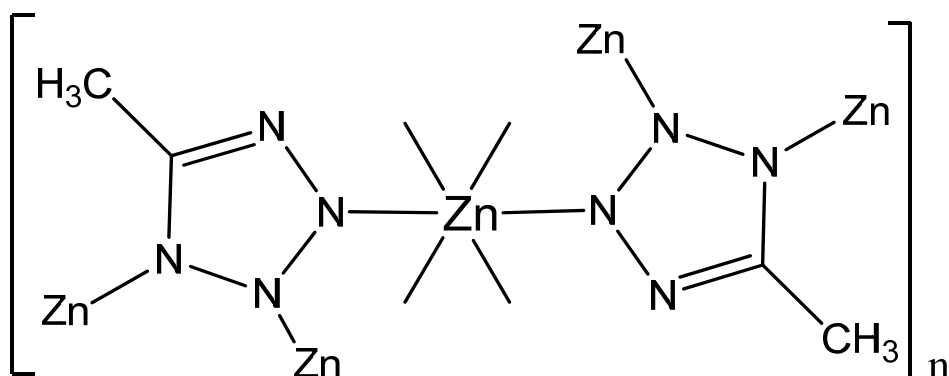
■ Dans cet exemple du complexe  $\{Zn [5-(2\text{-pyrazinyl})\text{-tétrazolato}]_2(H_2O)_2\}$  à base de zinc le ligand L= 5-(3-pyrazinyl)tétrazolate est coordonné au métal en mode I:



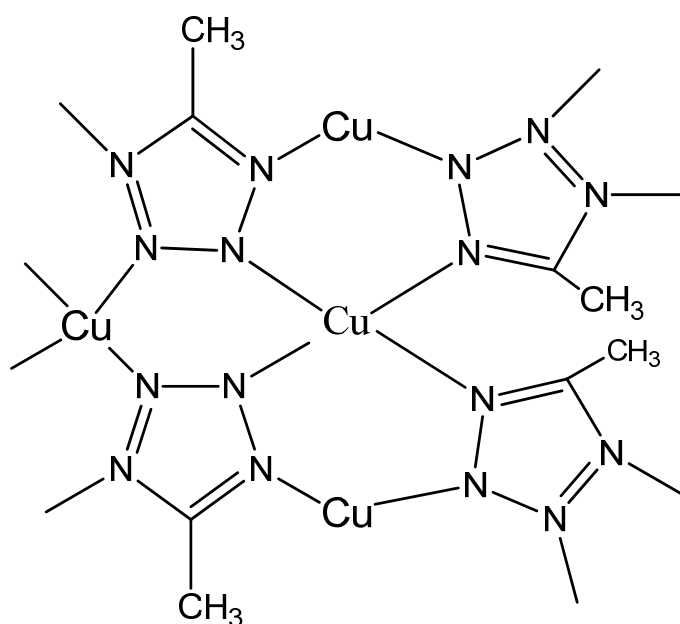
■ Le ligand dans ce polymère L= 5-(4-pyridyl) tétrazolate, est coordonné au zinc en modes III et V.



■ Le ligand L= 5- méthyle tétrazolate dans ce polymère est tridentate: c'est le mode de coordination IIIV.



■ Dans cet exemple nous sommes en présence d'un complexe à base de cuivre où le ligand L= 5-méthyle tétrazolate est tétracoordiné au métal: c'est le mode de coordination IX.



## **VI - Domaines d'applications et intérêt des tétrazoles :**

### **VI - 1 Les applications dans le domaine de la chimie :**

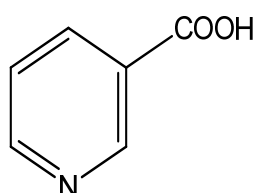
Les domaines d'application des tétrazoles sont nombreux. En effet, pour les synthèses chimiques, ils servent de réactifs de départ pour la désoxygénation des phénols (voir sous chapitre III-4) ainsi que, la préparation des nitrilimines (voir sous chapitre III-5).

## **VI - 2 Les applications dans le domaine médical et biologique :**

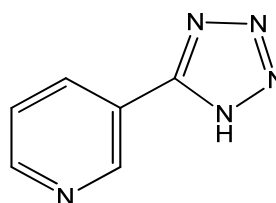
De nombreux tétrazoles sont aussi des composés biologiquement actifs, prenons l'exemple du 1,5-pentaméthylènetétrazole (appelé pentétrazole ou encore cardiazole), il est utilisé en médecine comme stimulant cardiaque et respiratoire et est également employé contre les empoisonnements aux barbituriques [34].

Pour chaque acide carboxylique biologiquement actif, il existe un composé ayant la même structure spatiale, biologiquement actif ; dans lequel, le groupement carboxyl est remplacé par un fragment de substituant-5-yl [34].

Par exemple, le tétrazole analogue de l'acide nicotinique schématisé ci-dessous, a la propriété de réduire le taux de gras et de cholestérol dans le sang :



Acide nicotinique



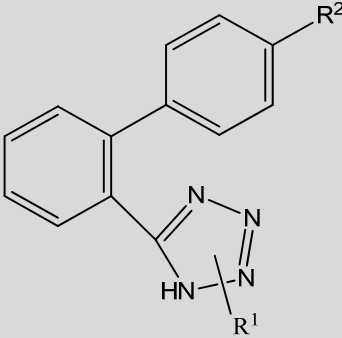
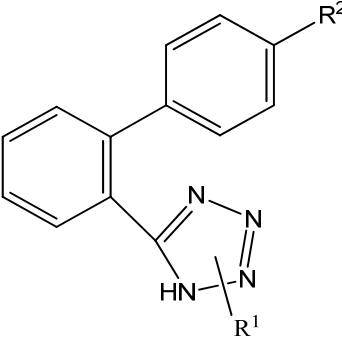
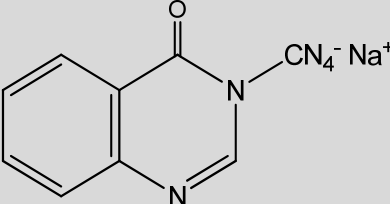
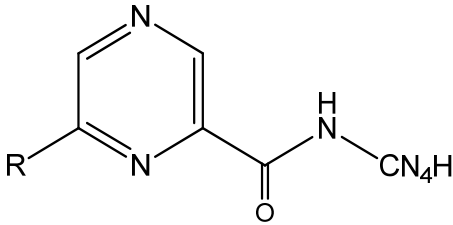
Tétrazole analogue

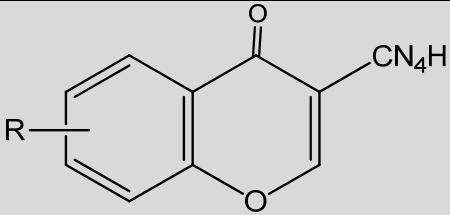
## **VI - 3 Les applications dans le domaine pharmaceutique : Les médicaments**

Les précédentes applications dans le domaine médical des tétrazoles ont toutes été révisées et critiquées [39], et actuellement il existe une nouvelle classification de ces composés biologiquement actifs [40].

L'intérêt des tétrazoles dans le domaine pharmaceutique augmente de façon rapide à en juger par le nombre de brevets agréés et le nombre de publications éditées. Une sélection de ces applications est donnée dans le tableau 4 :

**Tableau 4 : Les applications des tétrazoles dans le domaine pharmaceutique**

Application	Structure du tétrazole	références
Angiotensine II (A-II) antagoniste	 <p>R<sup>2</sup> : Imidazole-1-yl</p>	[41]
Hypertension, maladie cardiaque	 <p>R<sup>2</sup> : Imidazole-1-yl</p>	[42]
Antiasthmatique, antiallergique		[43]
Antihistaminique		[44]
Antiallergique	Pyrimidobenzothiazole	[45]
Antiallergique	2-Pyridine carboxoamidotétrazole	[46]

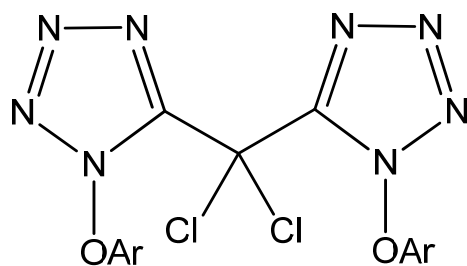
Antiallergique		[47]
Agent antiulcéreux	Pyrido[1,2-a] pyrimidinones	[48]
Anticonvulsif	5-(Décahydro-isoquinolinyle-éthyle) tétrazole	[49]
Anticholestérolémique	3-(tétrazole-5-yl) 1,3 butadiène	[50]
Inhibiteurs d'inflammations	ArOCH <sub>2</sub> -tétrazole	[51]
Antiallergique	ArCH=CHCONHCN <sub>4</sub> H	[52]
Bronchodilatateurs	5-Alcényle tétrazoles	[53]
Fongicide		[54]
Antiallergique	Phénoxy-méthyle-phényle-tétrazole	[55]
Activité antivirale	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN <sub>4</sub> H	[56]
Anti inflammatoire	Indanyle méthyle tétrazoles	[57]

#### **VI - 4 Les applications dans le domaine de l'agriculture :**

En agriculture, les tétrazoles sont employés essentiellement comme régulateurs de croissance des herbicides, fongicides et plantes [58].

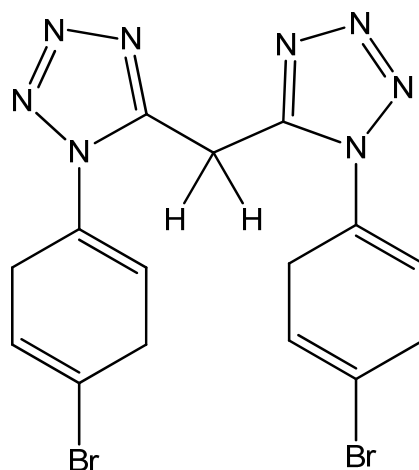
Leur action sur la croissance des plantes, peut les rendre, et ce par une légère modification de leur structure, des stimulateurs ou inhibiteurs de croissance.

Ainsi, le bis (tétrazoly) dichlorométhane, est un inhibiteur de croissance de la laitue et de l'avoine :



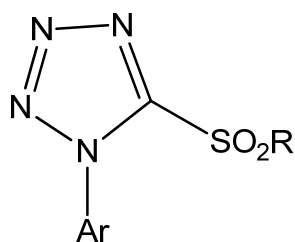
Ar = O-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Tandis que le tétrazole suivant, en est un stimulant de croissance [58]:



Certains 5-substitués (tétrazoles-5'-yl) imidazoles sont des inhibiteurs de croissance des céréales et du soja [59].

De nombreux dérivés du 1-aryltétrazole-5-thio sont utilisés comme antifongiques (contre les champignons). Parmi ces dérivés, le 1-aryltétrazole-5-sulphone est très efficace contre le champignon plasmopara viticola [60].

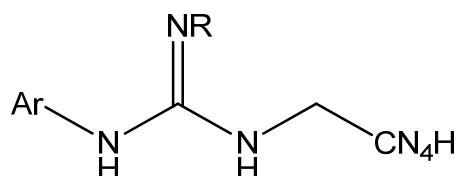


Les composés hétérocycliques 1N-substitués tétrazole-5-yl éthers sont des herbicides actifs [57]. Par exemple le 1-(3-trifluorométhylphényl)-5-phénoxy-1H-tétrazole est utilisé contre un bon nombre de mauvaises herbes [61].

### **VI - 5 Les applications dans le domaine des édulcorants :**

Des substituants tétrazoles, d'acides carboxyliques, ont été introduits dans le domaine des édulcorants artificiels [62].

Une large gamme de tétrazol-yl-guanidines comme schématisé ci-après, a été brevetée, comme édulcorants [63].



**Tétrazol-yl guanidines**

### **VI - 6 Les applications dans le domaine de la photographie :**

Les 5-substitués tétrazoles sont rajoutés aux halogénures d'argent comme stabilisants pour prévenir la formation de voile durant le développement photographique [64].

Les dérivés des 1-substitués-aryl-5-thiotétrazoles sont aussi employés comme additifs aux halogénures d'argent, car ils augmentent la résolution de la couleur avec un meilleur grain ainsi qu'une bonne reproductibilité [65].

### **VI - 7 Les applications dans le domaine des combustibles :**

Des dérivés de tétrazoles sont rajoutés aux combustibles pour améliorer leur indice d'octane. Par exemple, l'addition des 5-alkyle et 1,5-dialkyle tétrazoles à 500 ppm au mazout augmente considérablement sa performance en qualité de combustible [66].



*PARTIE*  
*EXPERIMENTALE*

*CHAPITRE I*  
*SYNTHESES ET RESULTATS*

# **CHAPITRE I**

## **SYNTHESES ET RESULTATS**

### **I - Introduction :**

La grande réactivité des ligands tétrazoles ouvre de grandes perspectives dans le domaine de la recherche. En effet, avec les métaux, ils possèdent neuf modes de coordination (en référence au chapitre II de la partie théorique, sous chapitre (V-2) et peuvent donc, générer de nombreuses structures, c'est justement l'objectif de cette recherche, c'est-à-dire la synthèse de polymères ou complexes de coordination à base de métaux de transition et ayant pour ligands des tétrazoles.

Toutes les synthèses ont été effectuées à l'unité de recherche URCHEMS (unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale) et au département de chimie de l'université Mentouri de Constantine, en collaboration avec le Pr D.Rouag.

L'analyse par diffraction des rayons X (diffractomètre Kappa CCD), a été réalisée au laboratoire de cristallographie, résonance magnétique et modélisation à Nancy, en collaboration avec le Dr S.Dahaoui.

### **II - La synthèse par voie hydrothermale :**

#### **II - 1 Définition, principe et intérêt de la synthèse par voie hydrothermale:**

Les synthèses hydrothermales peuvent être définies comme des réactions où, ont lieu des transformations de composés chimiques dans un **système clos**, en présence d'un solvant au-delà de sa propre température d'ébullition [67].

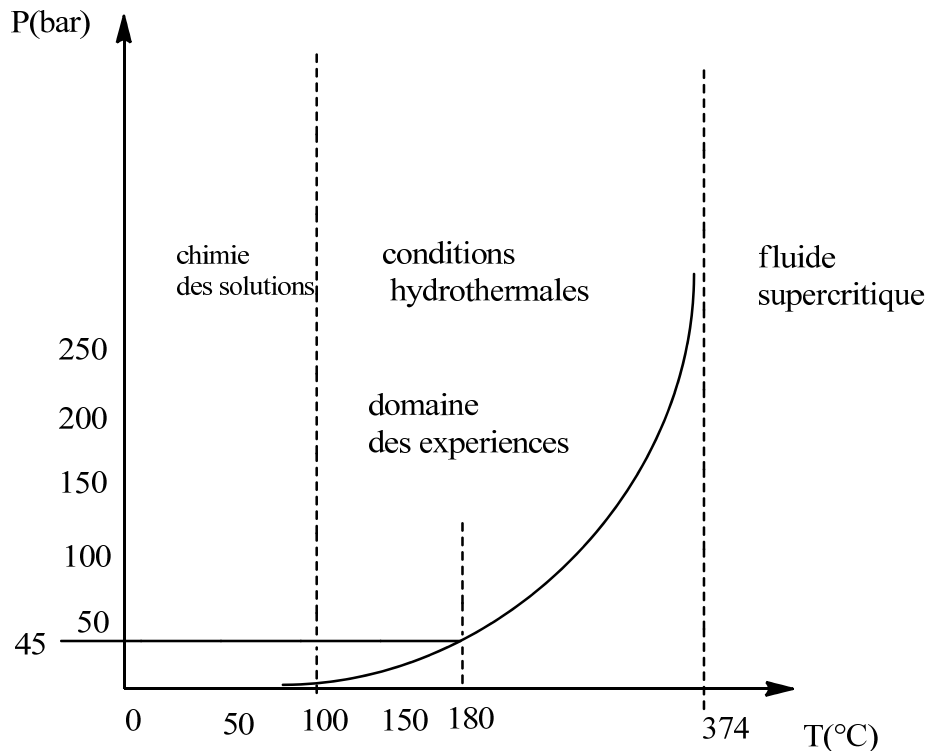
D'une manière générale, c'est une technologie directe pour la cristallisation de matériaux à partir d'une solution aqueuse et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques, telles que la température, la pression et la composition chimique [68].

Ce type de synthèse est réalisé dans un autoclave composé principalement, d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions hydrothermales.

Le domaine de température dans les conditions hydrothermales se situe entre, 100 et 374°C (température critique de l'eau). Dans ce domaine, la pression varie en fonction exponentielle allant de quelques, à 250 bars (voir figure 1).

Ainsi; il s'établit à l'intérieur de l'autoclave, un équilibre liquide-vapeur fournissant une pression autogène donnée avec une assez bonne approximation par la relation :  $P = P_0(T_0 \setminus T)^4$ . Dans ces conditions, l'eau présente un pouvoir dissolvant plus grand qu'à pression atmosphérique.

Les précurseurs métalliques se dissolvent partiellement dans le milieu aqueux et la précipitation ou la cristallisation d'une combinaison mixte déplace les équilibres de dissolution jusqu'à transformation complète [68].



**FIGURE 1 : Conditions de température et pression dans la synthèse par voie hydrothermale[68]**

Les paramètres intervenant dans la synthèse hydrothermale sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau1 : Paramètres intervenant dans la synthèse hydrothermale [68]**

Paramètres thermodynamiques	La température La pression
Paramètres physico-chimiques	La nature des solvants La nature du précurseur La nature des adjuvants au solvant Le PH du milieu réactionnel La solubilité du soluté dans le solvant
Paramètres cinétiques	La durée de la synthèse La cinétique de solution La cinétique de recristallisation

Nous avons choisi le mode de synthèse par voie hydrothermale pour deux raisons majeures, la première étant la sécurité durant la manipulation, l'autoclave étant scellé, il n'y a pas de dégagement de vapeurs et les risques d'explosions sont minimisés.

La deuxième étant la grande efficacité de ce mode de synthèse, en effet, lorsqu'on est à température et pression constantes, il y a formation et croissance de cristaux (en référence à la définition ci-dessus).

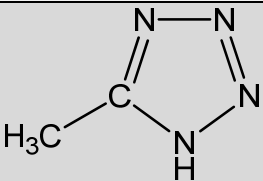
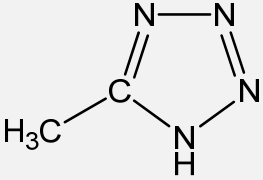
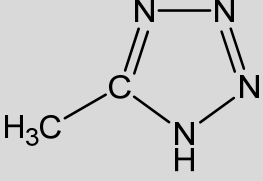
## **II – 2 Mode opératoire :**

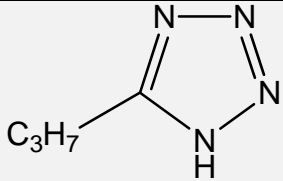
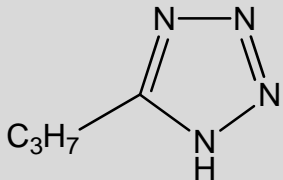
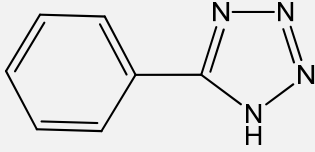
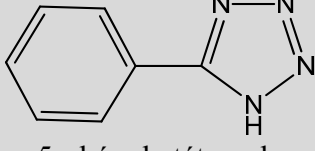
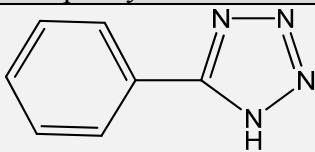
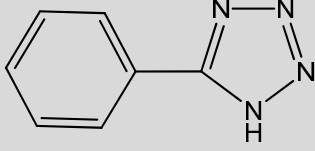
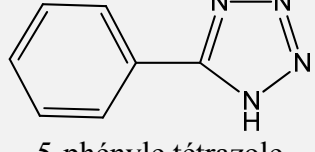
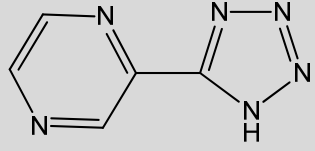
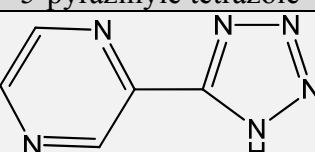
D'une façon générale toutes les manipulations ont suivi le même mode opératoire, les variables étant les réactifs de départ, les solvants, ainsi que la température.

Dans un bêcher de 25ml, muni d'un barreau magnétique, on dissout le ligand tétrazole et un sel de métal (dans des proportions équimolaires) dans un solvant.

Le mélange de ces réactifs est effectué sous douce agitation, à température ambiante et surtout sous hotte par mesure de sécurité et pour parer aux émanations de vapeurs qui peuvent être très toxiques. Les réactifs intervenant dans la synthèse, ainsi que les valeurs des températures pour chaque réaction sont résumés dans le tableau 2 suivant :

**Tableau 2 : Réactifs et températures des synthèses effectuées**

N°	Ligand	Sel de métal	Solvant	Température
1	 5-méthyle tétrazole	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Méthanol	150°C
2	 5-méthyle tétrazole	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Eau distillée	150°C
3	 5-méthyle tétrazole	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Mélange eau-éthanol	150°C

4	 <p>5-propyle tétrazole</p>	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Méthanol	150°C
5	 <p>5-propyle tétrazole</p>	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Mélange eau- éthanol	180°C
6	 <p>5-phényle tétrazole</p>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Méthanol	150°C
7	 <p>5-phényle tétrazole</p>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ethanol	150°C
8	 <p>5-phényle tétrazole</p>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ethanol	150°C
9	 <p>5-phényle tétrazole</p>	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Méthanol	150°C
10	 <p>5-phényle tétrazole</p>	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Méthanol	150°C
11	 <p>5-pyrazinyle tétrazole</p>	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Eau distillée	180°C
12	 <p>5-pyrazinyle tétrazole</p>	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Eau distillée	180°C

Le mélange est ensuite introduit dans un autoclave à chemise en téflon qui, sera scellé et mis dans une étuve sous une température de maintien de 150°C ou de 180°C, ce qui correspond à un domaine de pression de 5 à 45 bars (en référence à la figure1 ci-dessus) et ce, pendant 48heures.

Ces dernières écoulées, on retire l'autoclave de l'étuve et on procède à un refroidissement lent, à température ambiante.

### **III - Les résultats des synthèses effectuées:**

#### **III – 1 La collecte des produits :**

C'est une étape très délicate car elle requiert une bonne observation, une manipulation très minutieuse et surtout un bon jugement de l'opérateur.

A l'ouverture de l'autoclave, nous vérifions et observons :

- Les parois de la chemise en téflon sur lesquelles des cristaux peuvent s'accrocher ;
- L'état physique du produit : solide, liquide ;
- Le fond du contenant, si il ya un dépôt de poudre et au mieux de cristaux.

En cas de présence de cristaux sur les parois et au fond du contenant, on les observe à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisante, car c'est leur taille et leur forme qui nous permettrons de juger s'ils sont arrivés à maturité, ou bien s'ils nécessitent de croître en solution.

Dans le premier cas, on procède à une filtration, en prenant soin de ne pas les altérer ou les abimer ; dans le deuxième cas on les laisse croître en solution.

Enfin lorsqu'on récupère les cristaux, il est très important de les sécher avant de les mettre dans un pilulier. Le tableau 3 suivant, résume tous les résultats des synthèses effectuées :

**Tableau 3 : Produits des synthèses effectuées**

<b>SYNTHESE</b>	<b>PRODUIT BRUT</b>	<b>PRODUIT FINAL (filtré et séché)</b>
5-méthyle tétrazole avec le nitrate de cuivre (méthanol, eau distillée, mélange eau-éthanol)	Solution de couleur miel dans laquelle baignent des cristaux transparents.	Cristaux transparents de forme parallélépipédique.
5-propyle tétrazole avec le nitrate de nickel (méthanol)	Solution de couleur verte très dense avec un dépôt de poudre.	Poudre.

5-propyle tétrazole avec le nitrate de nickel (mélange eau-éthanol)	Solution de couleur verte avec un dépôt de poudre dans laquelle il y a des cristaux bleus isolés.	Cristaux bleus isolés étouffés par la poudre mais exploitables.
5-phényle tétrazole avec le nitrate de cuivre (méthanol)	Solution de couleur marron très clair avec un fond constitué de poudre et de cristaux éparses de couleur bleue.	Cristaux bleus qui se sont dégradés à température ambiante.
5-phényle tétrazole avec le nitrate de cuivre (éthanol)	Cristaux verts baignant dans une solution de couleur bleu-verte.	Cristaux verts en forme d'aiguille très fragiles qui se sont dégradé.
5-phényle tétrazole avec le nitrate de zinc (éthanol)	Cristaux transparents en forme d'aiguilles dans une solution marron.	Cristaux dégradés.
5-phényle tétrazole avec le nitrate de nickel (méthanol)	Solution vert bouteille dans laquelle nous avons un dépôt de poudre brune et des cristaux très fragiles de couleur miel.	Cristaux dégradés.
5-phényle tétrazole avec le nitrate de cobalt (méthanol)	Solution de couleur brique avec un dépôt de poudre de couleur blanche.	Poudre.
5-pyrazinyle tétrazole avec le chlorure de fer (eau) :	Cristaux marron dans une solution transparente.	Cristaux marron de forme cubique régulière.
5-pyrazinyle tétrazole avec le chlorure de manganèse (eau) :	Solution transparente avec un dépôt de poudre noire mélangée à des cristaux de couleur verte.	Cristaux verts de forme irrégulière.

### **III – 2 Etudes préliminaires des cristaux obtenus :**

De toutes les synthèses effectuées, il n'est ressorti que quatre produits sous forme cristalline que nous allons partiellement identifier. Dans un premier temps, nous allons les soumettre à une étude par spectroscopie infrarouge à des fins d'identification ; ensuite nous allons déterminer par diffraction des rayons X leurs paramètres de maille afin de juger de leur originalité.

Par commodité d'écriture nous allons nommer les produits obtenus comme suit :

- Produit N°1 : produit obtenu à partir du 5-méthyle tétrazolate et du  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,
- Produit N°2 : produit obtenu à partir du 5-propyle tétrazolate et du  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ ,
- Produit N°3 : produit obtenu à partir du 5-pyrazinyle tétrazolate et du  $\text{FeCl}_2$ ,
- Produit N°4 : produit obtenu à partir du 5-pyrazinyle tétrazolate et du  $\text{MnCl}_2$ .



### III-2-a Etude par spectroscopie infrarouge des produits obtenus :

#### III-2-a-1 Intérêt de l'étude spectrale :

En principe l'étude par spectroscopie infrarouge devrait viser l'identification du produit obtenu; si c'est un réactif de départ, on ne fait pas d'étude par diffraction des rayons X.

L'objectif de notre étude spectrale est contraire ; car il vise l'identification et la vérification de la présence du ligand tétrazole qui est un produit de départ car, ayant subi des conditions de températures et de pression assez élevées, il peut se dégrader et donc nous écarter du but de ce travail qui est, la synthèse de polymères ou complexes à base de métaux et ayant pour ligand un tétrazole.

#### III-2-a-2 Interprétation des spectres IR :

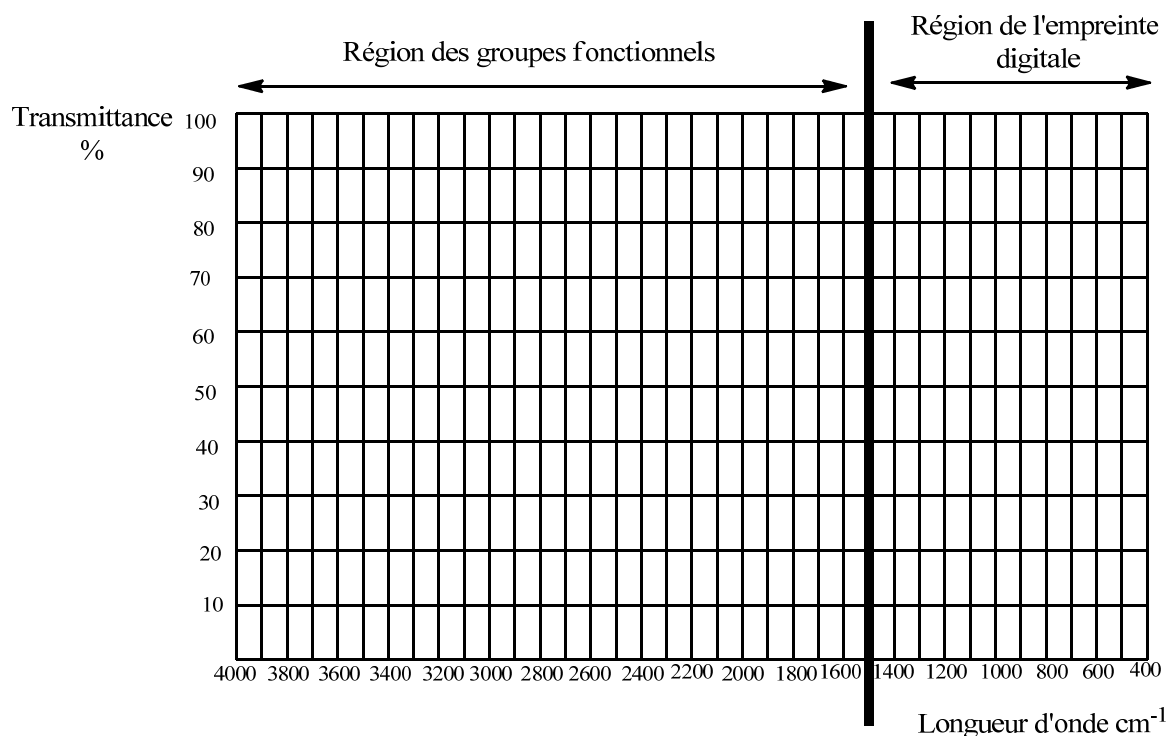
Il est impératif de savoir sur quoi se concentrer lorsqu'on doit faire l'analyse d'un spectre IR.

En règle générale, on divise le spectre en deux sections :

► La section de droite ( $< 1500\text{cm}^{-1}$ ) appelée « **empreinte digitale** » parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées.

Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres infrarouges, aux mêmes positions et intensités relatives, nous pouvons conclure avec confiance qu'il s'agit de spectres du même composé [69].

► La section de gauche ( $> 1500\text{cm}^{-1}$ ) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de **groupes fonctionnels** [69].



**Figure 2 : Les Régions dans un spectre IR [69]**

La spectroscopie infrarouge des tétrazoles substitués est particulièrement intéressante ; en effet, la vibration de déformation du cycle du tétrazole est caractérisée par une bande intense dans l'intervalle de longueur d'onde 900-1100  $\text{cm}^{-1}$  [70].

Une analyse Abinitio de structures à base de tétrazoles, suggère que, les fréquences de vibration dans cette région correspondent aux groupements du cycle C=N-N et N-N=N [71]. Nous observons également, des bandes de faible ou moyenne intensité à des longueurs d'ondes comprises entre 1200 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  qui sont dues à la vibration de déformation du groupement N-N du cycle du tétrazole [72].

Il arrive que certaines bandes d'absorption ne proviennent pas de l'échantillon analysé, mais qu'elles soient dues aux impuretés déposées sur les éléments optiques de l'appareil ou alors qu'elles soient introduites par erreur dans l'échantillon au cours de la manipulation.

Nous allons donc dans l'interprétation de nos quatre spectres, nous limiter à confirmer ou infirmer la présence du ligand propre à chaque produit de synthèse.

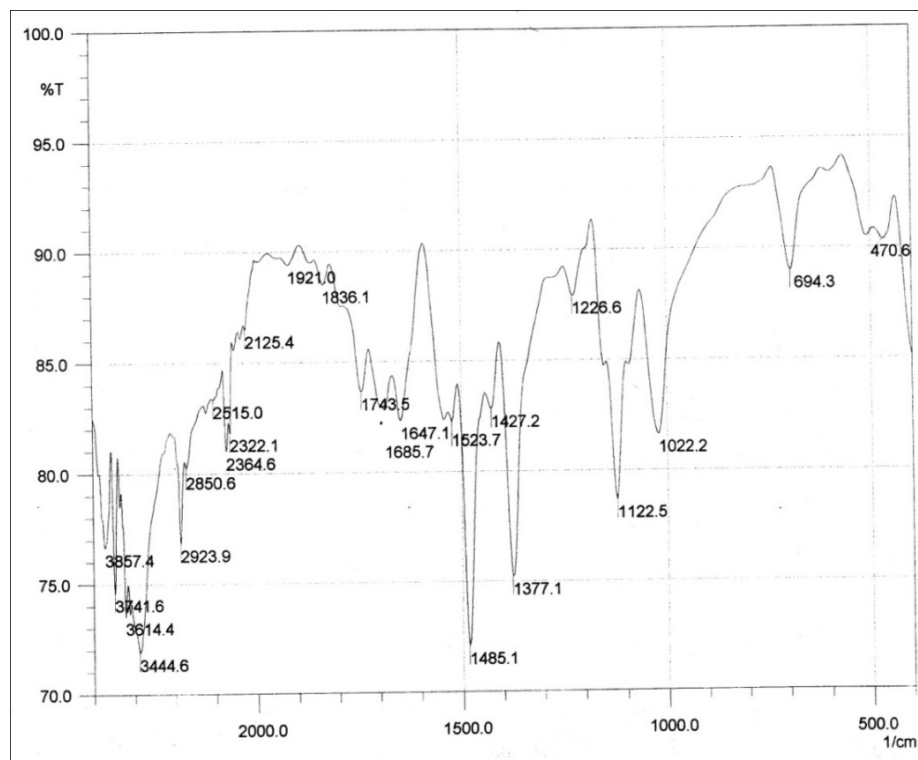
#### **Interprétation du spectre IR du produit N°1 (illustrée par la figure 3 ci-dessous):**

■ Aux longueurs d'ondes  $\lambda = 1022.2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\lambda = 1122.5 \text{ cm}^{-1}$ , nous observons deux bandes assez intenses qui sont caractéristiques des groupements C-N=N et N-N=N du cycle du tétrazole [71].

■ A  $\lambda = 1226.6 \text{ cm}^{-1}$ , nous observons une bande de faible intensité qui est due à la vibration de déformation du groupement N-N du cycle du tétrazole [72].

■ La bande d'intensité moyenne correspondant à la longueur d'onde  $\lambda = 2923.9 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du groupement méthyle (aromatique- $\text{CH}_3$ ) qui absorbe fortement dans les régions comprises entre  $\lambda = 2930\text{-}2920 \text{ cm}^{-1}$  [73].

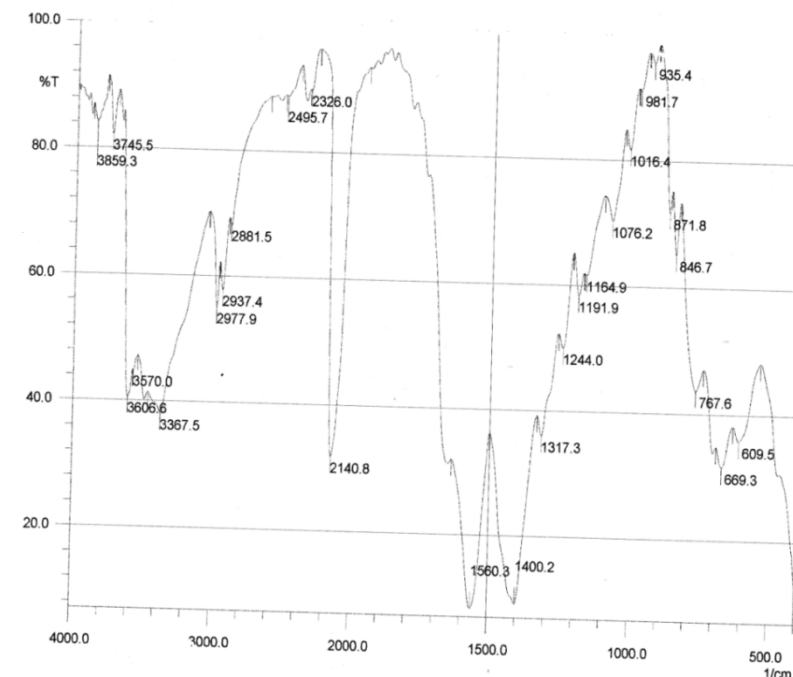
**Nous confirmons la présence du ligand 5-méthyle tétrazolate dans l'échantillon analysé.**



**FIGURE 3 : Spectre IR du produit N°1**

**Interprétation du spectre IR du produit N°2 (illustrée par la figure 4 ci-dessous):**

Les bandes caractéristiques du cycle du tétrazole qui sont comprises entre  $900$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  [70] sont absentes dans ce spectre, ceci implique que **cette structure n'est pas à base d'un ligand tétrazole.**



**FIGURE 4 : Spectre IR du produit N°2**

**Interprétation du spectre IR du produit N°3 (illustrée par la figure 5 ci-dessous):**

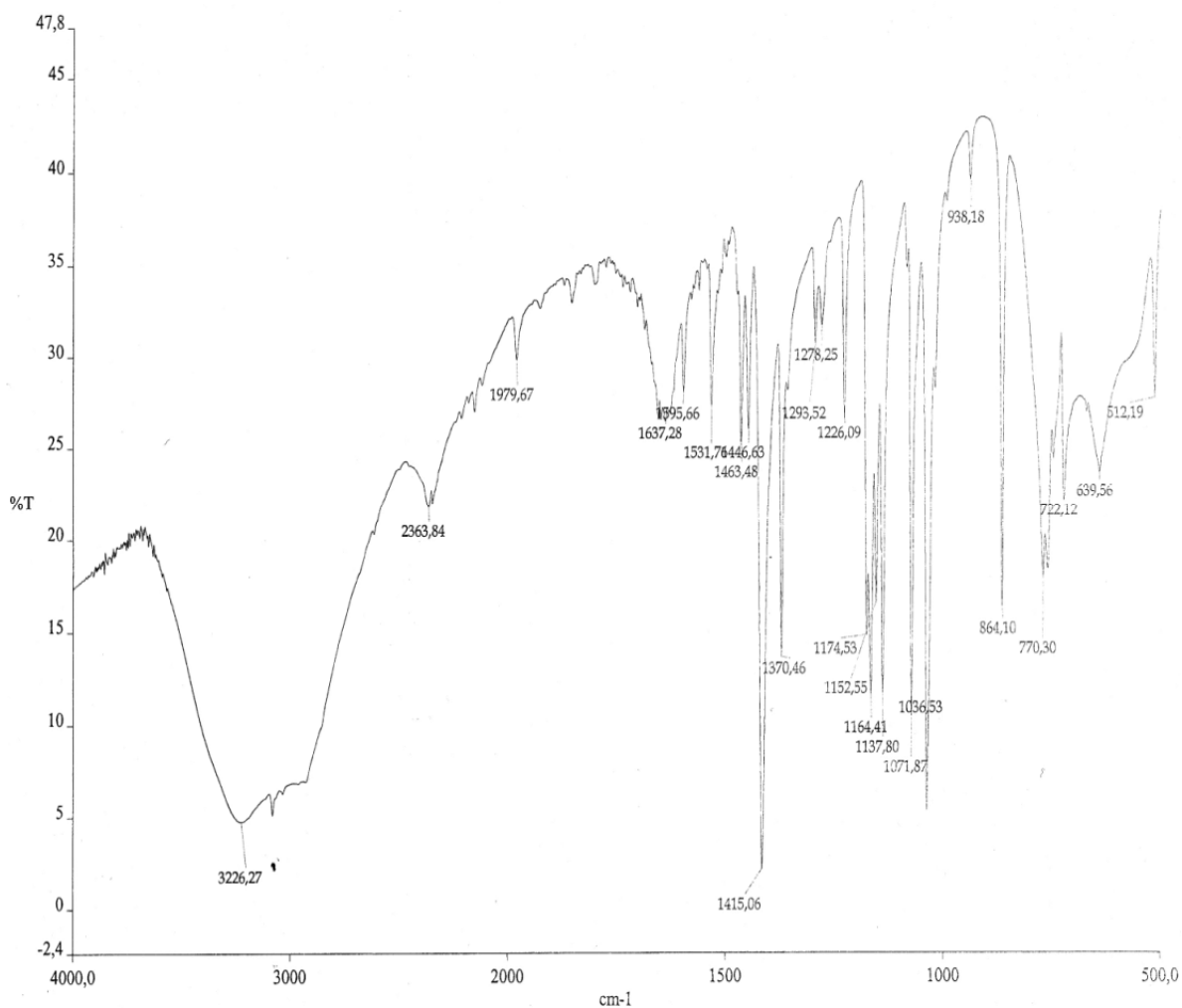
- A  $\lambda = 3226.27\text{cm}^{-1}$ , nous avons une bande large et intense qui confirme la présence d'eau dans notre échantillon [69].
- Les pics correspondants aux valeurs de longueurs d'ondes  $\lambda = 1036.53$  et  $1071.87\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des groupements C=N-N et N-N=N du cycle du tétrazole [71].
- A  $\lambda = 1226.09\text{ cm}^{-1}$ , nous observons une bande de faible intensité qui est due à la vibration de déformation du groupement N-N du cycle du tétrazole [72].
- Nous allons identifier le cycle de la pyrazine en comparant le spectre IR de la pyrazine [74] avec celui de notre échantillon.

**Tableau 4 : Tableau comparatif du spectre IR du cycle de la pyrazine avec celui du produit N°3**

Valeurs des longueurs d'ondes et intensités des bandes du spectre de la pyrazine [74]	Valeurs des longueurs d'ondes et intensités des bandes du spectre du produit N°3
$\lambda = 850\text{ cm}^{-1}$ moyenne	$\lambda = 864.10\text{ cm}^{-1}$ moyenne
$\lambda = 1140\text{ cm}^{-1}$ moyenne	$\lambda = 1137.80\text{ cm}^{-1}$ moyenne
$\lambda = 1170\text{ cm}^{-1}$ moyenne	$\lambda = 1164.41\text{ cm}^{-1}$ moyenne
$\lambda = 1300\text{ cm}^{-1}$ moyenne	$\lambda = 1370.46\text{ cm}^{-1}$ moyenne
$\lambda = 1400\text{ cm}^{-1}$ forte	$\lambda = 1415.06\text{ cm}^{-1}$ forte
$\lambda = 1520\text{ cm}^{-1}$ faible	$\lambda = 1531.76\text{ cm}^{-1}$ faible
$\lambda = 1580\text{ cm}^{-1}$ faible	$\lambda = 1595.66\text{ cm}^{-1}$ faible

Nous constatons que, les bandes des deux spectres sont de même intensité mais, sont légèrement déplacées quand aux valeurs des longueurs d'ondes, ceci est dû à la substitution du cycle de la pyrazine. En effet ; dans le spectre du produit N°3 elle est substituée à un tétrazole, dans le spectre de comparaison [74], elle est substituée à un méthyle.

**Nous confirmons donc la présence du cycle de la pyrazine et donc celle du ligand 5-pyrazinyle tétrazolate dans le produit N°3.**



**FIGURE 5 : Spectre IR du produit N°3**

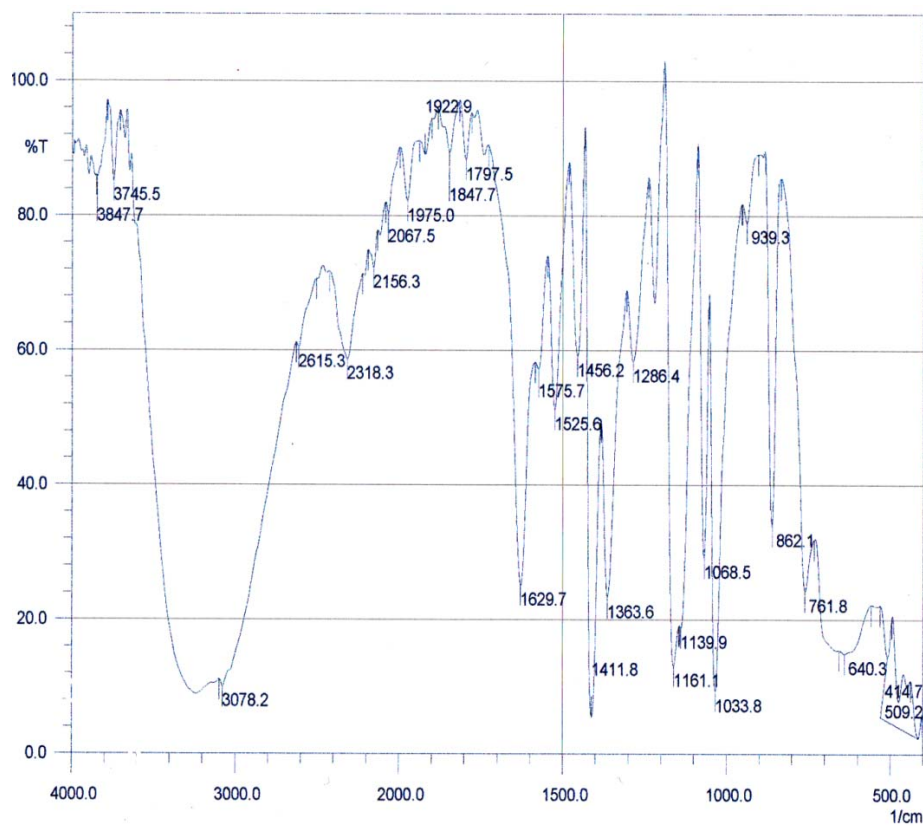
**Interprétation du spectre IR du produit N°4 (illustrée par la figure 6 ci-dessous):**

- A  $\lambda = 3078.2 \text{ cm}^{-1}$ , nous avons une bande large et intense révélant la présence d'eau dans notre échantillon [70].
- Les pics correspondants aux valeurs des longueurs d'ondes  $\lambda = 1033.8$  et  $1068.5 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des groupements C=N-N et N-N=N du cycle du tétrazole [71].
- A  $\lambda = 1286.4 \text{ cm}^{-1}$ , nous observons une bande de faible intensité qui est due à la vibration de déformation du groupement N-N du cycle du tétrazole [72].
- Pour l'identification du cycle de la pyrazine nous allons procéder de la même façon que pour le produit N°3.

**Tableau 5 : Tableau comparatif du spectre IR du cycle de la pyrazine avec celui du produit N°4**

Valeurs des longueurs d'ondes et intensités des bandes du spectre de la pyrazine [74]	Valeurs des longueurs d'ondes et intensités des bandes du spectre du produit N°4
$\lambda = 850 \text{ cm}^{-1}$ moyenne	$\lambda = 862.10 \text{ cm}^{-1}$ moyenne
$\lambda = 1140 \text{ cm}^{-1}$ moyenne	$\lambda = 1139.9 \text{ cm}^{-1}$ moyenne
$\lambda = 1170 \text{ cm}^{-1}$ moyenne	$\lambda = 1161.10 \text{ cm}^{-1}$ moyenne
$\lambda = 1300 \text{ cm}^{-1}$ moyenne	$\lambda = 1363.6 \text{ cm}^{-1}$ moyenne
$\lambda = 1400 \text{ cm}^{-1}$ forte	$\lambda = 1411.8 \text{ cm}^{-1}$ forte
$\lambda = 1520 \text{ cm}^{-1}$ faible	$\lambda = 1525.6 \text{ cm}^{-1}$ faible
$\lambda = 1580 \text{ cm}^{-1}$ faible	$\lambda = 1575.7 \text{ cm}^{-1}$ faible

Comme pour le produit N°3, nous confirmons la présence du cycle de la pyrazine, ainsi que celle du ligand 5- pyrazinyle tétrazolote dans le produit N°4.



**FIGURE 6 : Spectre IR du produit N°4**

### **III-2-b Les paramètres de maille des cristaux obtenus :**

#### **► Produit N°1 :**

$a = 9.4138 (2) \text{ \AA}$ ;  $b = 9.7342 (4) \text{ \AA}$ ;  $c = 9.7502 (2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 109.9524^\circ(2)$ ;  $\beta = 108.8313^\circ (3)$ ;  
 $\gamma = 108,8169^\circ (2)$ .

#### **► Produit N°2 :**

$a = 6.0690 (2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.3940 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.0230 (3) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ (0)$ ;  $V = 856.49 \text{ \AA}^3$ .

#### **► Produit N°3 :**

$a = 6.0417 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.4946 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.8305 (3) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ (0)$ ,  $\beta = 105.445^\circ (3)$ ;  
 $V = 856.49 \text{ \AA}^3$ .

#### **► Produit N°4 :**

$a = 5.9354 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.7151 (2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.8966 (2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ (0)$ ,  $\beta = 104.756^\circ (3)$ ;  
 $V = 732.69 \text{ \AA}^3$ .

*CHAPITRE II*  
*ETUDE PAR DIFFRACTION*  
*DES RAYONS X DES*  
*STRUCTURES ORIGINALES*  
*OBTENUES*



## **CHAPITRE II**

### **ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES STRUCTURES ORIGINALES OBTENUES**

#### **I - Introduction :**

Dans ce chapitre, nous allons faire l'étude structurale par diffraction des rayons X de trois composés hybrides, il s'agit :

► De deux complexes: le diaquabis[5-(pyrazine-2yl- $\kappa$ N<sup>1</sup>)-1H-tétrazolato- $\kappa$ N<sup>1</sup>] manganèse (II) [75] et le diaquabis [5-(pyrazine-2yl- $\kappa$ N<sup>1</sup>)- 1H-tétrazolato- $\kappa$ N<sup>1</sup>]fer (II),

► Du polymère : poly [aqua-oxalato nickel (II)].

En fait, ce sont les produits respectifs 4, 3 et 2 des synthèses effectuées en référence au chapitre I de la partie expérimentale.

Nous avons subdivisé notre étude structurale en deux parties, la première est commune aux trois composés, c'est une description de l'appareillage utilisé et du montage des cristaux ; la deuxième consiste en l'analyse et la description de chacune des structures.

#### **II – Le diffractomètre KAPPA CCD Bruker\Nonius :**

L'analyse et l'enregistrement de nos trois structures ont été effectués sur le diffractomètre KAPPA CCD (NONIUS). C'est un appareil utilisé pour la détermination précise des paramètres de maille et l'analyse des composés monocristallins, il est constitué d'un goniomètre **KAPPA**, d'une source classique de rayons X (anode au molybdène) et d'un détecteur CCD bidimensionnel [76].

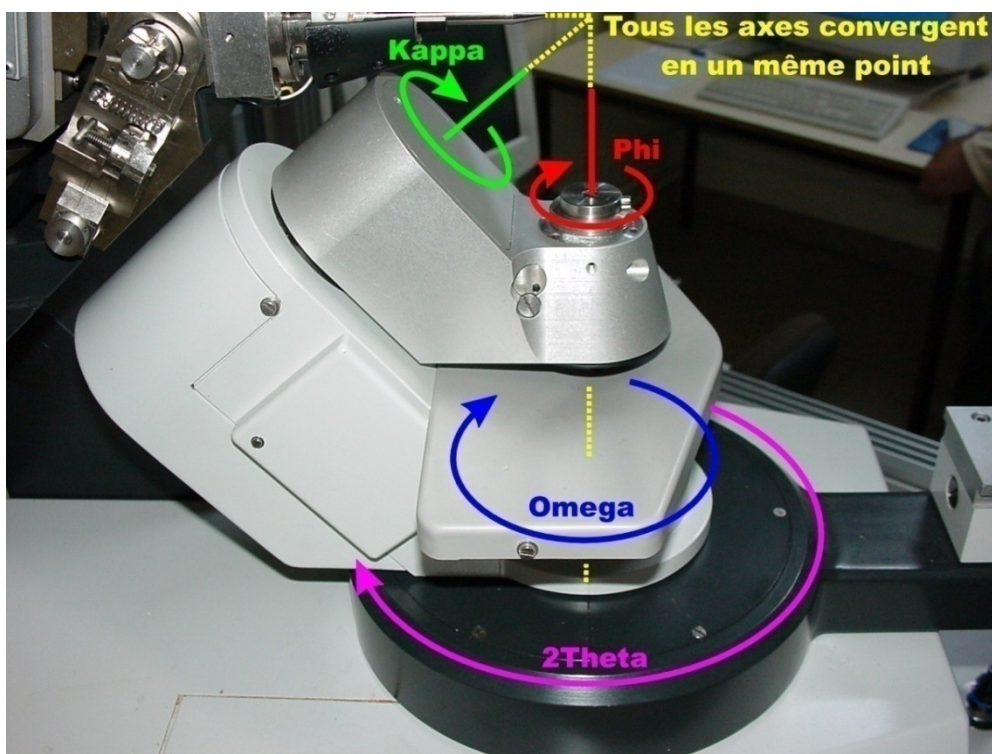


**FIGURE1: Diffractomètre KAPPA CCD**

Cet appareil est équipé d'un système à basse température : le CRYOSTREAM COOLER OXFORD 600 (100 à 373°K) et d'un système haute température GAS BLOWER GSB 1300 permettant de travailler à des températures allant jusqu'à 1200°K [77].

## II - 1 Le Goniomètre :

Le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation,  $\varphi$ ,  $\omega$  et  $\kappa$ . Ainsi, il est possible de lui donner n'importe quelle orientation, grâce à la combinaison des rotations autour de ces axes. Nous pouvons aussi faire intervenir le paramètre de translation  $D_x$  du détecteur et ce, pour améliorer la résolution structurale [76]. La figure 2 suivante illustre les positions respectives de ces derniers :



**FIGURE2 : Les axes de rotation du goniomètre du KAPPA CCD**

Les principales caractéristiques du goniomètre sont reportées dans le tableau1 suivant :

**Tableau1 : Les caractéristiques du goniomètre [76]**

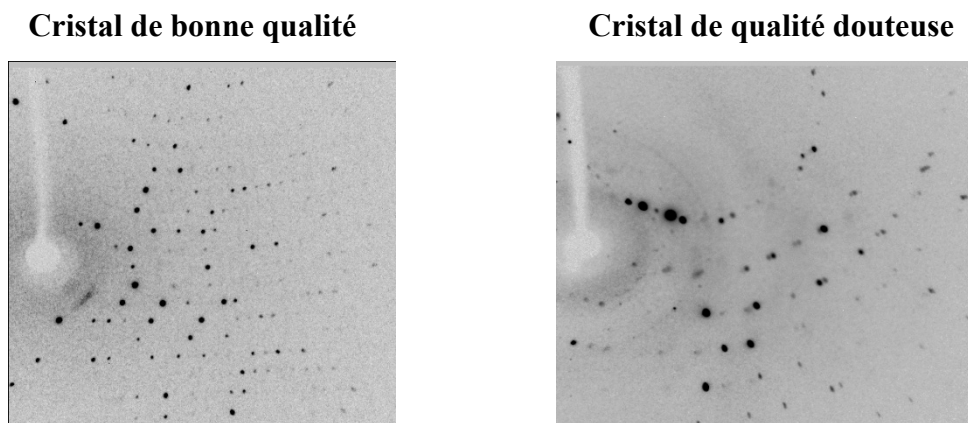
Angles	Balayage	Vitesse	Résolution
Phi	± 180°	0.0012-3000°/min	± 0.0015°
Kappa	± 175°	0.009-2000°/min	± 0.0010°
Oméga	± 210°	0.009-2000°/min	± 0.0010°
Thêta	-10° à +66°	0.009-2000°/min	± 0.0010°
$D_x$	25 - 170 mm	2000 mm/min	±0.5mm

## **II - 2 La source des rayons X :**

Un tube de rayons X équipé d'une anticathode d'argent, de molybdène ou de cuivre ; génère un faisceau de rayons X qui est monochromaté au moyen d'une lame de graphite puis collimaté. Le faisceau a une section de l'ordre du  $\text{mm}^2$ , qui est un facteur limitant de la taille des échantillons étudiés, car le cristal doit être intégralement insolé par les rayons X [76].

## **II - 3 Le détecteur CCD bidimensionnel :**

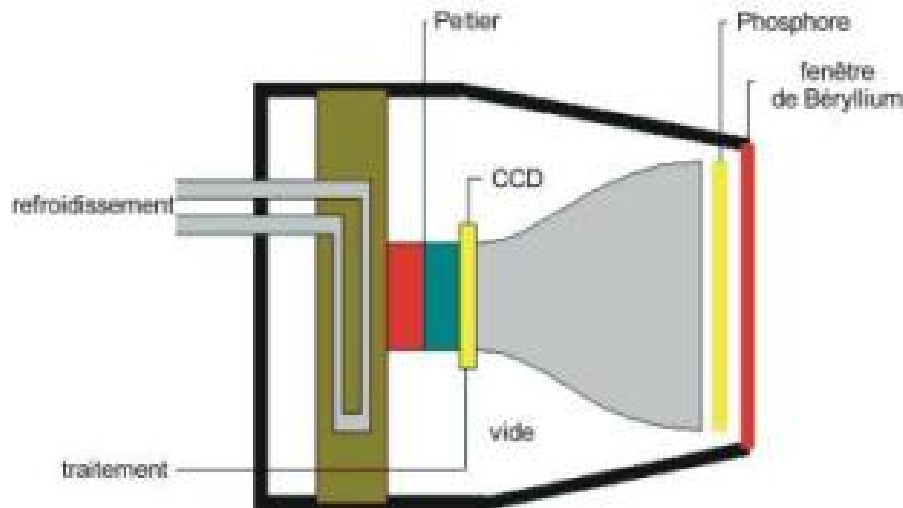
Les détecteurs ponctuels ont peu à peu laissé la place aux détecteurs bidimensionnels (CCD) qui permettent d'enregistrer des portions entières de l'espace réciproque, de visualiser les images de diffraction et donc de juger de la qualité du cristal. La figure 3 suivante représente les clichés de diffraction de deux cristaux [76] :



**FIGURE 3 : Cliché de diffraction d'un diffractomètre KAPPA CCD**

Cette nouvelle génération de détecteurs dont fait partie le compteur CCD (abréviation de charges coupled device ou encore dispositif à charges couplées), relèguent les instruments à chambre photographique (précession et weissenberg), jusqu'alors indispensables à la compréhension de réseaux de diffraction complexes; au rang de pièces de musées.

Notons que sur le diffractomètre, le détecteur CCD est motorisé, ainsi ; il est possible de le rapprocher ou de l'éloigner du cristal en fonction notamment de la résolution souhaitée ( $25\text{mm} < D_x < 165\text{mm}$ ). La figure 4 représente la coupe d'une caméra à capteur CCD [77].



**FIGURE 4 : Coupe schématique d'une caméra à capteur CCD [77]**

**Les avantages du détecteur CCD sont [78]:**

- ▶ L'enregistrement simultané de plusieurs réflexions.
- ▶ La rapidité de l'enregistrement.
- ▶ Le temps de mesure est indépendant de la taille de la structure (polymère).
- ▶ L'examen des échantillons est rapide.
- ▶ La possibilité d'enregistrer sans études préliminaires.
- ▶ L'enregistrement complet des figures de diffraction (et pas seulement les réflexions de Bragg).
- ▶ La réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de maille.
- ▶ La tolérance vis-à-vis des cristaux de mauvaise qualité.
- ▶ La visualisation du réseau réciproque d'où la possibilité de détection des défauts cristallins (Macles, cristaux multiples).

### **III – La sélection et le montage des monocristaux :**

Le choix du monocristal et son montage sur le goniomètre sont des opérations très délicates qui requièrent beaucoup de patience, de ténacité et surtout de doigté.

Pour ce faire, voici résumées ci-après, les étapes que nous avons suivies :

► Les cristaux sont tout d'abord observés au microscope sous lumière polarisée.

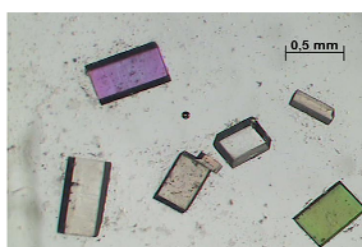


Le choix du cristal résulte d'un compromis entre la nécessité d'obtenir un phénomène de diffraction assez intense et celle d'atténuer au maximum les effets de l'absorption.

S'il présente des imperfections sur une de ses faces après l'enregistrement des paramètres, on devra indexer les faces et faire une correction d'absorption.

► Avec d'infimes précautions, car les cristaux sont très fragiles, en utilisant souvent de l'huile de paraffine (nujol); on isolera ceux susceptibles d'être retenus pour le montage.

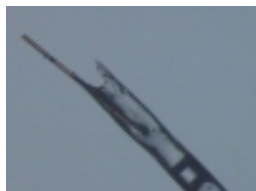
Pour réduire les effets d'absorption et éviter les chevauchements (macles), nos cristaux doivent avoir une taille de l'ordre de 0.2 à 0.5 mm et une forme assez régulière. L'image suivante est un exemple de cristaux sélectionnés pour la diffraction :



Le cristal du complexe à base de Fer, avait une forme cubique, un bon cliché de diffraction; celui de la structure à base de manganèse avait une forme irrégulière, on a dû le tailler (pour aplanir les faces) et le couper (pour normaliser les dimensions), tandis que celui du polymère à base de nickel, il avait une forme cubique.

► Le cristal retenu paraissant bon, nous passons à l'étape du montage qui n'est pas des moindres car, elle nécessite un grand doigté et beaucoup de patience.

Le cristal est collé au moyen d'une colle liquide ou de la graisse, de préférence sur un capillaire, lui-même fixé sur un support ou tige de montage, le tout ne doit pas dépasser 30 mm et ce afin de porter idéalement le cristal au centre du goniomètre.



L'ensemble est maintenu à l'aide de pâte à modeler et mis à l'abri de la poussière, il sera monté sur une tête goniométrique, schématisée ci-après, dont le but est d'aligner le cristal avec le centre du diffractomètre.



Les images suivantes sont celles des cristaux de nos deux complexes montés sur le capillaire :



**Cristal du complexe à base de Manganèse**



**Cristal du complexe à base de Fer**

**IV – Etude structurale par diffraction des rayons X des complexes :**  
**Diaquabis [5-(pyrazine-2yl-κN<sup>1</sup>)-1H-tétrazolato-κN<sup>1</sup>] manganèse II et**  
**Diaquabis [5-(pyrazine-2yl-κN<sup>1</sup>)- 1H-tétrazolato-κN<sup>1</sup>] Fer II**

Les complexes  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  sont isomorphes car, ils présentent à la fois des analogies dans leurs formes cristallines (ils sont iso structuraux) et dans leur constitution chimique (possèdent le même ligand).

Ils sont monométalliques et cristallisent dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace  $P_{21}/n$ . Le métal étant sur le centre de symétrie.

**IV-1 Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement des deux complexes:**

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement des deux structures sont consignées dans le tableau 2 comparatif suivant :

**Tableau 2: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des complexes**  
 **$[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$**

<b>COMPLEXE A BASE DE FER</b>	<b>COMPLEXE A BASE DE MANGANESE</b>
<b>DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES</b>	
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Fe}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Mn}$
Système monoclinique	Système monoclinique
Groupe d'espace $P_{21}/n$	Groupe d'espace $P_{21}/n$
$a = 6.0417 (3) \text{ \AA}$	$a = 5.9354 (3) \text{ \AA}$
$b = 11.4946 (2) \text{ \AA}$	$b = 11.7151 (4) \text{ \AA}$
$c = 10.8305 (3) \text{ \AA}$	$c = 10.8966 (3) \text{ \AA}$
$\alpha = \gamma = 90^\circ (0) ; \beta = 105.445^\circ(2)$	$\alpha = \gamma = 90^\circ (0) ; \beta = 104.756^\circ(2)$
$V = 724.98 (1) \text{ \AA}^3$	$V = 732.69 \text{ \AA}^3 (2)$
$Z = 4$	$Z = 4$
$D_x = 1.77 \text{ gcm}^{-1}$	$D_x = 1.78 \text{ gcm}^{-1}$
$M_r = 193.1$	$M_r = 196.6$
$\mu = 1.079 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0.941 \text{ mm}^{-1}$
$F_{(000)} = 391.8$	$F_{(000)} = 405.8$
Paramètres de maille à partir de 2327 réflexions	Paramètres de maille à partir de 2339 réflexions

<b>CONDITIONS D'ENREGISTREMENT</b>	
Diffractomètre KAPPA CCD NONIUS Détecteur bidimensionnel CCD Monochromateur en graphite Mode de balayage $\omega$ scan Radiation $K\alpha$ du molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )	
Réflexions totales 2327	Réflexions totales 2339
Réflexions mesurées 2216	Réflexions mesurées 2230
Réflexions uniques 2216	Réflexions uniques 2230
Réflexions avec $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 1888	Réflexions avec $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 2088
$0 < h < 8$	$0 < h < 8$
$0 < k < 16$	$0 < k < 16$
$-15 < l < 14$	$-15 < l < 14$
$2.6^\circ < \theta < 30.5^\circ$	$2.6^\circ < \theta < 30.5^\circ$

#### **IV – 2 Résolution et affinement des structures :**

La localisation des atomes et l'affinement des structures ont été effectués via les programmes respectifs SIR92 [79] et SHELXL97 [80], disponibles dans l'interface WINGX [81].

Le programme SIR92, permet la résolution de la structure par les méthodes directes, il propose une interprétation du motif en affectant les atomes aux pics et permet de récupérer les résultats au format **SHELX (.ins)**.

Dans le programme SHELXL, l'affinement est conduit sur les  $F^2$ ; nous attribuons deux raisons à ce fait, la première est une meilleure évaluation des réflexions faibles puisqu'il n'y a pas à extraire la racine carrée de l'intensité, ce qui évite de mal estimer la valeur du facteur de structure, sachant que :

$$I = S M L | F |^2$$

Où : s est le facteur d'échelle, M la multiplicité, L le facteur de Lorentz-polarisation et F le facteur de structure.

La seconde est que nous résolvons le problème de phase qui se pose dans le calcul du facteur de structure, sachant que :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp[ i2\pi( hx_j + ky_j + lz_j ) ]$$

C'est en mettant l'expression de  $F_{hkl}$  au carré que son calcul devient possible car  $i^2 = -1$ .



A la fin de l'affinement nous devons estimer la validité du modèle de la structure et ce, à l'aide de différents facteurs d'accord R qui, doivent converger vers un minimum.

Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

► Le facteur pondéré basé sur les  $F^2$  :  $wR$  (ou  $wR_2$  dans SHELXL), qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les  $F^2$  :

$$wR = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2}$$

Avec  $w = 1 / [\sigma(F^2) + (0.0635P)^2 + 0.0605 P]$  où  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ .

*o* : observé ; *c* : calculé.

► Le deuxième facteur non pondéré, est basé sur les  $F$  :  $R$  (ou  $R_1$  dans SHELXL) :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

► Le dernier facteur est connu sous le nom de « Goodness of fit » GooF, Gof, ou  $S$  :

$$S = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_p)} \right]^{1/2}$$

Dans cette équation,  $N_R$  est le nombre de réflexions indépendantes et  $N_p$  le nombre de paramètres affinés (nombre de variables) [82].

L'affinement des structures de nos complexes, a conduit aux facteurs d'accord :  $R$ ,  $wR$  et GOOF, dont les valeurs sont données dans le tableau 3 ci-dessous.

Tous les facteurs d'agitation thermiques sont définis anisotropes pour les atomes autres que les hydrogènes. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier différence et tous leurs paramètres ont été fixés.

**Tableau 3: Affinement des structures des complexes**

COMPLEXE A BASE DE FER	COMPLEXE A BASE DE MANGANESE
$R_{\text{obs}} = 0.042$	$R_{\text{obs}} = 0.042$
$wR_{2\text{-obs}} = 0.074$	$wR_{2\text{-obs}} = 0.106$
GooF = 1.193	GooF = 1.160
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.387 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.501 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.283 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.328 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
115 Paramètres	115 Paramètres
2216 Réflections	2230 Réflections

Les coordonnées des positions atomiques et les valeurs des facteurs d'agitation thermiques pour les complexes  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  sont consignés dans les tableaux respectifs 4 et 5 suivants :

**Tableau 4 : Positions des atomes autres que les hydrogènes et facteurs d'agitation thermiques isotropes (avec  $U_{(\text{eq})}$  défini comme  $1/3$  du tenseur  $U_{ij}$ )**

Atomes	x	y	z	$U_{(\text{eq})} [\text{\AA}^2]$
<b>Mn<sub>1</sub></b>	1/2	1/2	1/2	0.0369(2)
<b>O<sub>1w</sub></b>	0.6043(4)	0.54356(4)	0.3314(2)	0.0594(2)
<b>N<sub>1</sub></b>	0.2029(3)	0.40398(2)	0.37927(3)	0.0397(4)
<b>N<sub>2</sub></b>	-0.0133(4)	0.4175(2)	0.3085(2)	0.0514(2)
<b>N<sub>3</sub></b>	-0.0916(4)	0.3198(2)	0.2540(2)	0.0538(3)
<b>N<sub>4</sub></b>	0.0729(3)	0.24109(3)	0.2881(2)	0.0437(3)
<b>N<sub>5</sub></b>	0.6376(3)	0.31516(2)	0.49527(3)	0.0357(3)
<b>N<sub>6</sub></b>	0.7358(4)	0.0845(2)	0.4699(3)	0.0600(4)
<b>C<sub>1</sub></b>	0.8442(4)	0.2699(2)	0.5517(2)	0.0429(4)
<b>C<sub>2</sub></b>	0.8924(5)	0.1550(2)	0.5389(3)	0.0512(2)
<b>C<sub>3</sub></b>	0.5299(5)	0.1291(2)	0.4142(3)	0.0496(2)
<b>C<sub>4</sub></b>	0.4784(4)	0.24394(4)	0.4261(2)	0.0342(3)
<b>C<sub>5</sub></b>	0.2530(4)	0.29396(3)	0.3644(2)	0.0356(2)

**Tableau 5 : Positions des atomes autres que les hydrogènes et facteurs d'agitation thermiques isotropes  
(avec  $U_{(eq)}$  défini comme  $1/3$  du tenseur  $U_{ij}$ )**

Atomes	x	Y	z	$U_{(eq)}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Fe <sub>1</sub>	1/2	0	1/2	0.0255(2)
O <sub>1w</sub>	0.4108(3)	-0.03798(2)	0.66753(3)	0.0407(3)
N <sub>1</sub>	0.7949(3)	0.09443(3)	0.6152(2)	0.0287(3)
N <sub>2</sub>	1.0136(4)	0.07902(3)	0.6844(2)	0.0347(2)
N <sub>3</sub>	1.0921(4)	0.1771(2)	0.7417(2)	0.0374(4)
N <sub>4</sub>	0.9276(4)	0.25899(4)	0.7110(2)	0.0332(4)
N <sub>5</sub>	0.3663(3)	0.18158(2)	0.50383(4)	0.0265(3)
N <sub>6</sub>	0.2631(4)	0.4156(2)	0.5307(3)	0.0476(2)
C <sub>1</sub>	0.1594(4)	0.2258(2)	0.4478(3)	0.0322(2)
C <sub>2</sub>	0.1091(3)	0.3418(3)	0.4612(3)	0.0403(3)
C <sub>3</sub>	0.4696(2)	0.3715(2)	0.5865(3)	0.0395(3)
C <sub>4</sub>	0.5231(4)	0.2554(2)	0.5737(2)	0.0264(2)
C <sub>5</sub>	0.7478(4)	0.20541(3)	0.6335(2)	0.0260(4)

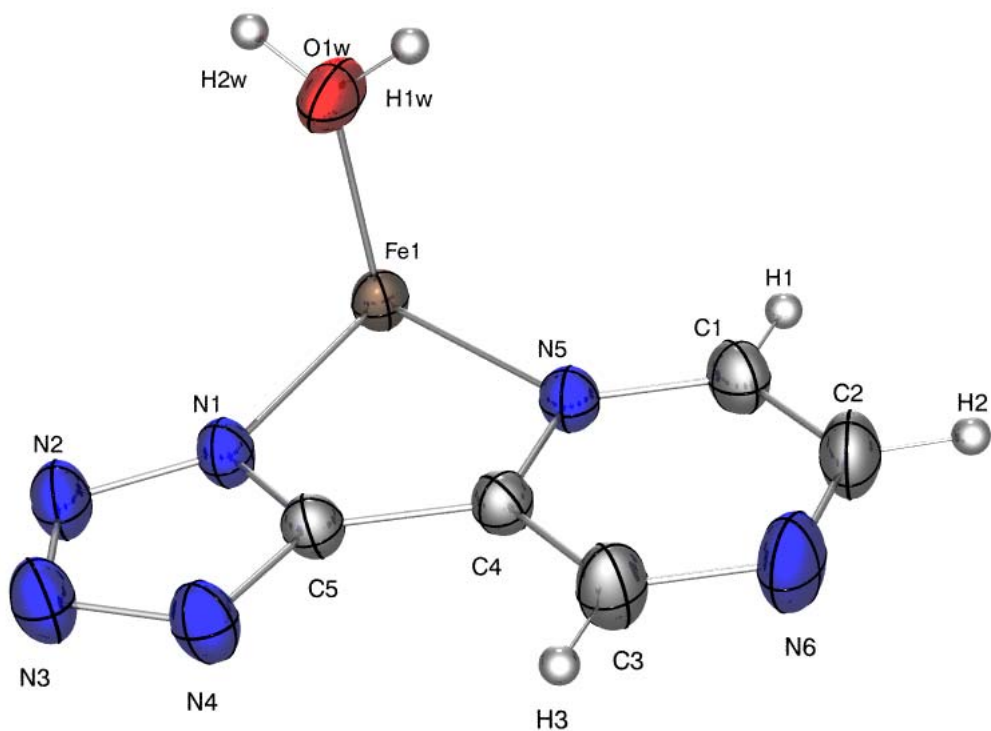
#### **IV – 3 Description des structures :**

Les complexes  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  sont monométalliques, avec un degré d'oxydation du métal égal à deux. Aussi ; ils cristallisent dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace  $P_{21/n}$ , le métal étant sur le centre de symétrie (Mn ou Fe).

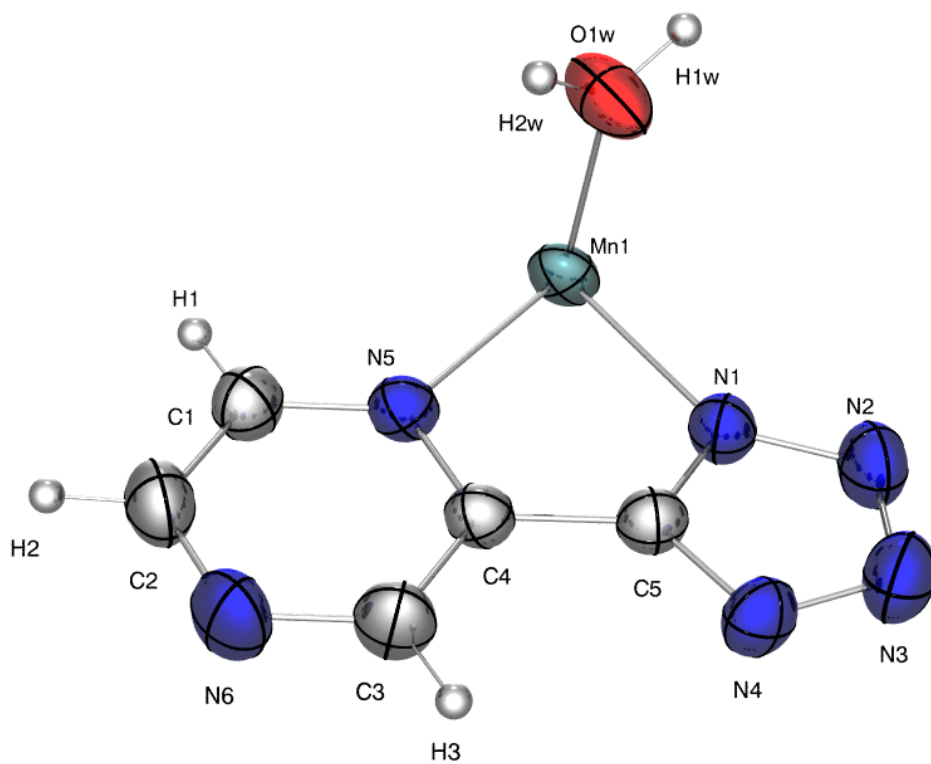
#### **► L'unité asymétrique:**

L'unité asymétrique de la structure des deux complexes est constituée d'un ligand, le (5-(pyrazine-2-yle)-1H-tétrazolate) et d'une molécule d'eau, tous deux liés à un atome métallique M (Fe ou Mn). Ce dernier se trouvant sur une position spéciale : c'est un centre d'inversion, nous dirons plutôt que le ligand et la molécule d'eau sont liés à une moitié de métal.

Les figures 5 et 6 suivantes, sont les ORTEP [83] décrivant les unités asymétriques des deux complexes, où les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés à 50% de probabilité :



**FIGURE 5 : Ortep [85] décrivant l'unité asymétrique du complexe**  
**[Fe(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**



**FIGURE 6 : Ortep [85] décrivant l'unité asymétrique du complexe**  
**[Mn(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

Pour alléger l'écriture du paragraphe suivant, nous utiliserons les abréviations suivantes :

M : le métal,

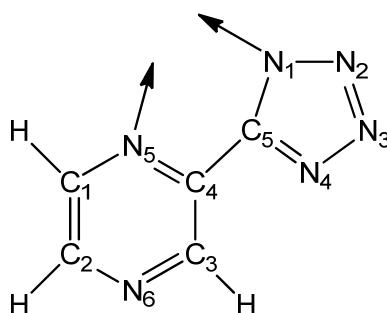
PZ : le radical pyrazinyle,

TTZ : le tétrazole,

PZTTZ : le ligand : (5-(pyrazine-2-yle)-1H-tétrazolote),

[M(PZTTZ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] : le complexe.

Le ligand en question est un composé hétérocyclique ; il s'agit du (5-(pyrazine-2-yle)-1H-tétrazolote) :



Pour tenter de comprendre et ainsi définir son mode de liaison et son hapticité vis-à-vis du métal, nous allons regarder de plus près les modifications survenues dans les deux cycles qui le forment. Ainsi, nous avons mesuré les distances et les angles du cycle PZ lié (voir tableau 6) et, les avons comparés à un cycle PZ non liée [84] :

**Tableau 6 : Comparaison des valeurs des distances et des angles des cycles de pyrazine liée et non liée**

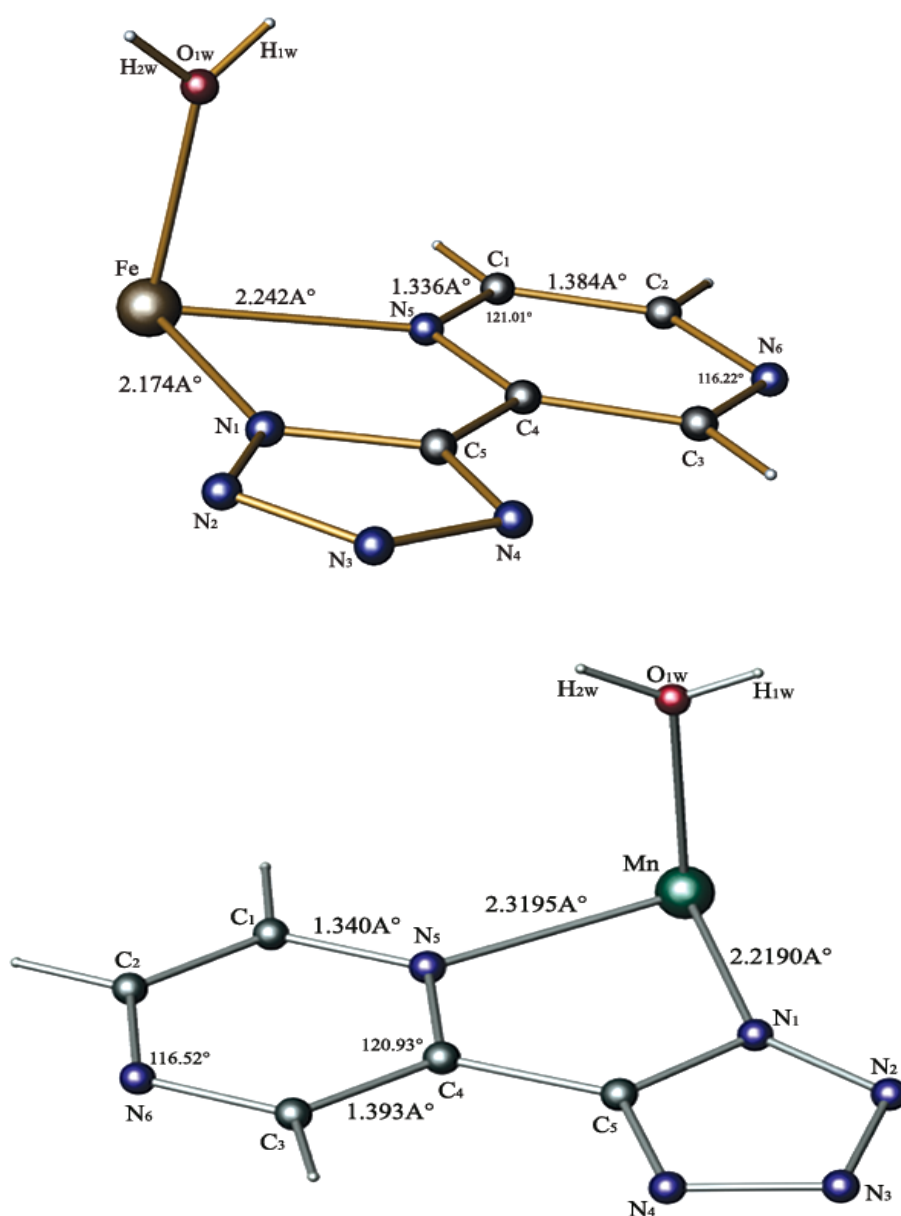
Cycle de la Pyrazine	Distances interatomiques (Å)	Angles(°)
	$C = N = 1.339$ [86] $C - C = 1.393$	$C = N - C = 116.3$ $N - C = C = 121.8$ [84]
	$C = N = 1.336$ $C - C = 1.384$	$C = N - C = 116.22$ $N - C = C = 121.01$ (composé étudié)

Nous voyons clairement que, les distances et les angles des deux cycles PZ liée et non liée, sont identiques au centième près, ce qui laisse croire que le cycle PZ n'a pas réagi en soi, il s'est simplement chélaté au métal en lui prenant un électron.

Quand au cycle TTZ, il s'est lié au métal par le biais de l'azote porteur de l'hydrogène N<sub>1</sub>, pour les deux complexes, et ce en lui donnant un électron.

En nous référant à la partie théorique chapitre II, sous chapitre (V-2), nous concluons que c'est un **mode de coordination de type I**.

Nous avons mesuré les distances qui séparent le métal des atomes d'azote qui le chélatent, N<sub>1</sub> et N<sub>5</sub>, des deux cycles respectifs TTZ et PZ et avons constaté une différence dans les valeurs : Fe-N1 = 2.174 Å, Fe-N5 = 2.242 Å et Mn-N1 = 2.2190 Å, Mn-N5 = 2.3195 Å (voir figure7).



**FIGURE 7 : Mode de liaison et dihapacité du ligand des deux structures avec le métal**

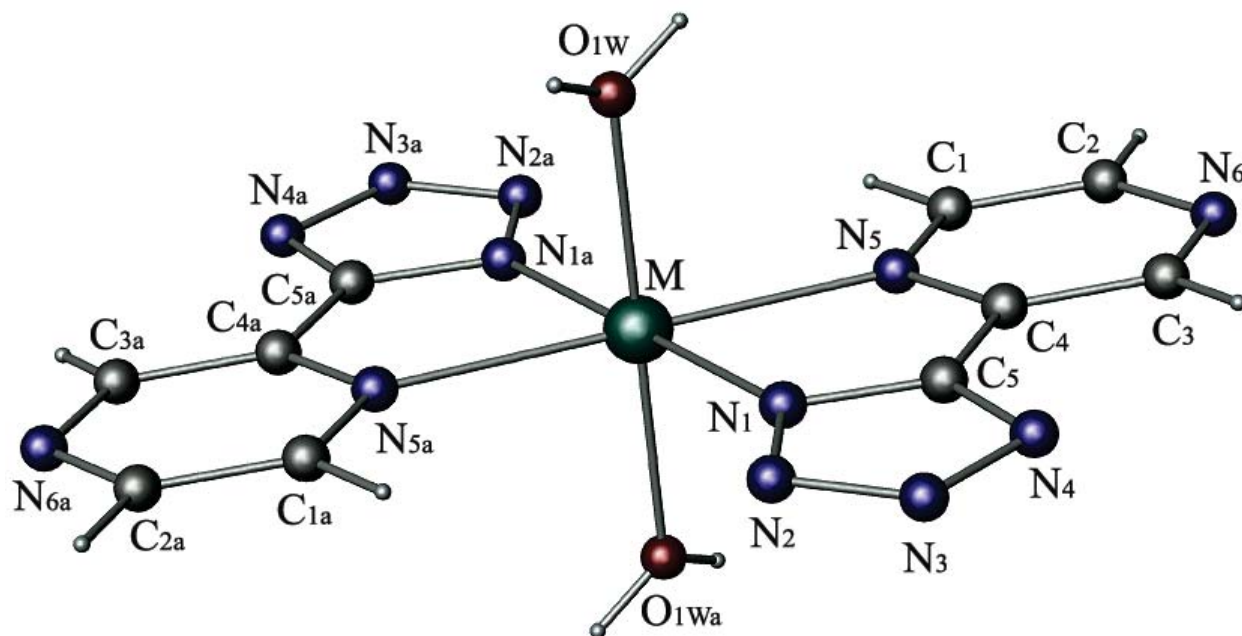
D'un point de vue physique, il est tout à fait normal que le cycle PZ, soit plus éloigné du métal, vu qu'il renferme six atomes et qu'il est donc plus volumineux que le cycle TTZ, néanmoins les valeurs restent comparables pour les deux complexes, ce qui suggère que le mode de liaison est identique et confirme que la réaction des deux cycles a mis en jeu un électron.

Puisque que l'azote du cycle TTZ s'est déprotoné en se liant au métal, aussi ; en nous référant au chapitre II de la partie théorique, sous chapitre V-1, nous concluons que nous sommes en présence d'un ligand PZTTZ radicalaire X et que **son hapticité (le nombre d'atomes liés au métal) est de deux ; il est donc dit dihapto** [35].

Aussi ; nous remarquons dans la figure 7 ci-dessus, que les azotes N<sub>1</sub> et N<sub>5</sub> des deux cycles respectifs TTZ et PZ du ligand, chélatent le métal en générant **un cycle à cinq atomes** qui va stabiliser l'environnement du métal.

#### ► Autres aspects des structures:

Le métal est situé sur un centre d'inversion ; il est coordonné à deux ligands PZTTZ en position trans, l'un par rapport à l'autre et, à deux molécules d'eau en position axiale ; comme illustré dans la figure 8 suivante :



**FIGURE 8 : Représentation du monomère [M(PZTTZ)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

**(M = Mn ou Fe et a : -x-y-z)**

Les deux atomes d'azote des deux cycles respectifs PZ et TTZ qui chélatent le métal en N<sub>5</sub> et N<sub>1</sub>, construisent avec leurs symétriques un plan équatorial autour du métal.

Les deux molécules d'eau en position axiale, sont perpendiculaires au plan équatorial et confèrent au métal une géométrie octaédrique.

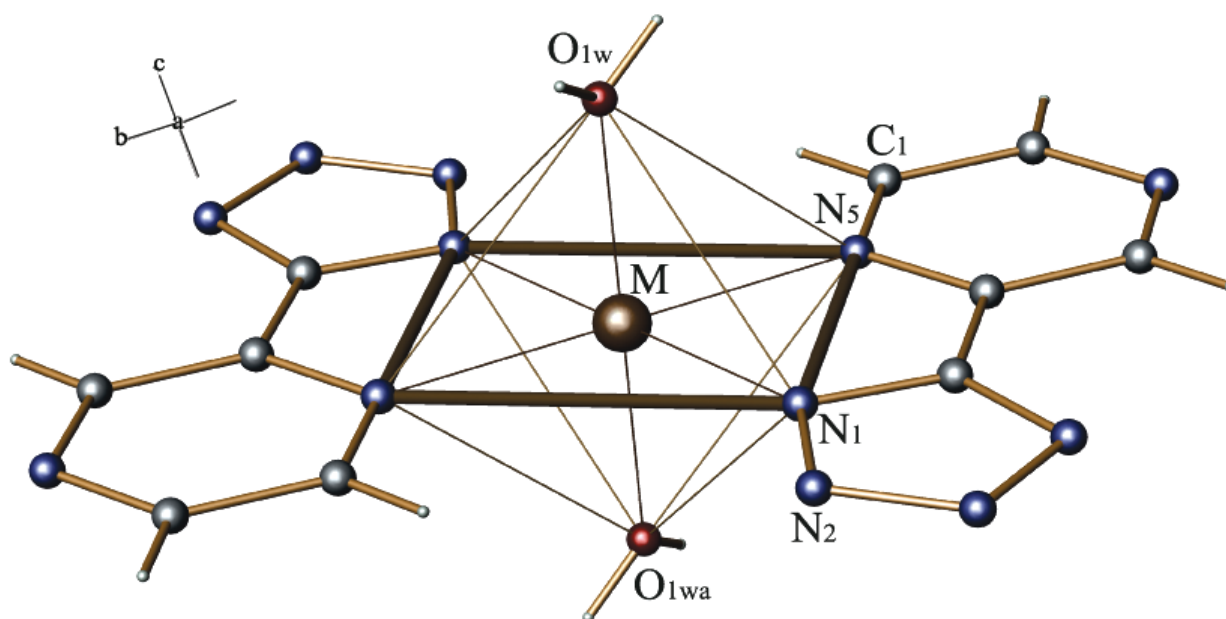
Les angles de torsion formés par : l'oxygène de la molécule d'eau, le métal et le cycle PZ ou TTZ ont les valeurs suivantes:

■  $O_{1wa}-Fe-N_5-C_1 = -86.5^\circ$  ;  $O_{1wa}-Mn-N_5-C_1 = -86.8^\circ$  pour le cycle PZ.

■  $O_{1w}-Fe-N_1-N_2 = 85.9^\circ$  ;  $O_{1w}-Mn-N_1-N_2 = -84.7^\circ$  pour le cycle TTZ.

Cette différence dans les valeurs des angles de torsion ( $0.6^\circ$  pour le fer et  $2.1^\circ$  pour le manganèse), se traduit par une légère inclinaison du plan équatorial formé par les cycles PZ et TTZ et leurs symétriques ; ce qui suggère que le cycle PZ est légèrement surélevé par rapport à celui du TTZ. Nous pouvons ainsi dire que, l'octaèdre formé par les deux molécules d'eau et le plan équatorial est légèrement déformé et donc irrégulier.

La figure 9 suivante met en évidence le plan équatorial, ainsi que l'octaèdre formés par le ligand PZTTZ et le métal (Mn ou Fe).

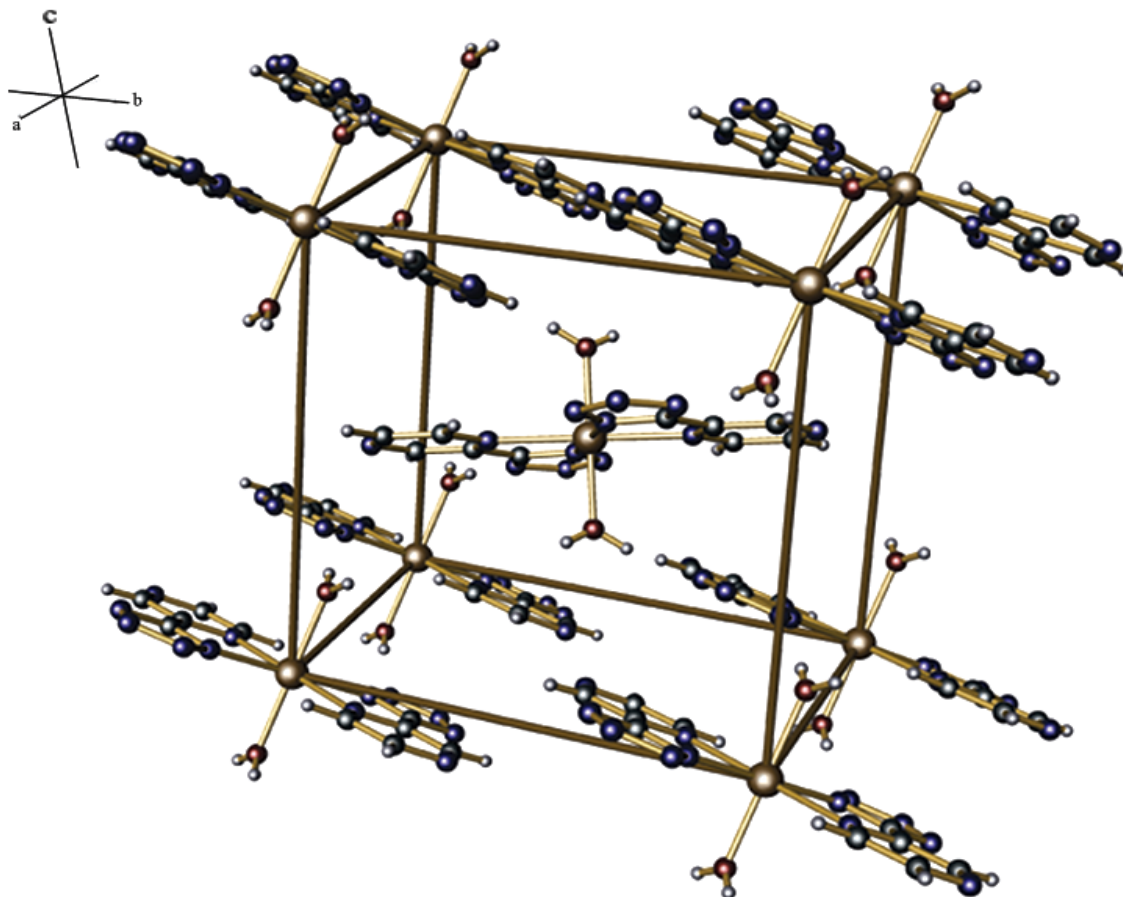


**FIGURE 9 : Plan équatorial et octaèdre formés par le ligand PZTTZ et le métal**

**(Mn ou Fe)**



Dans la figure 10 ci-dessous, nous notons que dans la maille chaque sommet, est occupé par un atome métallique (fer ou manganèse), qui génère un autre atome en position  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$  (centre) par le biais des éléments de symétrie (axe  $2_1$  et plan de glissement de type n).



**FIGURE 10 : Positions des molécules des complexes dans la maille**

**► Enchaînement et empilement des molécules dans les structures des complexes**

**[M(PZTTZ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] : Les liaisons hydrogène**

Les liaisons hydrogène n'ont pas été abordé dans la partie théorique; pour lever toute ambiguïté, chaque résultat sera précédé de définitions adaptées.

Nous définissons la liaison hydrogène comme étant une interaction entre deux atomes électronégatifs appelés donneur (D) et accepteur (A).

Il existe trois types de liaisons hydrogènes : les liaisons fortes, modérées et faibles.

Les trois variables qui les différencient sont :

- La distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H de type  $\sigma$  ;
- La longueur de l'interaction H...A ;
- L'angle D-H...A.

Lorsque D et A sont identiques, les liaisons hydrogènes sont homonucléaires; dans le cas contraire, elles sont dites hétéronucléaires [85].

Le tableau 7 suivant, nous donne les valeurs des longueurs et des angles pour chaque type de liaison :

**Tableau 7 : Propriétés des liaisons hydrogène [86]**

	<b>Liaisons fortes</b>	<b>Liaisons modérées</b>	<b>Liaisons faibles</b>
<b>Type d'interaction D-H...A</b>	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
<b>Distances</b>	D-H ~ H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
<b>H...A (Å)</b>	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
<b>D...A (Å)</b>	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
<b>D-H...A (°)</b>	175-180	130-180	90-150
<b>Energie de liaison (kcal. mol<sup>-1</sup>).</b>	14-40	4-15	<4

Nous avons sélectionné et trouvé les liaisons d'hydrogène possibles dans les programmes respectifs PARST [87] et PLATON [88] disponibles dans le logiciel WINGX [81].

Les liaisons hydrogène présentes, sont hétéronucléaires ( $D \neq A$ ) et sont au nombre de cinq ; quatre de type O—H...N et une de type C—H...N et ce, pour les deux structures.

Notons que l'azote 3 du cycle TTZ se lie, et ce pour les deux structures, aux hydrogènes de la molécule d'eau ainsi qu'à celui d'un carbone du cycle PZ, par des liaisons faibles, tandis que les azotes N<sub>2</sub> et N<sub>4</sub>, se lient aux hydrogènes de la molécule d'eau par des liaisons modérées.

Dans le tableau 8 suivant, nous avons répertoriés les valeurs des distances et des angles ; ainsi que le type de liaison présent et ce, pour les deux structures :

**Tableau 8 : Les liaisons hydrogène présentes dans les structures des deux complexes**

[Mn(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]					
D—H...A (Å)	D—H (Å)	H...A (Å)	H...A (Å)	D—H...A (°)	Interaction
O <sub>1W</sub> -H <sub>1W</sub> ...N <sub>2</sub> <sup>iii</sup>	0.75	2.02	2.772(3)	174	Modérées
O <sub>1W</sub> -H <sub>1W</sub> ...N <sub>3</sub>	0.754	2.748	3.408(7)	147.53	Faibles
O <sub>1W</sub> -H <sub>2W</sub> ...N <sub>3</sub> <sup>ii</sup>	0.87	2.58	3.363(3)	150	Faibles
O <sub>1W</sub> -H <sub>2W</sub> ...N <sub>4</sub> <sup>ii</sup>	0.87	1.87	2.731(3)	171	Modérées
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> ...N <sub>3</sub> <sup>iv</sup>	0.93	2.59	3.362(4)	141	Faibles
Codes de symétrie: (ii) = $-x+5/2, y+1/2, -z+5/2$ ; (iii) = $x-1, y, z$ ; (iv) = $x-3/2, -y-1/2, z-1/2$					
[Fe(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]					
O <sub>1W</sub> -H <sub>1W</sub> ...N <sub>2</sub> <sup>ii</sup>	0.83	1.99	2.799 (3)	167	Modérées
O <sub>1W</sub> -H <sub>1W</sub> ...N <sub>3</sub>	0.825	2.661	3.359 (5)	143.39	Faibles
O <sub>1W</sub> -H <sub>2W</sub> ...N <sub>3</sub>	0.831	2.684	3.421(6)	148.61	Faibles
O <sub>1W</sub> -H <sub>2W</sub> ...N <sub>4</sub> <sup>iii</sup>	0.83	1.91	2.729 (3)	169	Modérées
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> ...N <sub>3</sub> <sup>iv</sup>	0.93	2.60	3.391 (4)	144	Faibles
Codes de symétrie: (ii) = $x-1, y, z$ ; (iii) = $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iv) = $x-3/2, -y+1/2, z-1/2$					

Pour décrire une structure avec ses liaisons hydrogènes, il est nécessaire de déterminer sa géométrie, puis d'identifier et de comprendre son enchainement et son empilement dans le réseau. En 1990, Etter a proposé une méthode qui établit le graphe de la liaison hydrogène : c'est la théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène [89].

Cette méthode a été développée et décrite par Bernstein et ses collaborateurs en 1995 [90], en étudiant de nombreuses structures. Elle a permis l'identification, par des notations spécifiques, de différents types de liaisons hydrogène dans un cristal, qui peuvent être sous forme de chaînes finies ou infinies, de cycles, ou encore d'interactions intramoléculaires.

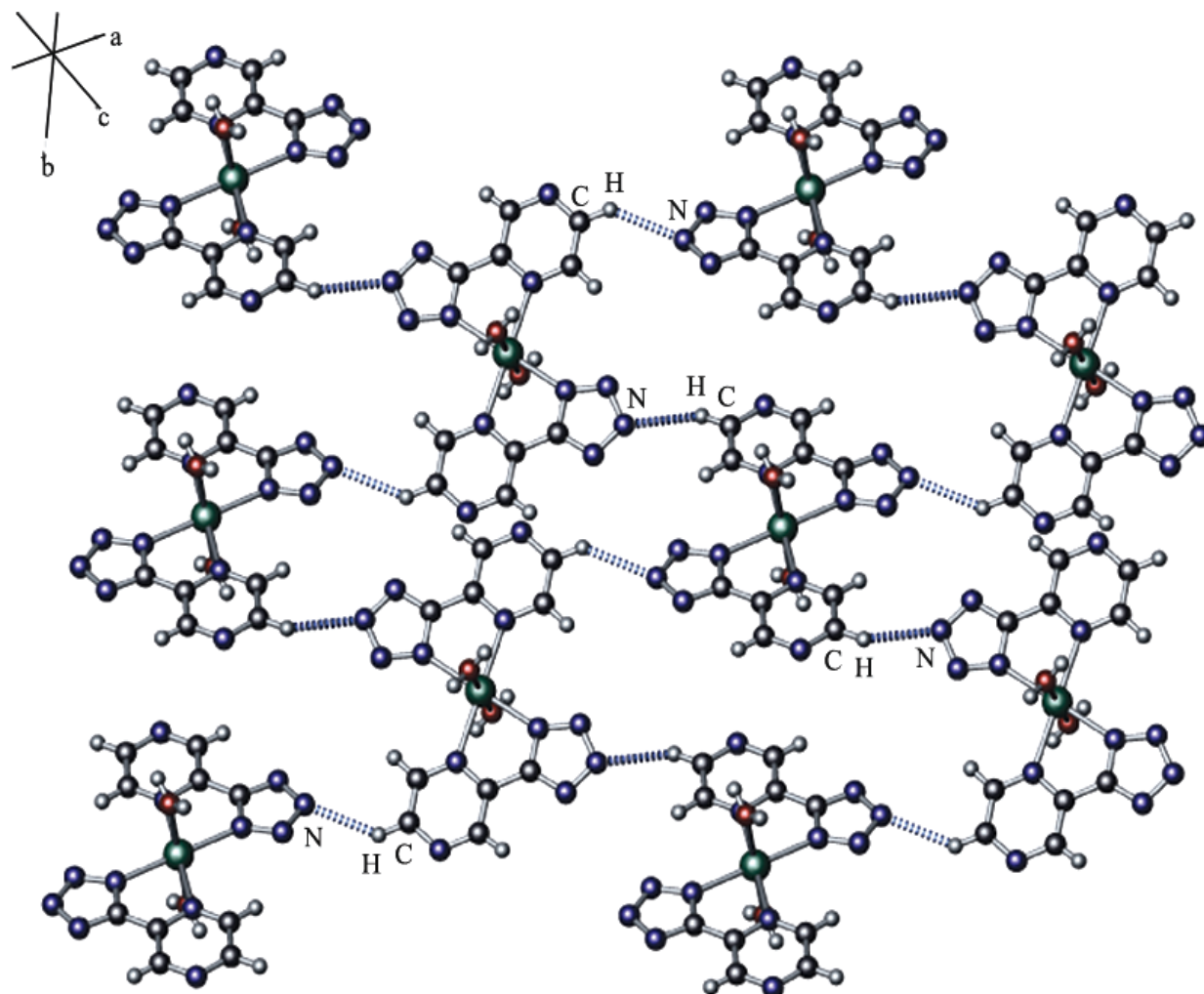
Le principe pour définir un modèle de liaison, est donc d'utiliser des chiffres et des lettres.

Le tableau 9 suivant définit tous les termes nécessaires à la description du modèle adapté à nos structures :

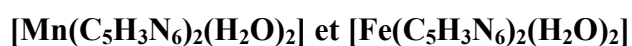
**Tableau 9 : Glossaire de termes [91]**

Degré (n)	Nombre d'atomes formant le graphe.
<b>G</b>	Le graphe des liaisons hydrogène, peut être désigné par (C=Chaîne), (R= Cycle), (D=Chaîne finie) ou (S= liaison intramoléculaire).
<b>G<sup>a</sup><sub>d</sub> (n)</b>	<b>d</b> = nombre de donneurs, <b>a</b> = nombre d'accepteurs

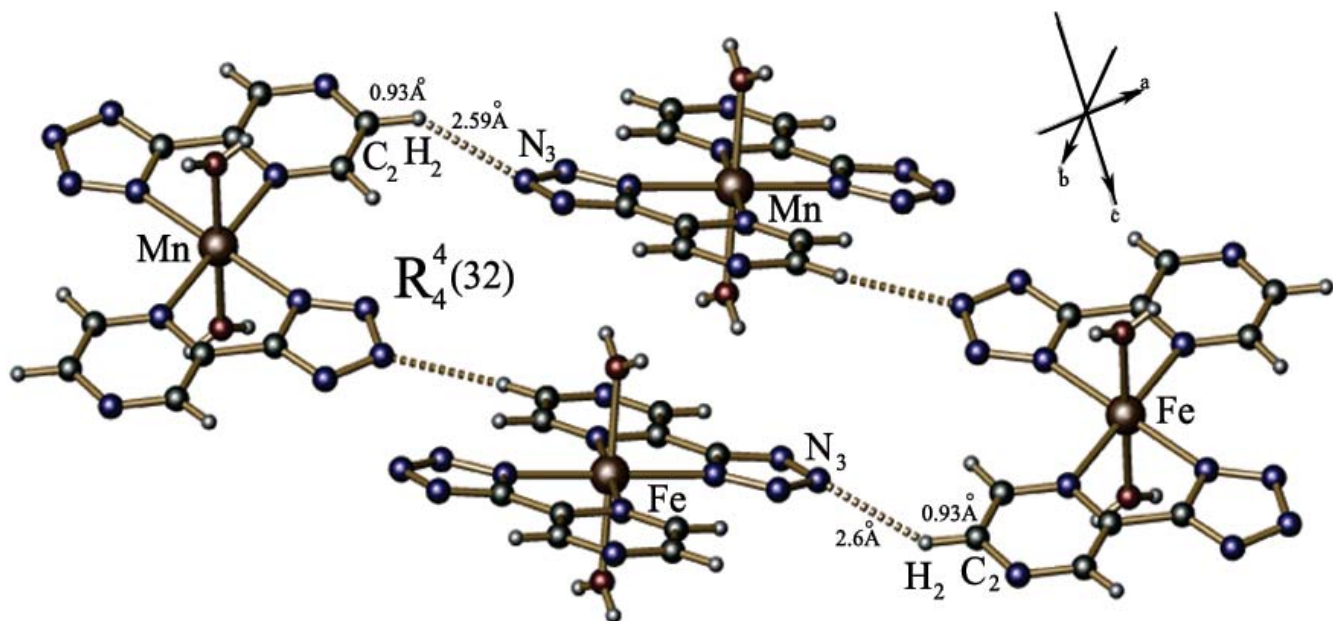
L'enchainement bidimensionnel des molécules organométalliques de nos deux structures est assuré par des liaisons hydrogène intermoléculaires, faibles et hétéronucléaires C<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>...N<sub>3</sub>, il est illustré par la figure 11 suivante :



**Figure 11 : Enchainement bidimensionnel des structures des complexes**

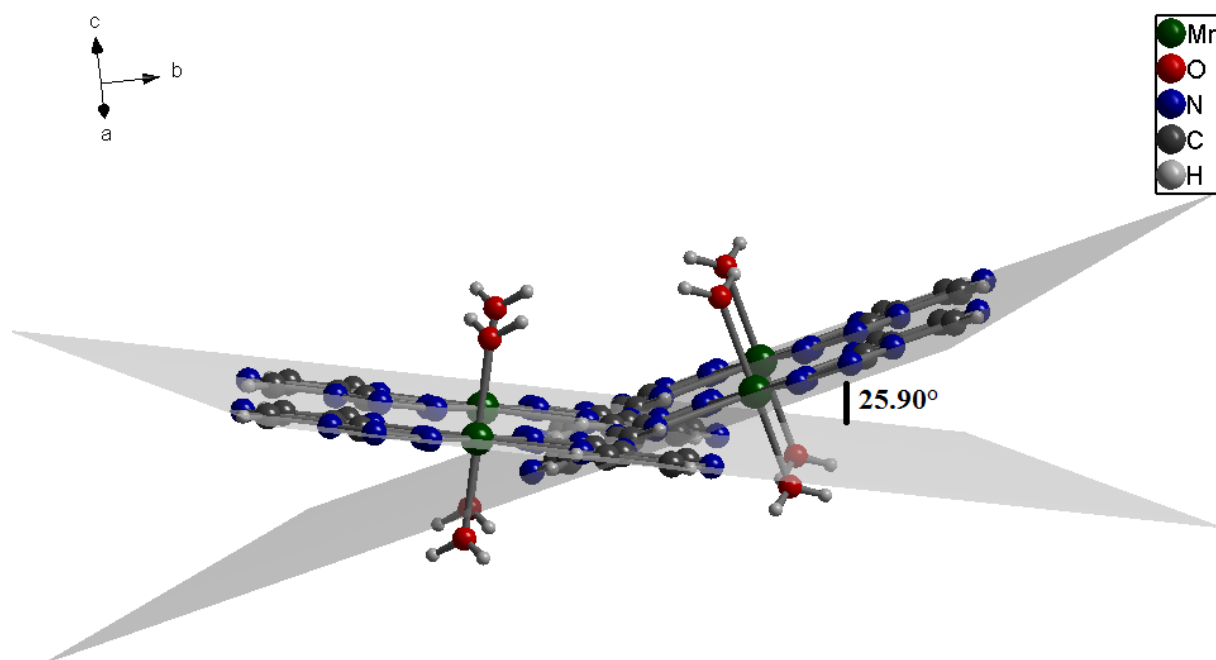


Les couches bidimensionnelles formées par les molécules organométalliques, sont bâties sur la base d'un cycle ayant pour motif  $R_4^4$  (32). Le zoom de la figure 11 (figure 12) met en évidence ce dernier :



**Figure 12 : Zoom du cycle  $R_4^4(32)$  dans l'enchaînement bidimensionnel**

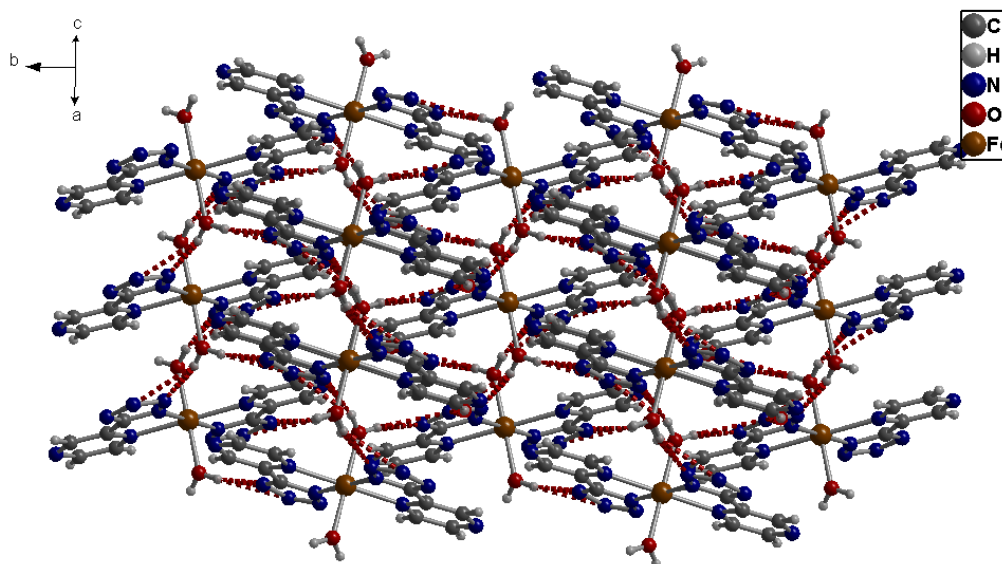
Les molécules responsables de l'enchaînement bidimensionnel, s'alignent sur deux plans qui forment un angle de  $25.90^\circ$ , que nous avons mis en évidence dans la figure 13 suivante :



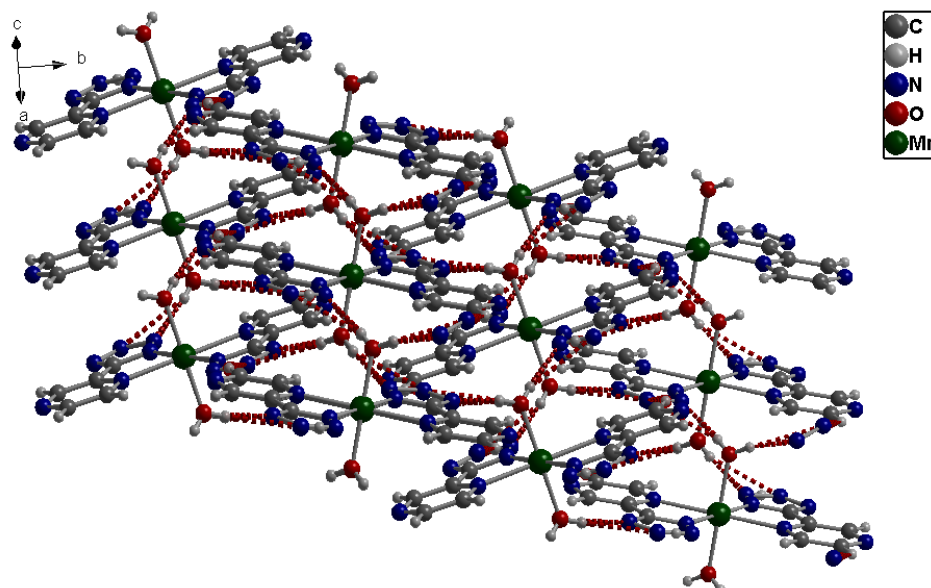
**Figure 13 : Angle formé par l'alignement des molécules dans l'enchaînement bidimensionnel**

Dans les deux structures, la jonction entre les couches bidimensionnelles est assurée par les liaisons hydrogène O-H...N intermoléculaires; le donneur étant l'oxygène de la molécule d'eau et l'accepteur, un des azotes du cycle du TTZ.

Les figures 14 et 15 suivantes, schématisent cet empilement pour respectivement les structures à base de fer et de manganèse:



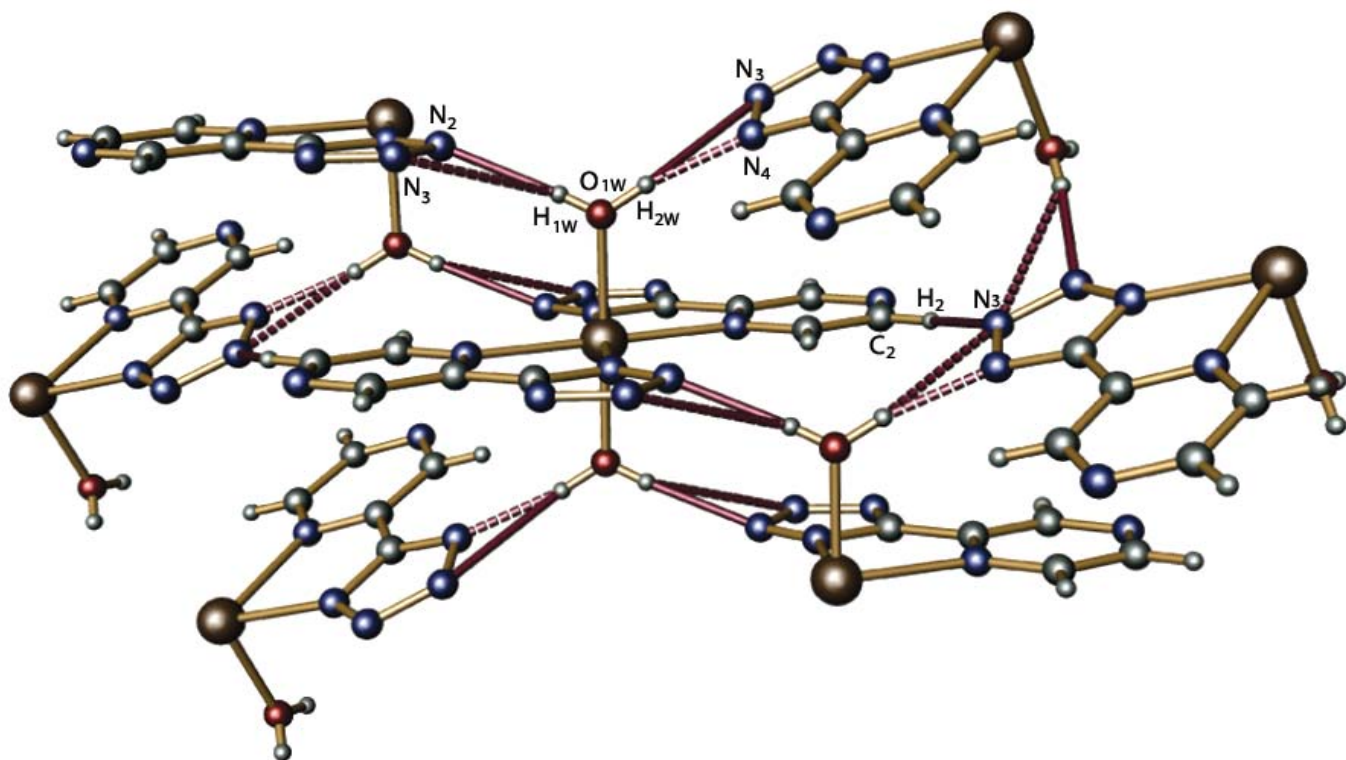
**Figure 14 : Vue en perspective des liaisons hydrogène de la structure à base de fer**



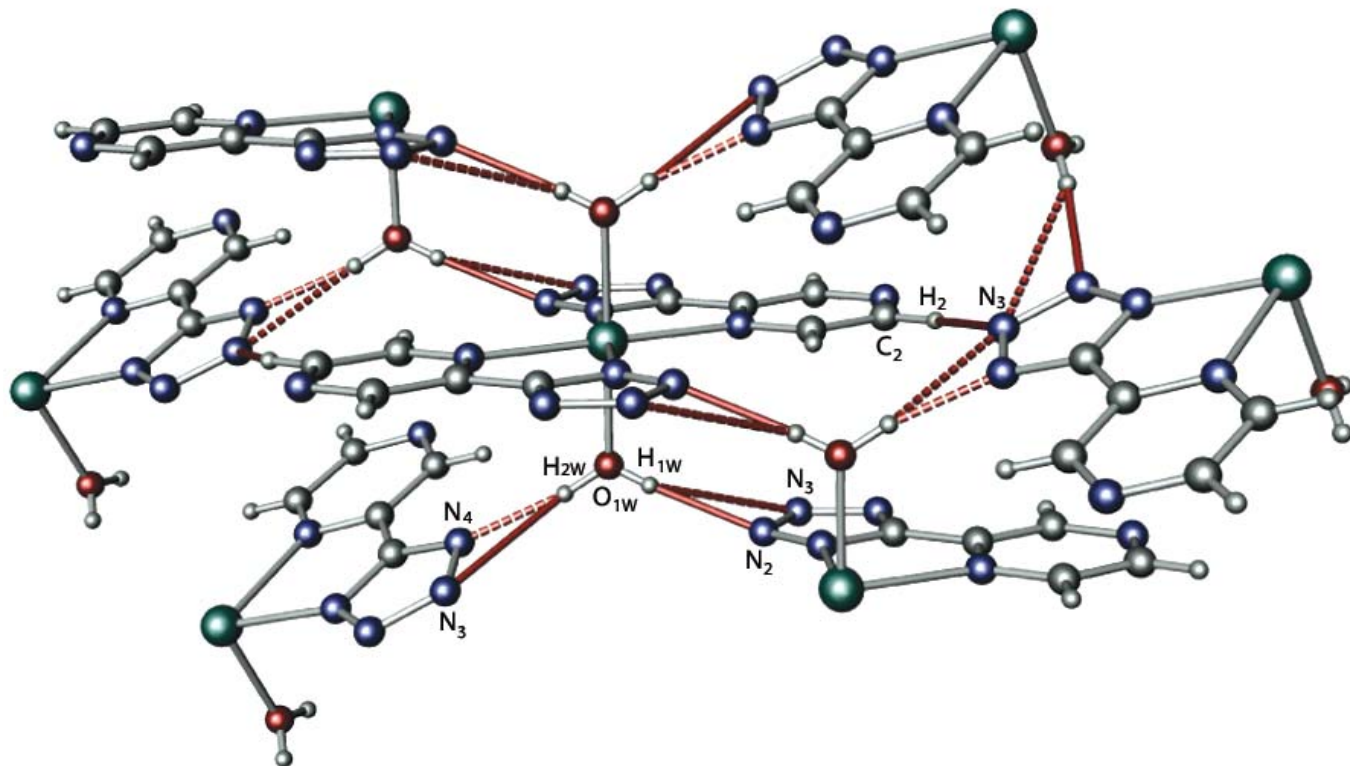
**Figure 15 : Vue en perspective des liaisons hydrogène dans la structure à base de manganèse**

Nous avons zoomé les figures 14 et 15 pour voir de plus près toutes les liaisons hydrogène (schématisées en traits rouges discontinus) dans une molécule, ce qui nous donne respectivement les figures 16 et 17 suivantes:





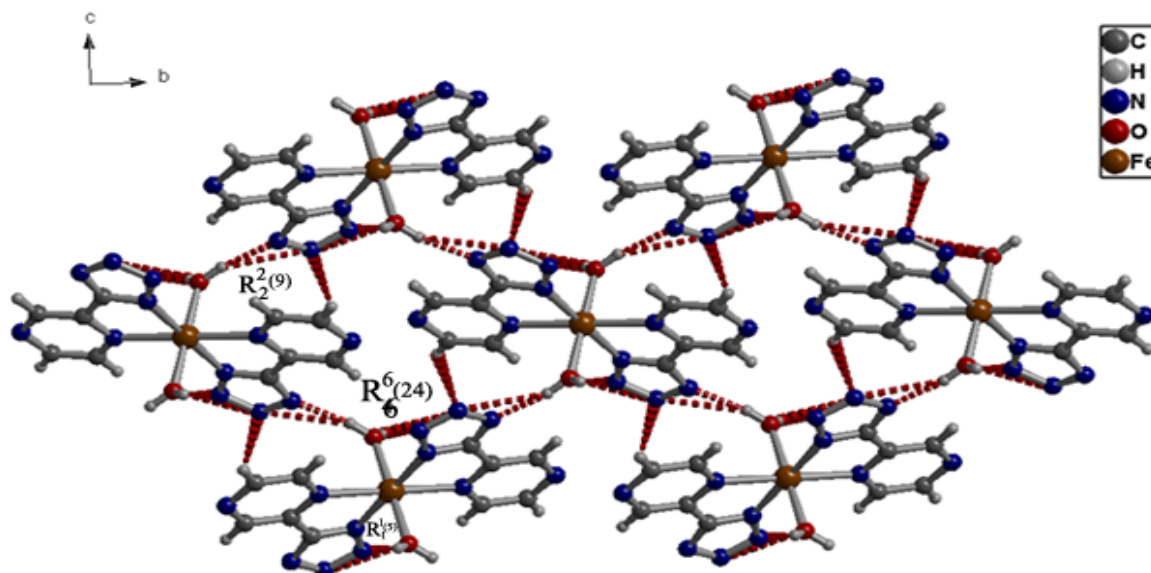
**Figure 16 : Zoom des liaisons hydrogène de la structure du complexe**  
 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



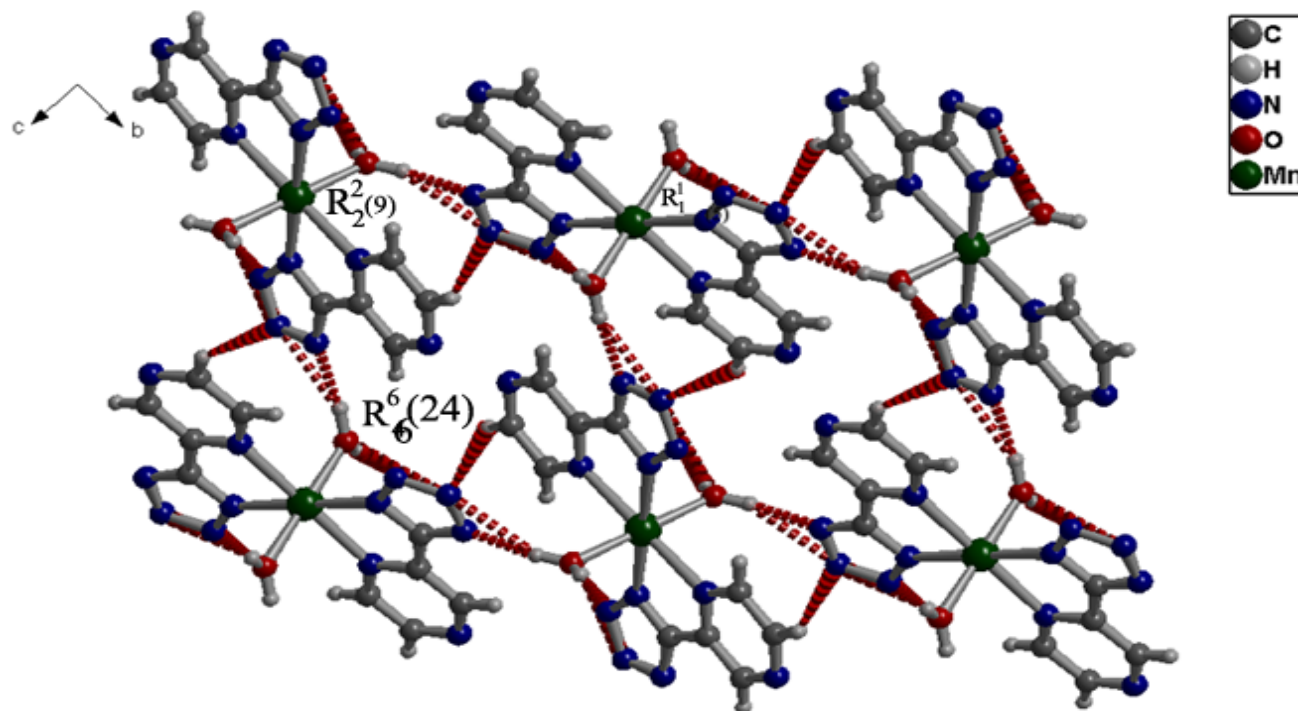
**Figure 17 : Zoom des liaisons hydrogène de la structure du complexe**  
 $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

En visionnant l'empilement selon l'axe a et ce pour les deux structures, nous notons que les liaisons hydrogènes forment trois cavités de taille différente.

Ainsi ; à l'échelle tridimensionnelle, les liaisons hydrogène sont bâties sur la base de trois cycles ayant pour motifs :  $R_1^1(5)$  ;  $R_2^2(9)$  et  $R_6^6(24)$ . Les figures 18 et 19 ci-dessous illustrent ces cycles :



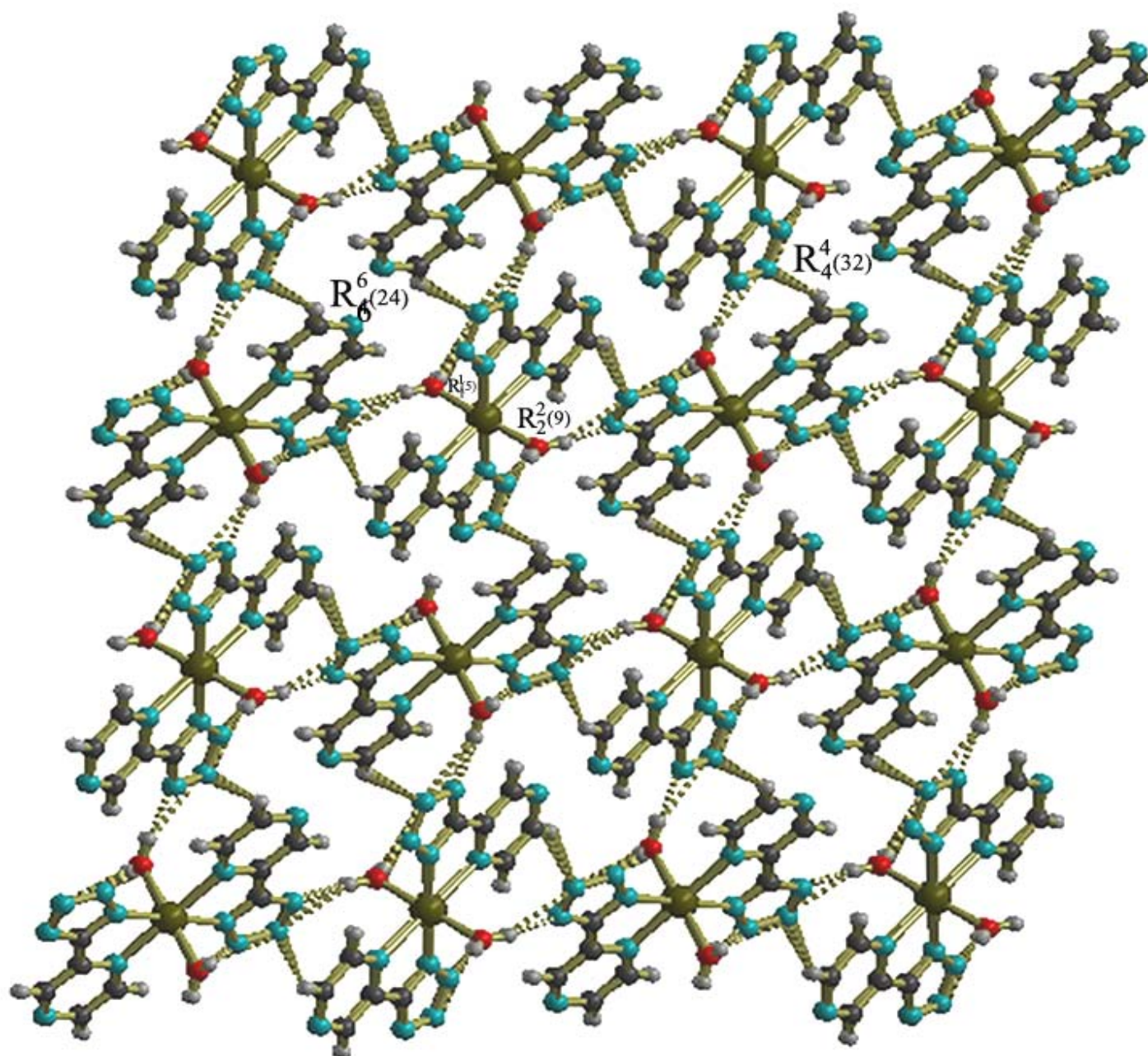
**Figure 18 : cycles formés par les liaisons hydrogène dans l'enchaînement tridimensionnel du complexe  $[Fe(C_5H_3N_6)_2(H_2O)_2]$**



**Figure 19 : cycles formés par les liaisons hydrogène dans l'enchaînement tridimensionnel du complexe  $[Mn(C_5H_3N_6)_2(H_2O)_2]$**



Pour parfaire notre description structurale, nous avons récapitulé les étapes parcourues et les avons schématisées. Dans la figure 20 ci-dessous, nous retrouvons les cycles formés par les liaisons hydrogène, bâtis sur les bases de l'enchaînement bidimensionnel et de l'empilement tridimensionnel.



**Figure 20 : Vue globale de la structure des deux complexes**

## **► Conclusion :**

Nous avons synthétisé par voie hydrothermale deux complexes de coordination :

le  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  et le  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , dont les monocristaux respectifs sont de couleur verte et marron.

L'analyse par diffraction des rayons X, a permis l'identification du système cristallin ; il s'agit du système monoclinique, ainsi que le groupe d'espace qui est le  $P2_1/n$ .

Nous avons fait une étude comparative des structures des complexes et il en est ressorti que ces derniers étaient iso structuraux.

L'unité asymétrique est constituée d'un ligand PZTTZ et d'une molécule d'eau en position axiale, tous deux liés à un métal qui se trouve sur centre d'inversion.

L'enchaînement bidimensionnel, est assuré par des liaisons hydrogène faibles C—H...N.

A l'échelle tridimensionnelle, la jonction des couches est assurée par les liaisons hydrogène de la molécule d'eau formant ainsi et ce, en regard selon l'axe a, trois cycles de taille différente.

## **V– Etude par diffraction des rayons X d'un polymère à base d'oxalate et de nickel : le Poly [aqua-oxalato Nickel (II)] :**

### **V – 1 Introduction :**

Ce polymère a pour produits de départ, un ligand tétrazole et un sel de métal, la seule explication logique est que l'autoclave utilisé pour la manipulation contenait des traces d'acide oxalique. Nous avons quand jugé utile et intéressant, l'étude structurale de ce dernier.

C'est un polymère de coordination, dont la structure est originale (inconnue), il s'agit du  $\{[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ .

C'est un cristal de couleur bleue, dont l'analyse structurale a été effectuée sur un diffractomètre Kappa CCD NONIUS (voir sous chapitre (II-1)).

### **V – 2 Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure du poly [aqua-oxalato-nickel(II)] :**

Le polymère  $\{[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  cristallise dans le groupe d'espace  $Pbca$  du système orthorhombique. Les données cristallographiques sont consignées dans le tableau 10 suivant :

**Tableau 10 : Données cristallographiques du polymère  $\{[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$**

$\text{C}_4 \text{H}_4 \text{N}_{12} \text{O}_{10}$	$V = 856.49 \text{ \AA}^3(2)$
Système Orthorhombique	$Z = 4$
Groupe d'espace $P_{bca}$	$D_x = 2.89 \text{ gcm}^{-1}$
$a = 6.0690(3) \text{ \AA}$	$M_r = 372.8$
$b = 9.3940(3) \text{ \AA}$	$\mu = 8.655 \text{ mm}^{-1}$
$c = 15.0230(3) \text{ \AA}$	$F_{(000)} = 727.8$
$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	Paramètres de maille à partir de 1308 réflexions

L'affinement des paramètres de la maille du monocristal de couleur bleue et de volume égal à  $V = 856.49(2) \text{ \AA}^3$ , a été effectué après l'enregistrement des intensités diffractées et collectées sur un diffractomètre KAPPA CCD NONIUS utilisant la radiation  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Les conditions d'enregistrement, sont consignées dans le tableau 11 suivant :

**Tableau 11 : Conditions d'enregistrement du polymère  $\{[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$**

Diffractomètre KAPPA CCD NONIUS	Réflexions uniques 1308
Détecteur bidimensionnel CCD	Réflexions avec $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 1226
Monochromateur en graphite	$0 < h < 8$
Mode de balayage kappa $\omega$ scan	$0 < k < 13$
Radiation $K\alpha$ du molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )	$0 < l < 21$
Réflexions totales 1550	$4.2^\circ < \theta < 30.5^\circ$
Réflexions mesurées 1308	

Comme pour l'affinement des structures des complexes précédents, la résolution structurale a été réalisée par le biais des programmes disponibles dans le logiciel WINGX [81].

La localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués via les programmes respectifs, SIR 92 [79] et SHELXL 97 [80]. L'affinement de ce polymère (conduit sur les  $F^2$ ), a aboutit aux facteurs d'accord : R, wR et GOOF, dont les valeurs sont données dans le tableau 12 ci-dessous.

Tous les facteurs d'agitation thermiques sont définis anisotropes pour les atomes autres que les hydrogènes; les atomes d'hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier différence et tous leurs paramètres ont été fixés.

**Tableau 12 : Affinement de la structure du polymère  $\{[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$**

$R_1 = 0.030$	$\Delta\rho_{\max} = 0.566 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
$wR_2 = 0.092$	$\Delta\rho_{\min} = -0.978 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
1308 Réflexions	73 Paramètres
Goof = 1.122	

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont inscrits dans les tableaux 13 et 14 ci-après :

**Tableau13 : Positions des atomes autres que les hydrogènes et facteurs d'agitation thermiques isotropes (avec  $U_{(eq)}$  défini comme  $1/3$  du tenseur  $U_{ij}$ )**

Atomes	x	y	z	$U_{(eq)} [\text{\AA}^2]$
$\text{Ni}_1$	0.53224(7)	0.51614(4)	0.16630(3)	0.0140(1)
$\text{O}_{1w}$	0.2620(5)	0.4624(4)	0.09290(18)	0.0338(8)
$\text{O}_1$	0.7439(4)	0.3985(2)	0.08844(13)	0.0191(6)
$\text{O}_2$	0.5340(4)	0.3295(2)	0.23721(15)	0.0169(6)
$\text{O}_3$	0.9207(4)	0.1900(2)	0.08906(15)	0.0192(6)
$\text{O}_4$	0.6771(4)	0.1092(2)	0.23313(14)	0.0165(5)
$\text{C}_1$	0.7845(5)	0.2772(3)	0.11957(18)	0.0140(7)
$\text{C}_2$	0.6540(4)	0.2351(3)	0.20407(18)	0.0136(6)

**Tableau 14: Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ )**

Atomes	$U_{(1,1)}$ ou U	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
$\text{Ni}_1$	0.0151(3)	0.0107(2)	0.0161(2)	0.0005(1)	-0.0002(1)	-0.0001(1)
$\text{O}_1$	0.0230(12)	0.0151(10)	0.0192(10)	0.0042(8)	0.0043(8)	0.0036(8)
$\text{O}_{1w}$	0.0305(15)	0.0407(16)	0.0301(13)	0.0013(11)	-0.0051(12)	-0.0087(12)
$\text{O}_2$	0.0183(10)	0.0134(10)	0.0191(10)	0.0024(8)	0.0041(8)	0.0020(8)

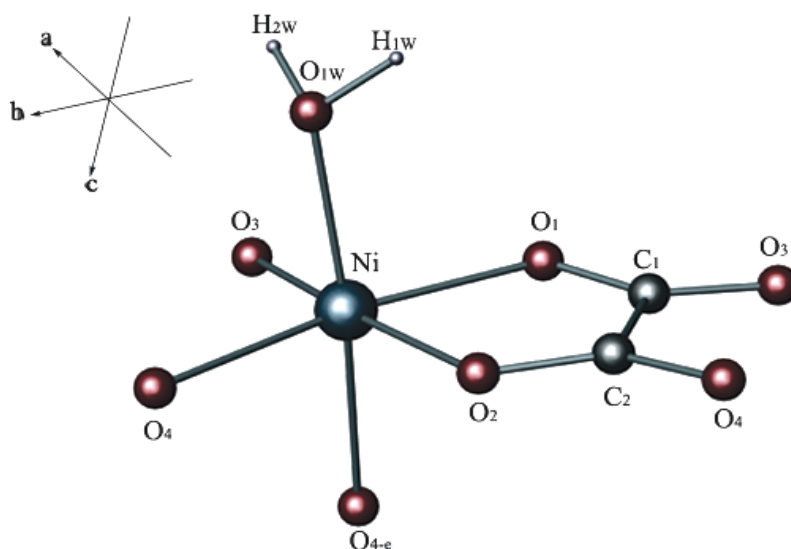
O <sub>3</sub>	0.0244(11)	0.0139(10)	0.0193(10)	0.0011(8)	0.0039(8)	0.0032(8)
O <sub>4</sub>	0.0182(9)	0.0113(9)	0.0200(9)	0.0034(7)	0.0020(8)	0.0008(8)
C <sub>1</sub>	0.0168(12)	0.0122(12)	0.0130(11)	0.0003(9)	0.0002(9)	-0.0006(9)
C <sub>2</sub>	0.0118(11)	0.0127(11)	0.0162(11)	0.0002(9)	0.0015(9)	-0.0001(9)

### V – 3 Description de la structure :

Nous sommes en présence d'un polymère de coordination, il s'agit du Poly [aqua-oxalato Nickel (II)], vu que le ligand oxalate n'a pas été abordé dans la partie théorique, nous allons nous référer à la bibliographie au fur et à mesure de l'interprétation des résultats et ce, pour parfaire la description de cette structure polymérique intéressante.

#### ► Environnement de l'atome de nickel :

Le polymère  $\{[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  est constitué par la répétition d'une unité d'atomes ou monomère comme schématisé dans la figure 21 ci-après :



$e : (3/2 - x \ 1/2 + y \ z).$

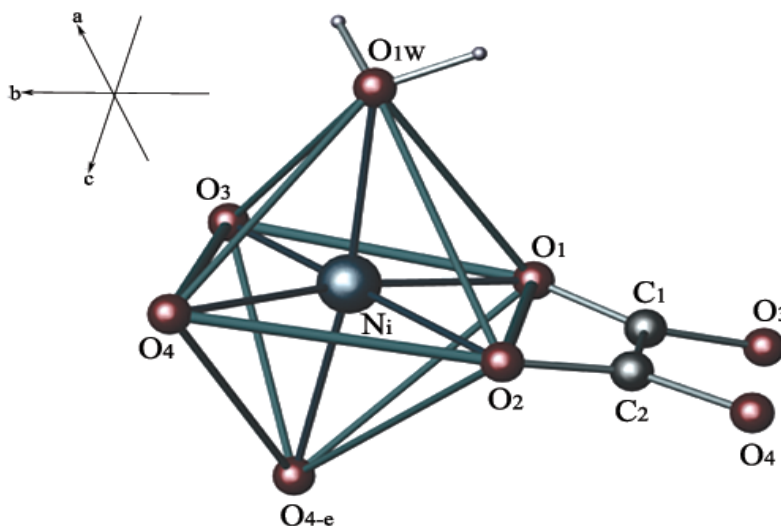
**Figure 21 : Le monomère du  $\{[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  (e : code de symétrie)**

L'environnement de l'atome de nickel, est constitué de deux ligands oxalate, le chélatant de part et d'autre avec deux oxygènes ; formant ainsi un plan équatorial avec des distances équivalentes Ni-O valant : Ni-O<sub>1</sub> = 2.059 (2) Å, Ni-O<sub>2</sub> = 2.052(2) Å, Ni-O<sub>3-e</sub> = 2.024(2) Å, Ni-O<sub>4-b</sub> = 2.15 (2) Å.

En position axiale, nous retrouvons une molécule d'eau et un oxygène O<sub>4-e</sub>. C'est ce dernier qui assure l'enchaînement des monomères et ce par des liaisons covalentes avec le nickel lié au ligand oxalate.

Les valeurs des angles de torsion suivantes (tableau 6 de l'annexe III):

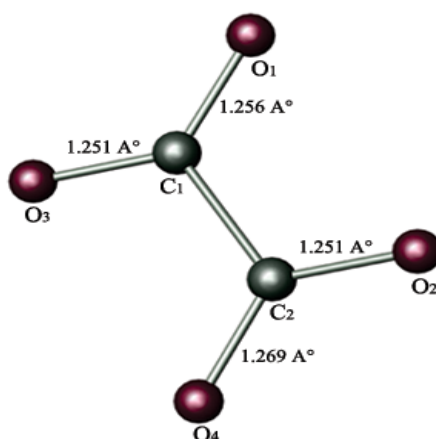
$O_{4-e}-Ni-O_1-C_1=92.8(2)^\circ$ ;  $O_{1W}-Ni-O_1-C_1=-96.9(2)^\circ$ ;  $O_{4-e}-Ni-O_2-C_2=-87.3(2)^\circ$ ;  
 $O_{1W}-Ni-O_2-C_2=93.0(2)^\circ$ ; suggèrent une géométrie octaédrique irrégulière se traduisant par une légère inclinaison des axes formés par les atomes  $Ni - O_{4-e}$  et  $Ni - O_{1W}$ , qui est mise en évidence dans la figure 22 suivante :



**Figure 22 : Plan équatorial et octaèdre irrégulier formés par le nickel et le ligand oxalate**  
**(e : code de symétrie)**

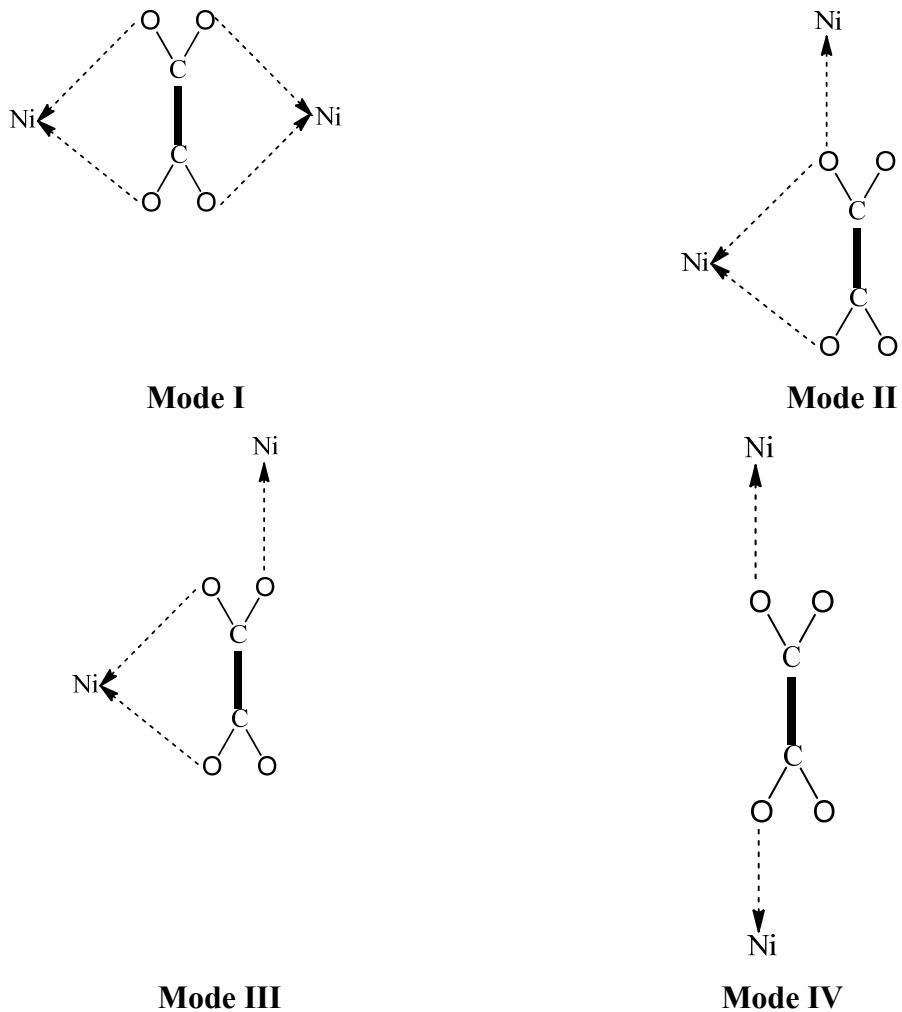
► **Le ligand oxalate dans la chaîne polymérique:**

Dans notre structure, les distances C—O du groupement oxalate, schématisées dans la figure 23 suivante, sont équivalentes, ce qui nous mène à dire que tous les groupements —OH ont perdu leurs protons et se sont, de ce fait, retrouvés sous la forme (O<sup>-</sup>). Ce sont ces oxygènes déprotonés qui ont formé des liaisons covalentes avec le nickel.



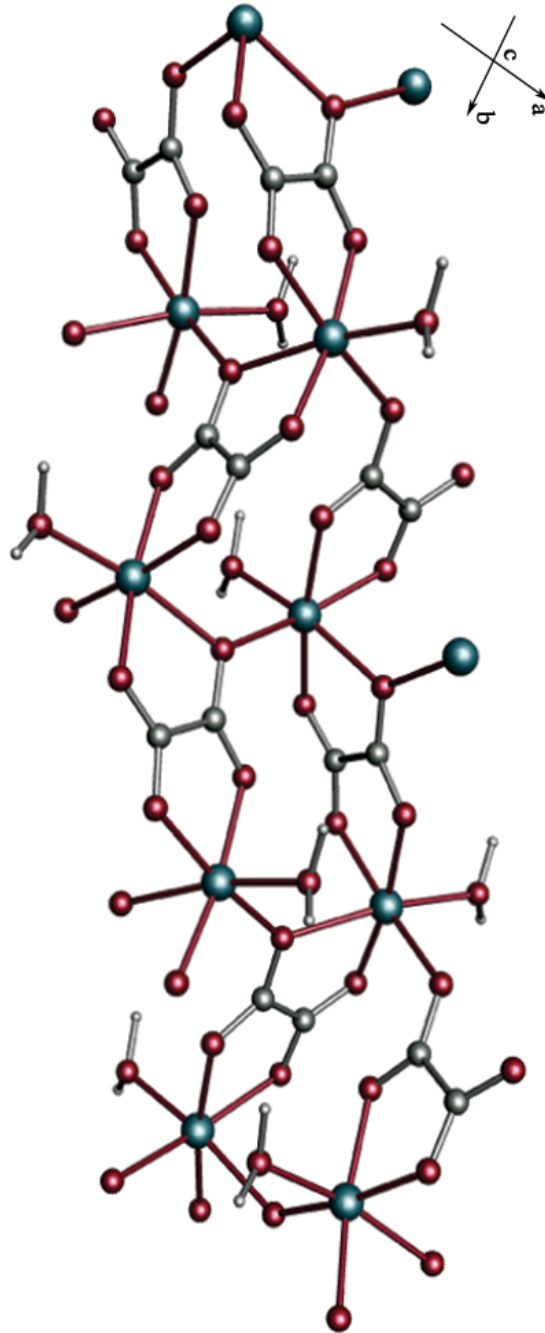
**Figure 23 : Distances C — O du ligand oxalate**

Il faut savoir que les ligands oxalates sont stables car ils possèdent un anneau chélatant à plusieurs membres, ils ont quatre modes de coordination avec les métaux de transition, qui sont illustrés dans la figure 24 suivante [92] :



**Figure 24 : les modes de coordination du ligand oxalate [92]**

Nous avons observé, à travers la figure 25, le ligand oxalate dans l'enchaînement de plusieurs monomères et ce pour définir son mode de coordination.



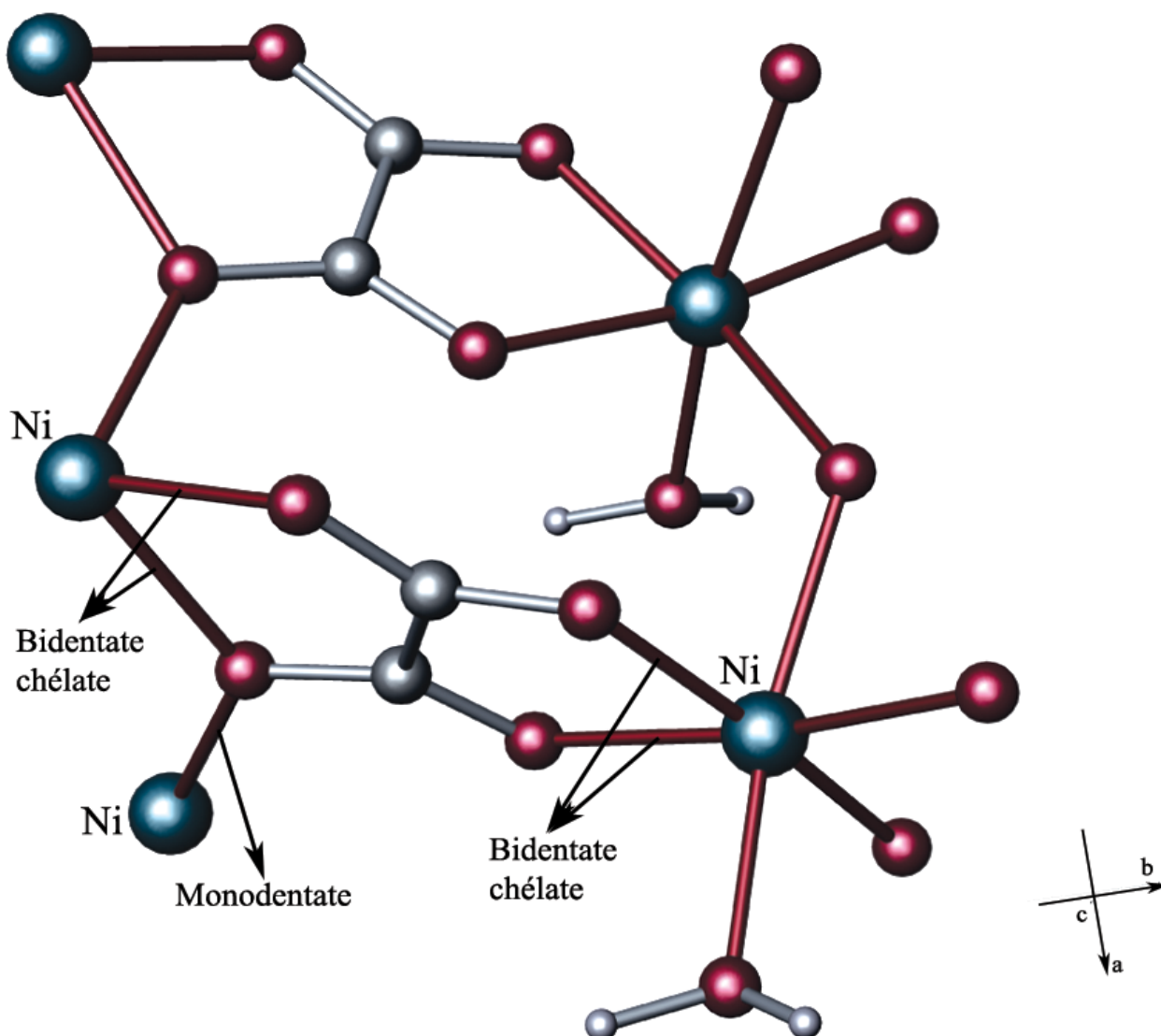
**Figure 25 : La coordination du ligand oxalate dans l'enchaînement des monomères**

Nous remarquons, que le ligand oxalate se coordine au nickel par le biais d'une combinaison du mode I et III (en référence à la figure 24), en effet ; il chélate deux atomes de nickel de part et d'autre avec ses deux oxygènes respectifs  $O_1$ ,  $O_2$  et  $O_3$ ,  $O_4$  et se lie à un autre atome de nickel par le biais de l'atome d'oxygène  $O_4$ .

Nous sommes donc en présence d'un ligand **pentadentate** par rapport au métal.

La figure 26 suivante met en évidence la combinaison du mode de coordination I et III du ligand oxalate :





**Figure 26 : Mode de coordination du ligand oxalate**

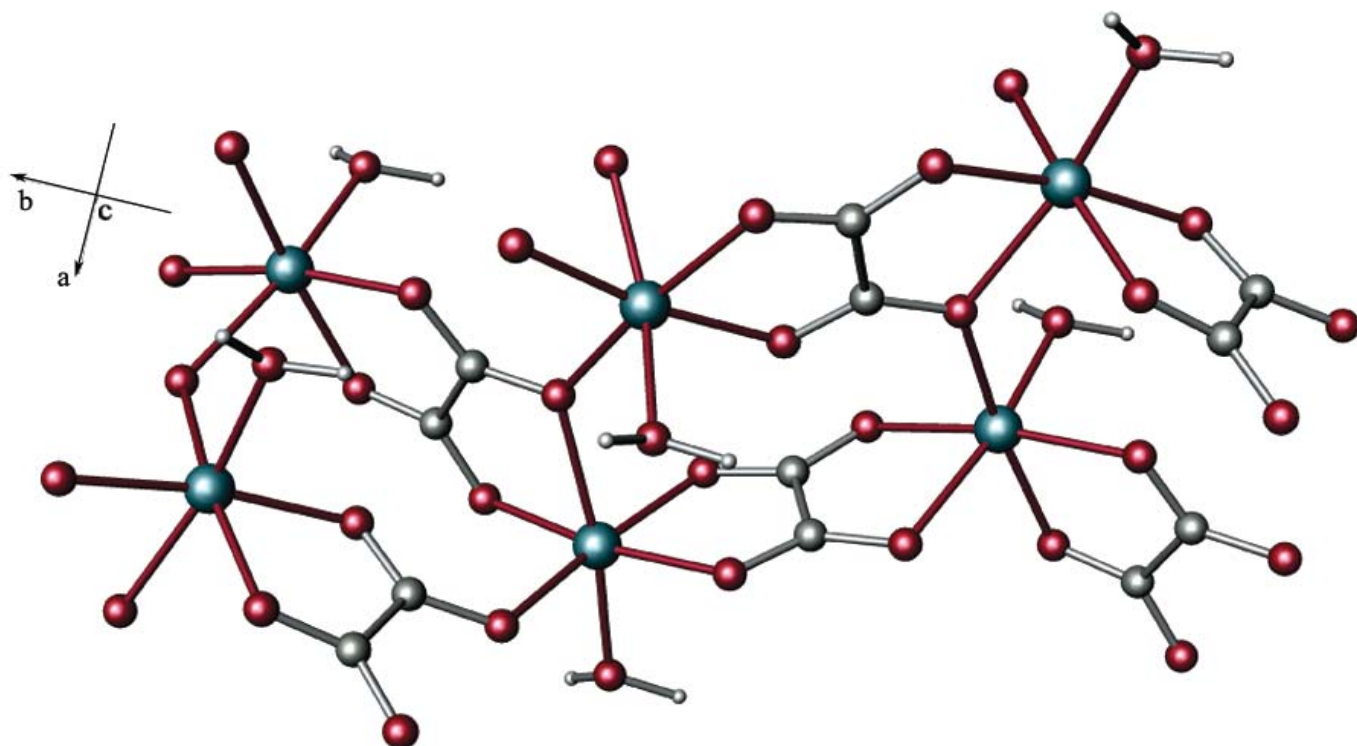
► **La connectivité du nickel dans la chaîne polymérique :**

Selon l'ouvrage de N. H. Ray [93], la connectivité d'un atome défini (métal de transition par exemple) est le nombre d'atomes attachés à ce dernier dans la chaîne polymérique.

Une connectivité est dite simple lorsqu'elle est uniforme et identique dans un enchaînement, elle est mixte ; quand elle présente deux ou plusieurs types de connectivité.

Dans l'enchaînement du poly [aqua-oxalato-nickel(II)] (figure 27 suivante), nous voyons clairement que l'atome de nickel est lié à cinq atomes d'oxygène et ce, de façon répétitive et

identique, la molécule d'eau n'étant pas comprise dans l'enchaînement, nous pouvons donc conclure que, le nickel est de connectivité simple et d'ordre 5 dans la chaîne polymérique.

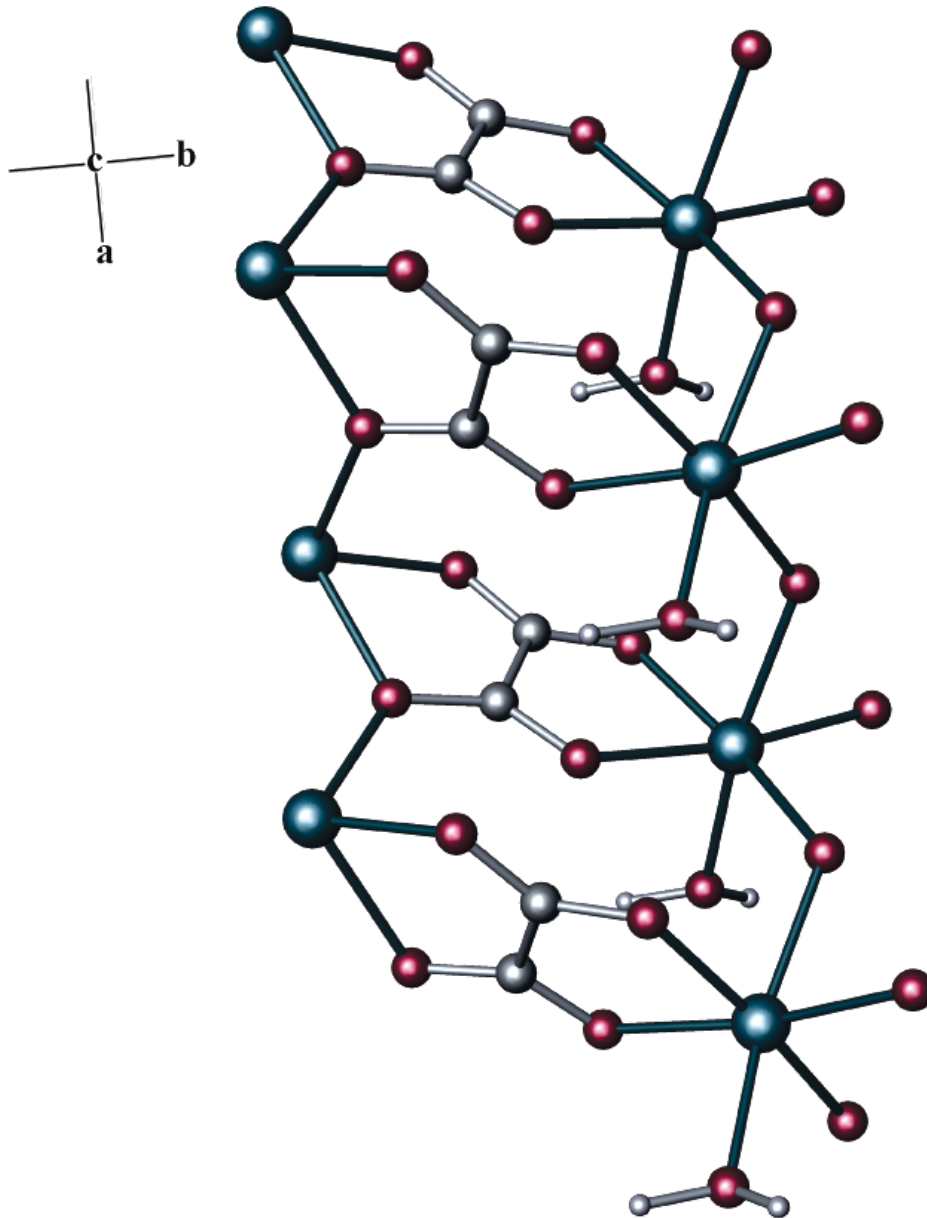


**Figure 27 : La connectivité du nickel dans l'enchaînement polymérique**

► **Dimension structurale du poly [aqua-oxalato-nickel(II)] :**

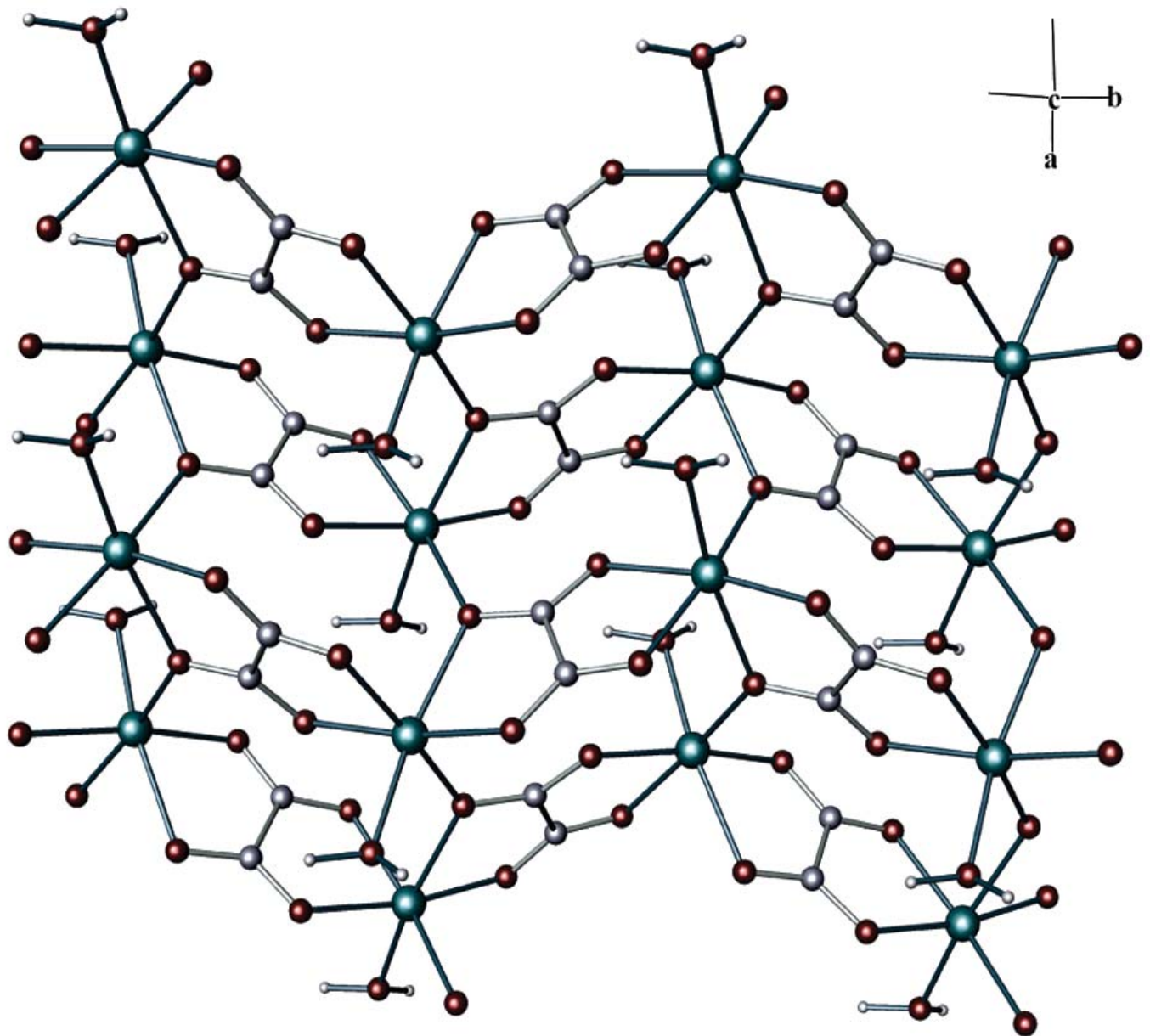
L'enchaînement des monomères, est assuré par des liaisons covalentes entre le nickel et l'atome d'oxygène  $O_4$  du ligand oxalate.

En visionnant cet enchaînement à l'échelle bidimensionnelle, c'est-à-dire parallèlement au plan (a, b), nous remarquons l'alternance d'un monomère et d'un cycle engendré par ces liaisons  $Ni - O_4$  comme illustré dans la figure 28 ci-dessous :



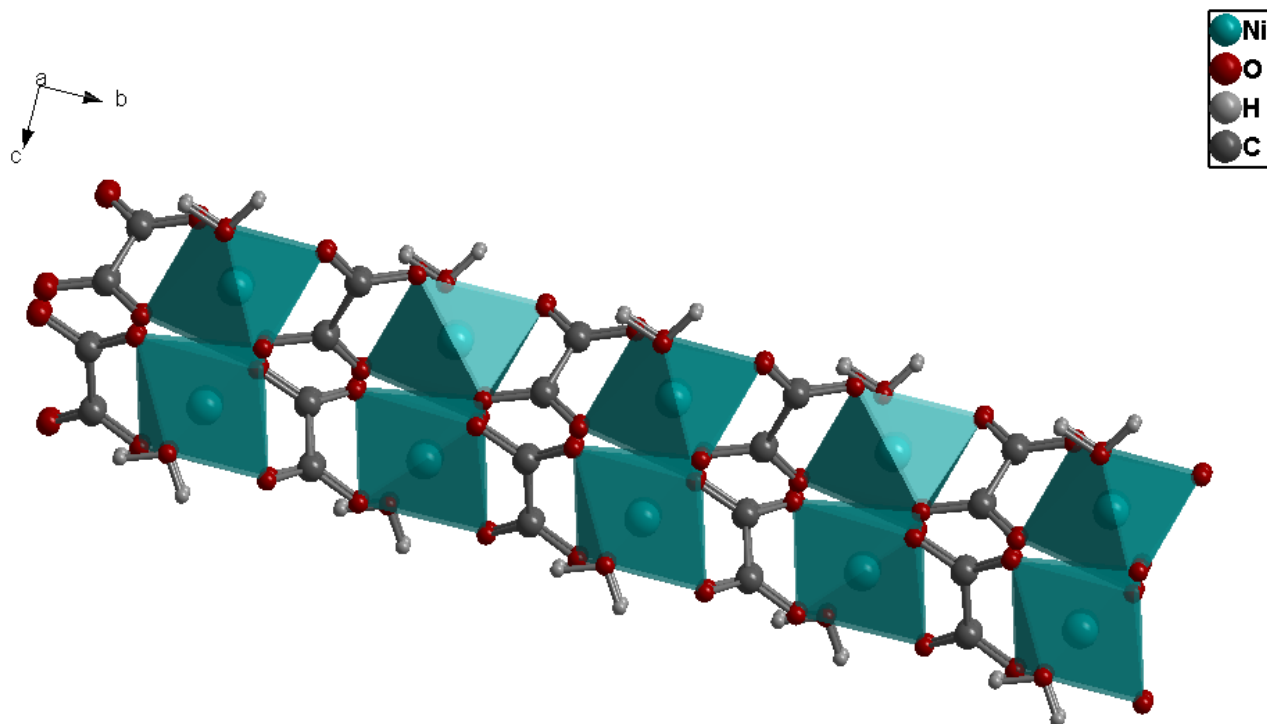
**Figure 28 : Les liaisons covalentes assurant l'enchaînement bidimensionnel**

Le développement de l'enchaînement des monomères dans la figure 28, confirme que nous sommes en présence d'un polymère de dimension structurale égale à deux (bidimensionnel). La figure 29 suivante est la représentation de la dimension structurale du Poly [aqua-oxalato Nickel (II)] :



**Figure 29 : Enchaînement bidimensionnel des monomères du  $\{[Ni(C_2O_4)(H_2O)]\}_n$**

Tout en restant dans le contexte de l'enchaînement bidimensionnel, nous nous sommes orientés vers l'axe a pour visionner les octaèdres  $[NiO_6]$  formés par les atomes environnant le nickel, c'est la figure 30 suivante, qui met évidence la continuité et la périodicité de l'alternance de ces derniers avec les ligands oxalates :



**Figures 30 : Alternance des octaèdres et des oxalates dans l'enchaînement bidimensionnel selon les axes respectifs a et c**

► **L'empilement dans la structure : les liaisons hydrogène**

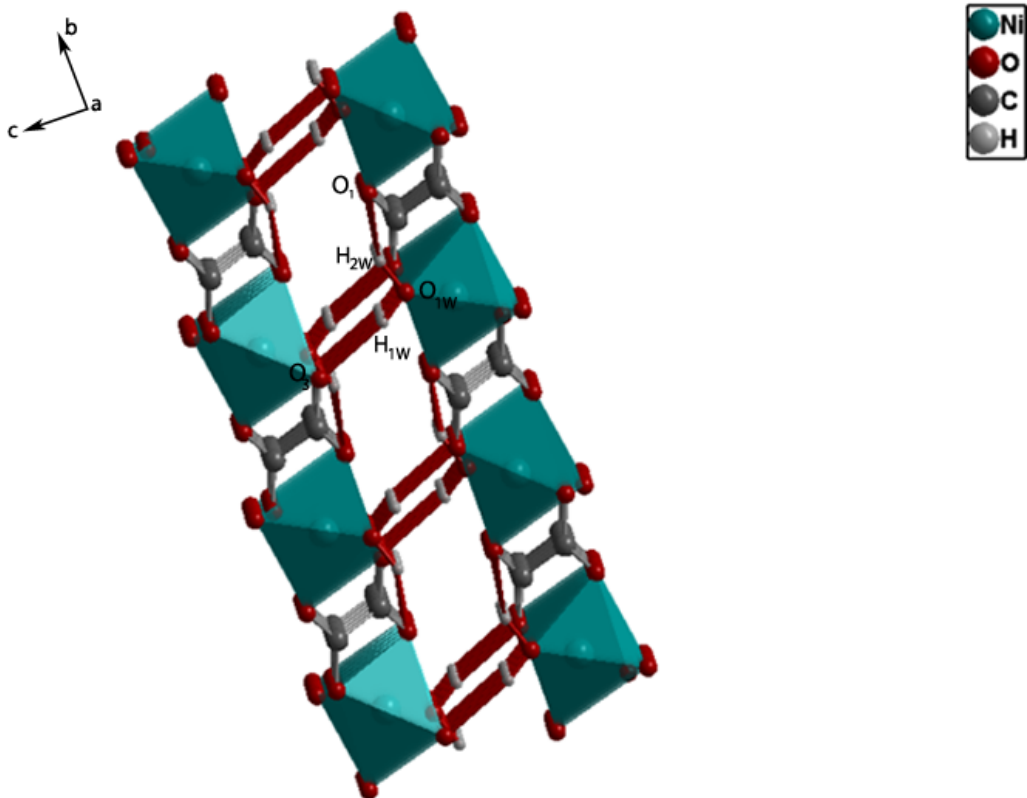
Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau qui se trouvent au sommet de chaque octaèdre, forment des liaisons homonucléaires avec les oxygènes 1 et 3 du ligand oxalate. Les valeurs des angles et des distances sont consignées dans le tableau 15 suivant :

**Tableau 15 : Les liaisons hydrogène présentes dans la structure du  $\{[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$**

D—H...A (Å)	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)	Interaction
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{H}_{1\text{W}}\dots\text{O}_3^{\text{v}}$	1.01	2.58	3.29 (4)	128	Faibles
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{H}_{2\text{W}}\dots\text{O}_1^{\text{vi}}$	0.94	2.11	3.022 (4)	162	Modérées
Codes de symétrie: $\text{v} = x+1, y, z$ ; $\text{vi} = -x+2, -y, -z$					

Ces liaisons hydrogène faibles et modérées, assurent la jonction des couches et donc l'empilement selon la troisième direction de la structure du poly [aqua-oxalato Nickel (II)].

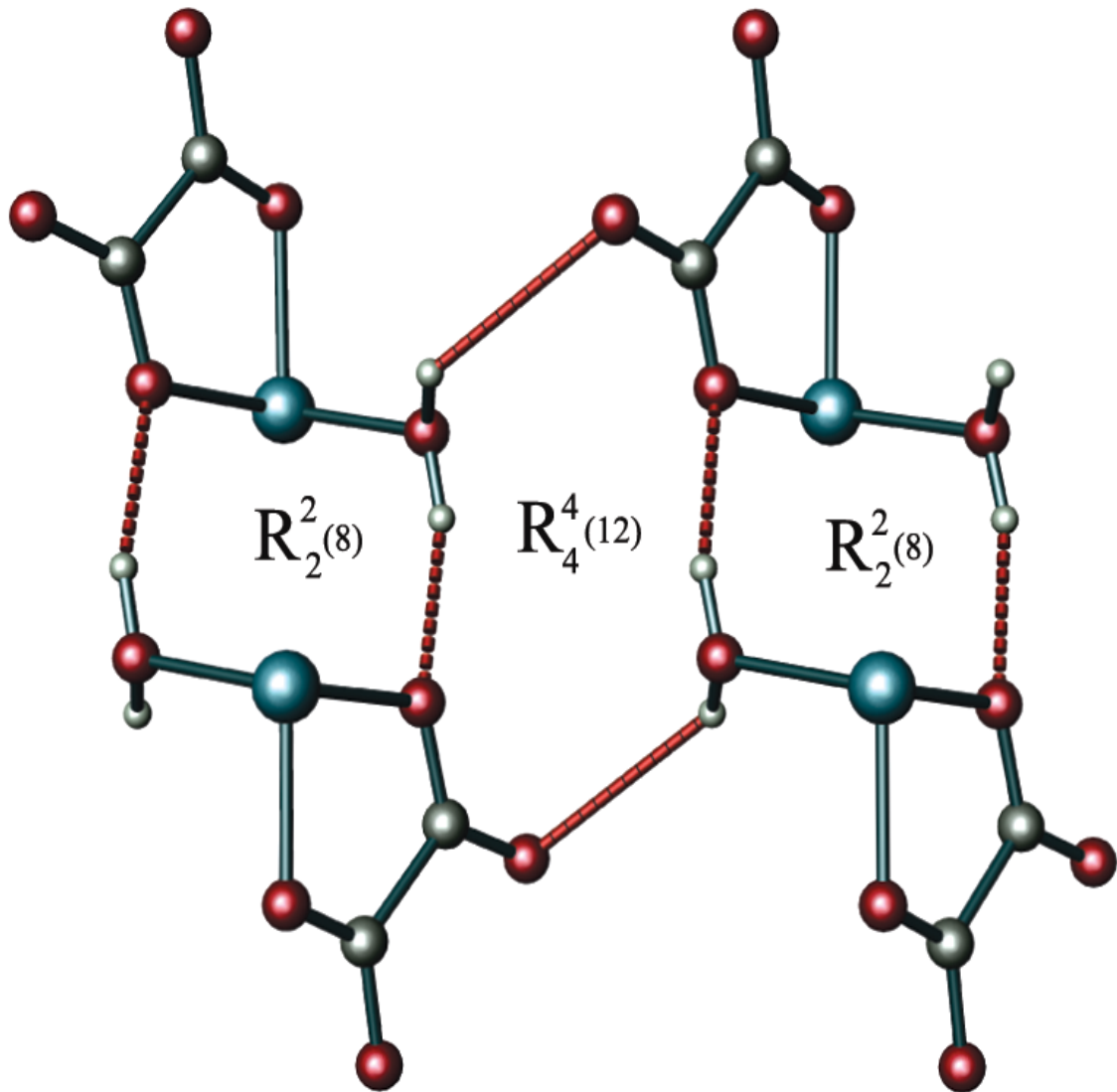
En visionnant cet empilement selon l'axe a, schématisé par la figure 31, nous retrouvons d'un côté l'alternance des octaèdres avec les oxalates (enchaînement bidimensionnel), d'un autre côté ; nous voyons clairement que la jonction des couches par le biais des liaisons hydrogènes (empilement) forme des cavités.



**Figure 31 : Vue en perspective de l'empilement de la structure du polymère**  
 **$\{[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  selon l'axe a**

Dans la figure 32 ci-après, nous avons regardé de plus près ces cavités en les zoomant, il s'avère que ce sont deux cycles ayant pour motifs  $\mathbf{R}_4^4(12)$  et  $\mathbf{R}_2^2(8)$ .

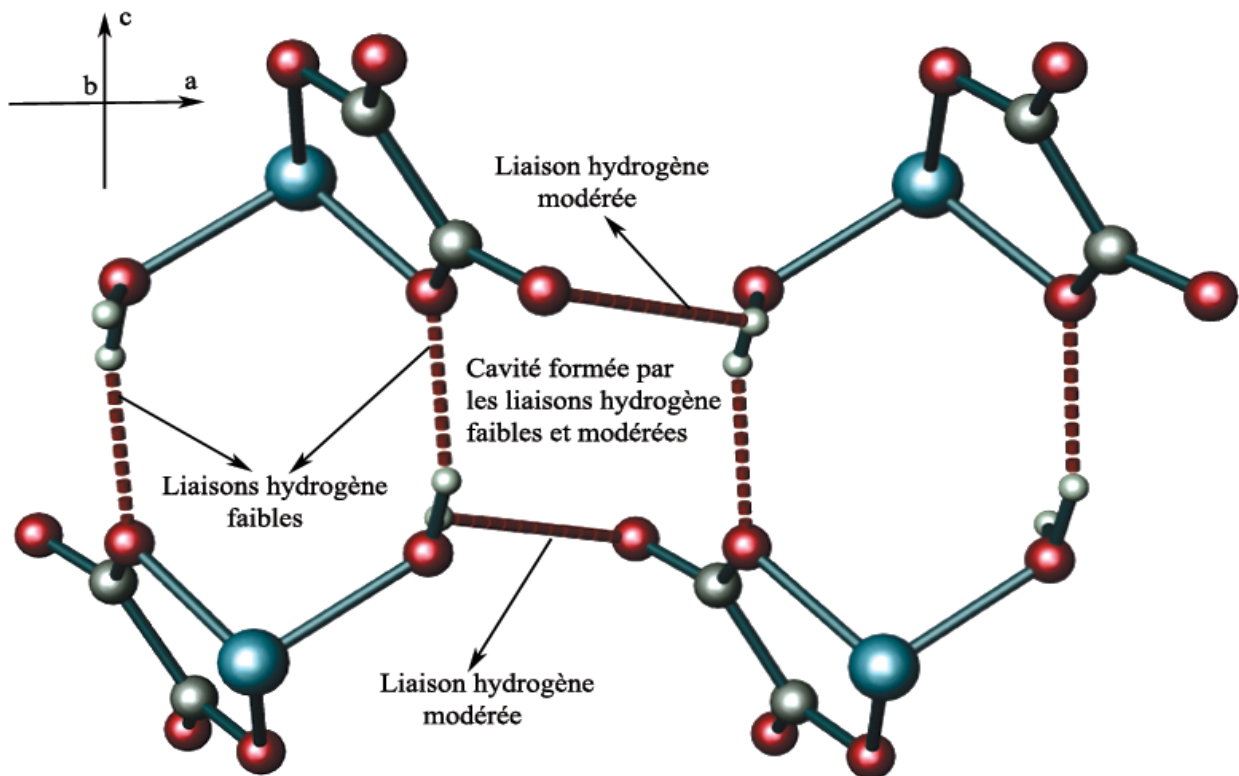
Ainsi à l'échelle tridimensionnelle, les couches formées par l'alternance des octaèdres et des oxalates, se rejoignent par le biais de ces cycles.



**Figure 32 : Cycles formés par les liaisons hydrogène à l'échelle tridimensionnelle**

En changeant de direction, cette fois-ci selon l'axe b (voir figure 33), les cavités que nous avons visionnés dans la figure 31, se présentent différemment car elles sont formées en hauteur et en largeur par respectivement des liaisons hydrogène faibles et modérées.





**FIGURE 33 : Zoom d'une cavité formée par les liaisons hydrogène faibles et modérées**

► **Conclusion :**

Un monocristal de couleur bleue, obtenu de façon fortuite ; s'est révélé être un polymère de coordination original, formé à la base, d'un ligand oxalate et d'un atome de nickel, il s'agit du poly [aqua-oxalato Nickel (II)].

L'analyse par diffraction des rayons X, a permis la détermination du système cristallin orthorhombique et du groupe d'espace  $P_{bca}$ .

Pour parfaire la description de la structure, nous avons identifié et défini trois paramètres importants qui nous ont permis de classer le polymère, il s'agit de :

- L'enchaînement du polymère et donc sa dimension structurale ;
- La connectivité du métal dans l'enchaînement polymérique ;
- L'empilement de la structure : les liaisons hydrogène.

Ainsi, nous sommes en présence d'un polymère bidimensionnel ; de connectivité simple et **d'ordre 5** dont l'empilement est assuré par des liaisons hydrogène homonucléaires; faibles  $O_{1W}-H_{1W}\dots O_3$  et modérées  $O_{1W}-H_{2W}\dots O_1$ .



*CONCLUSION  
GENERALE*

## CONCLUSION GENERALE

Nous sommes parvenus à synthétiser, par voie hydrothermale et, étudier par diffraction des rayons X, deux complexes isostructuraux et originaux, à base de fer et de manganèse, ainsi qu'un nouveau polymère de coordination à base de nickel. Il s'agit :

- Du diaquabis [5-(pyrazine-2yl- $\kappa N^1$ )-1H-tétrazolato- $\kappa N^1$ ] manganèse (II)[75] ;
- Du diaquabis [5-(pyrazine-2yl- $\kappa N^1$ )- 1H-tétrazolato- $\kappa N^1$ ] fer (II) ;
- Du poly [aqua-oxalato nickel (II)].

Les complexes  $[Mn(C_5H_3N_6)_2(H_2O)_2]$  et  $[Fe(C_5H_3N_6)_2(H_2O)_2]$  sont isomorphes car ils possèdent le même ligand, le (5-(pyrazinyle) tétrazolate), ils ne diffèrent que par le métal ; l'un est à base de manganèse et de fer.

L'analyse par diffraction des rayons X, a révélé que ces complexes cristallisent dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace  $P_{21} \setminus n$ .

L'unité asymétrique des deux structures est constituée d'un métal (Mn ou Fe), situé sur un centre d'inversion, chélaté de part et d'autre par les azotes  $N_1$  et  $N_5$  des cycles respectifs tétrazole et pyrazinyle qui constituent le ligand.

Nous avons effectué une étude pour établir le mode de liaison du (5-(pyrazinyle) tétrazolate) avec le métal, il en est ressorti que nous étions en présence d'un ligand radicalaire X, dont la hapticité est de deux (dihapto).

En référence à la partie théorique chapitre II, sous chapitre (V-2), nous avons conclu que le mode de coordination de ce dernier était de type I.

Le métal est chélaté de part et d'autre par deux ligand en position trans et, est lié en position axiale à deux molécules d'eau, ce qui confère aux structures des deux complexes une géométrie octaédrique et, au métal une coordinence de 6.

L'enchaînement bidimensionnel des molécules organométalliques, est assuré par des liaisons hydrogène intermoléculaires, faibles et hétéronucléaires. Les couches bidimensionnelles formées par ces molécules, sont bâties sur la base d'un cycle ayant pour motif  $R_4^4$  (32) et, s'alignent sur deux plans, formant ainsi, un angle de  $25.90^\circ$ .

La jonction entre ces couches ou l'empilement, est assuré par des liaisons hydrogène faibles et modérées, intermoléculaires.

A l'échelle tridimensionnelle, les liaisons hydrogène sont bâties sur la base de trois cycles ayant pour motifs :  $R_1^1(5)$  ;  $R_2^2(9)$  et  $R_6^6(24)$ .

Un beau cristal de couleur bleue, obtenu par inadvertance lors d'une manipulation, s'est révélé être un nouveau polymère de coordination très intéressant ; il s'agit du **Poly [aqua-oxalato Nickel (II)]**. Le ligand à base d'acide oxalique, nous a certes écartés de notre recherche ; il n'en reste pas moins que, nous avons quand même réussi, à synthétiser un polymère à base d'un métal de transition.

L'analyse par diffraction des rayons X du monocristal, a défini le groupe d'espace Pbcu du système orthorhombique.

L'environnement de l'atome de nickel, est constitué de deux ligands oxalate, le chélatant de part et d'autre avec deux oxygènes et, en position axiale, une molécule d'eau et un oxygène ; ce qui lui confère une géométrie octaédrique et une coordinence de 6.

L'enchaînement des monomères, est assuré par des liaisons covalentes entre le nickel et l'atome d'oxygène  $O_{4-e}$  en position axiale du ligand oxalate.

Ce dernier, est coordiné au métal par une combinaison des modes I et III, en référence à la figure 24 du chapitre II de la partie expérimentale. Nous concluons que le ligand oxalate est **pentadentate** par rapport au nickel.

Dans la chaîne polymérique, le nickel a une **connectivité simple, d'ordre 5**.

L'empilement de la structure du Poly [aqua-oxalato Nickel (II)], est assuré par des liaisons hydrogène homonucléaires, faibles et modérées, dont le donneur est l'oxygène de la molécule d'eau et les accepteurs, les oxygènes  $O_1$  et  $O_3$  du ligand oxalate.

A l'échelle tridimensionnelle, les couches formées par l'alternance des octaèdres et des oxalates, se rejoignent par le biais des deux cycles ayant pour motifs  **$R_4^4(12)$  et  $R_2^2(8)$** .

Nous nous sommes basés sur trois paramètres importants pour classer ce polymère, à savoir :

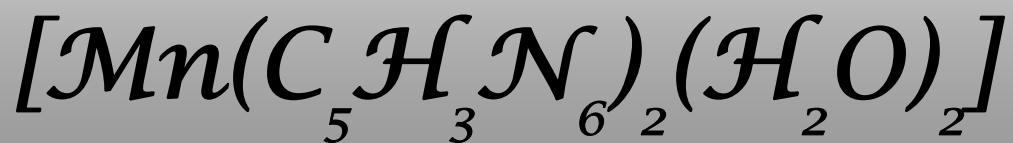
- ▶ Sa dimension structurale ;
- ▶ La connectivité du métal dans l'enchaînement polymérique ;
- ▶ L'empilement de la structure : les liaisons hydrogène.

Le polymère  $\{[Ni(C_2O_4)(H_2O)]\}_n$  est **bidimensionnel**, la connectivité du métal dans la chaîne polymérique est **simple et d'ordre 5** et l'**empilement** est assuré par des **liaisons hydrogène faibles et modérées**.

# *ANNEXES*

# *ANNEXE I*

## *Le complexe*



**Tableau 1 : Positions des atomes autres que les hydrogènes et facteurs  
d'agitation thermiques isotropes  
(avec  $U_{(eq)}$  défini comme  $1/3$  du tenseur  $U_{ij}$ )**

Atomes	x	y	z	$U_{(eq)}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Mn <sub>1</sub>	1/2	1/2	1/2	0.0369(2)
O <sub>1w</sub>	0.6043(4)	0.54356(18)	0.3314(2)	0.0594(7)
N <sub>1</sub>	0.2029(3)	0.40398(16)	0.37927(19)	0.0397(5)
N <sub>2</sub>	-0.0133(4)	0.4175(2)	0.3085(2)	0.0514(7)
N <sub>3</sub>	-0.0916(4)	0.3198(2)	0.2540(2)	0.0538(7)
N <sub>4</sub>	0.0729(3)	0.24109(18)	0.2881(2)	0.0437(6)
N <sub>5</sub>	0.6376(3)	0.31516(15)	0.49527(17)	0.0357(5)
N <sub>6</sub>	0.7358(4)	0.0845(2)	0.4699(3)	0.0600(8)
C <sub>1</sub>	0.8442(4)	0.2699(2)	0.5517(2)	0.0429(7)
C <sub>2</sub>	0.8924(5)	0.1550(2)	0.5389(3)	0.0512(8)
C <sub>3</sub>	0.5299(5)	0.1291(2)	0.4142(3)	0.0496(8)
C <sub>4</sub>	0.4784(4)	0.24394(17)	0.4261(2)	0.0342(6)
C <sub>5</sub>	0.2530(4)	0.29396(18)	0.3644(2)	0.0356(6)

**Tableau 2 : Positions des atomes d'hydrogène et facteurs d'agitation  
thermiques isotropes**

Atomes	x	y	z	$U_{(iso)}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
H <sub>1</sub>	0.95913	0.31639	0.60107	0.0515
H <sub>1w</sub>	0.55490	0.60414	0.28689	0.0713
H <sub>2</sub>	1.03881	0.12689	0.57980	0.0614
H <sub>2w</sub>	0.71324	0.51336	0.32560	0.0713
H <sub>3</sub>	0.41556	0.08192	0.36530	0.0595

**Tableau 3: Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ )**

Atomes	$U_{(1,1)}$ ou $U$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
<b>Mn<sub>1</sub></b>	0.0468(3)	0.0224(2)	0.0400(3)	-0.0037(2)	0.0083(2)	-0.0022(2)
<b>O<sub>1w</sub></b>	0.0746(14)	0.0518(11)	0.0596(12)	0.0193(9)	0.0312(10)	0.0217(10)
<b>N<sub>1</sub></b>	0.0387(9)	0.0319(9)	0.0448(10)	-0.0024(7)	0.0040(8)	0.0010(7)
<b>N<sub>2</sub></b>	0.0449(11)	0.0483(12)	0.0566(13)	0.0012(10)	0.0051(9)	0.0102(9)
<b>N<sub>3</sub></b>	0.0414(10)	0.0593(14)	0.0546(12)	-0.0054(10)	0.0009(9)	0.0022(10)
<b>N<sub>4</sub></b>	0.0399(10)	0.0422(10)	0.0449(10)	-0.0097(8)	0.0035(8)	-0.0047(8)
<b>N<sub>5</sub></b>	0.0399(9)	0.0297(8)	0.0362(9)	-0.0034(7)	0.0075(7)	-0.0020(7)
<b>N<sub>6</sub></b>	0.0555(13)	0.0358(11)	0.0827(18)	-0.0013(11)	0.0064(12)	0.0098(10)
<b>C<sub>1</sub></b>	0.0407(11)	0.0423(12)	0.0424(11)	-0.0016(9)	0.0046(9)	-0.0009(9)
<b>C<sub>2</sub></b>	0.0441(12)	0.0469(13)	0.0584(15)	0.0047(11)	0.0056(11)	0.0106(10)
<b>C<sub>3</sub></b>	0.0491(13)	0.0300(10)	0.0651(16)	-0.0080(10)	0.0062(11)	-0.0013(9)
<b>C<sub>4</sub></b>	0.0377(10)	0.0278(9)	0.0362(10)	-0.0022(7)	0.0080(8)	-0.0013(7)
<b>C<sub>5</sub></b>	0.0371(10)	0.0317(9)	0.0368(10)	-0.0042(8)	0.0074(8)	-0.0029(8)

**Tableau 4: Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ )**

<b>Mn<sub>1</sub> – O<sub>1w</sub></b>	2.144(2)	<b>N<sub>4</sub> – C<sub>5</sub></b>	1.329(3)
<b>Mn<sub>1</sub> – N<sub>1</sub></b>	2.2190(19)	<b>N<sub>5</sub> – C<sub>4</sub></b>	1.340(3)
<b>Mn<sub>1</sub> – N<sub>5</sub></b>	2.3195(18)	<b>N<sub>5</sub> – C<sub>1</sub></b>	1.334(3)
<b>Mn<sub>1</sub> – O<sub>1wa</sub></b>	2.144(2)	<b>N<sub>6</sub> – C<sub>3</sub></b>	1.326(4)
<b>Mn<sub>1</sub> – N<sub>1a</sub></b>	2.2190(19)	<b>N<sub>6</sub> – C<sub>2</sub></b>	1.325(4)
<b>Mn<sub>1</sub> – N<sub>5a</sub></b>	2.3195(18)	<b>C<sub>1</sub> – C<sub>2</sub></b>	1.391(3)
<b>O<sub>1w</sub> – H<sub>2w</sub></b>	0.7500	<b>C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub></b>	1.393(3)
<b>O<sub>1w</sub> – H<sub>1w</sub></b>	0.8700	<b>C<sub>4</sub> – C<sub>5</sub></b>	1.458(3)
<b>N<sub>1</sub> – C<sub>5</sub></b>	1.342(3)	<b>C<sub>1</sub> – H<sub>1</sub></b>	0.9300
<b>N<sub>1</sub> – N<sub>2</sub></b>	1.328(3)	<b>C<sub>2</sub> – H<sub>2</sub></b>	0.9300
<b>N<sub>2</sub> – N<sub>3</sub></b>	1.318(3)	<b>C<sub>3</sub> – H<sub>3</sub></b>	0.9300
<b>N<sub>3</sub> – N<sub>4</sub></b>	1.326(3)		

**Tableau 5 : Les angles de liaison (°)**

$O_{1W} - Mn_1 - N_1$	88.39(8)	$N_2 - N_3 - N_4$	109.1(2)
$O_{1W} - Mn_1 - N_5$	91.32(7)	$N_3 - N_4 - C_5$	105.6(2)
$O_{1W} - Mn_1 - O_{1Wa}$	180.00	$C_1 - N_5 - C_4$	116.47(19)
$O_{1W} - Mn_1 - N_{1a}$	91.61(8)	$Mn_1 - N_5 - C_4$	113.08(14)
$O_{1W} - Mn_1 - N_{5a}$	88.68(7)	$Mn_1 - N_5 - C_1$	130.43(15)
$N_1 - Mn_1 - N_5$	75.21(7)	$C_2 - N_6 - C_3$	116.5(2)
$O_{1Wa} - Mn_1 - N_1$	91.61(8)	$N_5 - C_1 - C_2$	121.8(2)
$N_1 - Mn_1 - N_{1a}$	180.00	$N_6 - C_2 - C_1$	121.9(3)
$N_1 - Mn_1 - N_{5a}$	104.79(7)	$N_6 - C_3 - C_4$	122.5(3)
$O_{1Wa} - Mn_1 - N_5$	88.68(7)	$C_3 - C_4 - C_5$	122.9(2)
$N_{1a} - Mn_1 - N_5$	104.79(7)	$N_5 - C_4 - C_3$	120.9(2)
$N_5 - Mn_1 - N_{5a}$	180.00	$N_5 - C_4 - C_5$	116.23(18)
$O_{1Wa} - Mn_1 - N_{1a}$	88.39(8)	$N_1 - C_5 - N_4$	110.8(2)
$O_{1Wa} - Mn_1 - N_{5a}$	91.32(7)	$N_1 - C_5 - C_4$	122.4(2)
$N_{1a} - Mn_1 - N_{5a}$	75.21(7)	$N_4 - C_5 - C_4$	126.8(2)
$H_{1W} - O_{1W} - H_{2W}$	121.00	$N_5 - C_1 - H_1$	119.00
$Mn_1 - O_{1W} - H_{1W}$	123.00	$C_2 - C_1 - H_1$	119.00
$Mn_1 - O_{1W} - H_{2W}$	114.00	$N_6 - C_2 - H_2$	119.00
$Mn_1 - N_1 - N_2$	142.05(16)	$C_1 - C_2 - H_2$	119.00
$Mn_1 - N_1 - C_5$	113.04(15)	$N_6 - C_3 - H_3$	119.00
$N_2 - N_1 - C_5$	104.81(19)	$C_4 - C_3 - H_3$	119.00
$N_1 - N_2 - N_3$	109.6(2)		

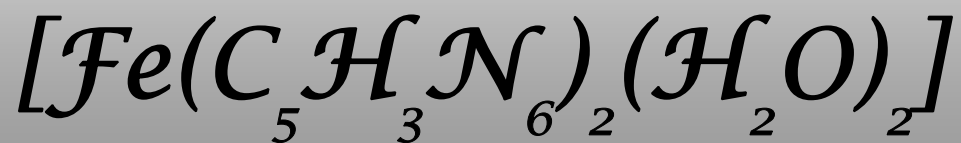


**Tableau 6 : Les angles de torsion (°)**

<b>O<sub>1W</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—N<sub>2</sub></b>	-84.7(3)	<b>N<sub>5</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—N<sub>2</sub></b>	-176.5(3)
<b>O<sub>1W-a</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—N<sub>2</sub></b>	95.3(3)	<b>N<sub>5-a</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—N<sub>2</sub></b>	3.5(3)
<b>O<sub>1W</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—C<sub>5</sub></b>	90.93(16)	<b>N<sub>5</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—C<sub>5</sub></b>	-0.86(15)
<b>O<sub>1W-a</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—C<sub>5</sub></b>	-89.07(16)	<b>N<sub>5-a</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—C<sub>5</sub></b>	179.14(15)
<b>N<sub>1-a</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>1</sub></b>	1.2(2)	<b>O<sub>1W</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub></b>	-88.34(16)
<b>N<sub>1</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub></b>	-0.35(15)	<b>O<sub>1W-a</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub></b>	91.66(16)
<b>O<sub>1W</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>1</sub></b>	93.2(2)	<b>N<sub>1</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>1</sub></b>	-178.8(2)
<b>O<sub>1W-a</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>1</sub></b>	-86.8(2)	<b>N<sub>1-a</sub>—Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub></b>	179.65(15)
<b>Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—N<sub>2</sub>—N<sub>3</sub></b>	176.37(19)	<b>Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>—N<sub>4</sub></b>	-177.87(15)
<b>N<sub>2</sub>—N<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>—N<sub>4</sub></b>	-0.6(3)	<b>C<sub>5</sub>—N<sub>1</sub>—N<sub>2</sub>—N<sub>3</sub></b>	0.5(3)
<b>N<sub>2</sub>—N<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>—C<sub>4</sub></b>	179.3(2)	<b>Mn<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>—C<sub>4</sub></b>	2.1(3)
<b>N<sub>1</sub>—N<sub>2</sub>—N<sub>3</sub>—N<sub>4</sub></b>	-0.2(3)	<b>N<sub>2</sub>—N<sub>3</sub>—N<sub>4</sub>—C<sub>5</sub></b>	-0.2(3)
<b>N<sub>3</sub>—N<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>—N<sub>1</sub></b>	0.5(3)	<b>N<sub>3</sub>—N<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>—C<sub>4</sub></b>	-179.4(2)
<b>Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub></b>	1.4(2)	<b>Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>3</sub></b>	-179.1(2)
<b>C<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>3</sub></b>	-0.4(3)	<b>Mn<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub></b>	178.76(19)
<b>C<sub>1</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub></b>	-179.87(19)	<b>C<sub>4</sub>—N<sub>5</sub>—C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub></b>	0.3(3)
<b>C<sub>3</sub>—N<sub>6</sub>—C<sub>2</sub>—C<sub>1</sub></b>	-0.4(5)	<b>C<sub>2</sub>—N<sub>6</sub>—C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub></b>	0.3(5)
<b>N<sub>5</sub>—C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>—N<sub>6</sub></b>	0.1(4)	<b>N<sub>6</sub>—C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub></b>	179.5(3)
<b>N<sub>6</sub>—C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>—N<sub>5</sub></b>	0.1(4)	<b>C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>—N<sub>4</sub></b>	-2.0(4)
<b>N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>—N<sub>1</sub></b>	-2.5(3)	<b>N<sub>5</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>—N<sub>4</sub></b>	177.5(2)
<b>C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>—N<sub>1</sub></b>	178.1(2)		

# *ANNEXE II*

## *Le complexe*



**Tableau 1 : Positions des atomes autres que les hydrogènes et facteurs d'agitation thermiques isotropes (avec  $U_{(eq)}$  défini comme  $1/3$  du tenseur  $U_{ij}$ )**

Atomes	x	y	z	$U_{(eq)}$ [ $\text{Å}^2$ ]
Ni <sub>1</sub>	0.53224(7)	0.51614(4)	0.16630(3)	0.0140(1)
O <sub>1W</sub>	0.2620(5)	0.4624(4)	0.09290(18)	0.0338(8)
O <sub>1</sub>	0.7439(4)	0.3985(2)	0.08844(13)	0.0191(6)
O <sub>2</sub>	0.5340(4)	0.3295(2)	0.23721(15)	0.0169(6)
O <sub>3</sub>	0.9207(4)	0.1900(2)	0.08906(15)	0.0192(6)
O <sub>4</sub>	0.6771(4)	0.1092(2)	0.23313(14)	0.0165(5)
C <sub>1</sub>	0.7845(5)	0.2772(3)	0.11957(18)	0.0140(7)
C <sub>2</sub>	0.6540(4)	0.2351(3)	0.20407(18)	0.0136(6)

**Tableau 2 : Positions des atomes d'hydrogène et facteurs d'agitation thermiques isotropes**

Atomes	x	y	z	$U_{(iso)}$ [ $\text{Å}^2$ ]
H <sub>1W</sub>	0.24877	0.36196	0.07043	0.0405
H <sub>2W</sub>	0.23327	0.51666	0.04153	0.0405

**Tableau 3: Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{Å}^2$ )**

Atomes	$U_{(1,1)}$ ou U	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
Ni <sub>1</sub>	0.0151(3)	0.0107(2)	0.0161(2)	0.0005(1)	-0.0002(1)	-0.0001(1)
O <sub>1</sub>	0.0230(12)	0.0151(10)	0.0192(10)	0.0042(8)	0.0043(8)	0.0036(8)
O <sub>1W</sub>	0.0305(15)	0.0407(16)	0.0301(13)	0.0013(11)	-0.0051(12)	-0.0087(12)
O <sub>2</sub>	0.0183(10)	0.0134(10)	0.0191(10)	0.0024(8)	0.0041(8)	0.0020(8)
O <sub>3</sub>	0.0244(11)	0.0139(10)	0.0193(10)	0.0011(8)	0.0039(8)	0.0032(8)
O <sub>4</sub>	0.0182(9)	0.0113(9)	0.0200(9)	0.0034(7)	0.0020(8)	0.0008(8)
C <sub>1</sub>	0.0168(12)	0.0122(12)	0.0130(11)	0.0003(9)	0.0002(9)	-0.0006(9)
C <sub>2</sub>	0.0118(11)	0.0127(11)	0.0162(11)	0.0002(9)	0.0015(9)	-0.0001(9)

**Tableau 4 : Distances interatomiques (Å)**

Ni <sub>1</sub> —O <sub>1</sub>	2.059(2)	O <sub>2</sub> —C <sub>2</sub>	1.251(3)
Ni <sub>1</sub> —O <sub>1w</sub>	2.040(3)	O <sub>3</sub> —C <sub>1</sub>	1.251(4)
Ni <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	2.052(2)	O <sub>4</sub> —C <sub>2</sub>	1.269(3)
Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-b</sub>	2.159(2)	O <sub>1w</sub> —H <sub>1w</sub>	1.0100
Ni <sub>1</sub> —O <sub>3-e</sub>	2.024(2)	O <sub>1w</sub> —H <sub>2w</sub>	0.9400
Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-e</sub>	2.210(2)	C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.548(4)
O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub>	1.256(3)		

**Tableau 5 : Les angles de liaison (°)**

O <sub>1</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>1w</sub>	93.54(11)	Ni <sub>1</sub> —O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub>	113.44(18)
O <sub>1</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	80.39(8)	Ni <sub>1</sub> —O <sub>2</sub> —C <sub>2</sub>	113.72(19)
O <sub>1</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-b</sub>	169.12(8)	Ni <sub>1-d</sub> —O <sub>3</sub> —C <sub>1</sub>	114.31(19)
O <sub>1</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>3-e</sub>	91.11(8)	Ni <sub>1-a</sub> —O <sub>4</sub> —C <sub>2</sub>	123.60(18)
O <sub>1</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-e</sub>	88.42(9)	Ni <sub>1-d</sub> —O <sub>4</sub> —C <sub>2</sub>	107.50(17)
O <sub>1w</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	94.21(12)	Ni <sub>1-a</sub> —O <sub>4</sub> —Ni <sub>1-d</sub>	128.86(9)
O <sub>1w</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-b</sub>	90.31(11)	Ni <sub>1</sub> —O <sub>1w</sub> —H <sub>2w</sub>	117.00
O <sub>1w</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>3-e</sub>	90.19(12)	H <sub>1w</sub> —O <sub>1w</sub> —H <sub>2w</sub>	103.00
O <sub>1w</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-e</sub>	170.16(11)	Ni <sub>1</sub> —O <sub>1w</sub> —H <sub>1w</sub>	119.00
O <sub>2</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-b</sub>	89.18(8)	O <sub>3</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	118.1(2)
O <sub>2</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>3-e</sub>	170.64(10)	O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> —O <sub>3</sub>	126.0(3)
O <sub>2</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-e</sub>	95.63(8)	O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	115.9(2)
O <sub>3-e</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-b</sub>	99.06(8)	O <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> —O <sub>4</sub>	126.0(3)
O <sub>4-b</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-e</sub>	89.52(8)	O <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> —C <sub>1</sub>	116.3(2)
O <sub>3-e</sub> —Ni <sub>1</sub> —O <sub>4-e</sub>	80.13(8)	O <sub>4</sub> —C <sub>2</sub> —C <sub>1</sub>	117.7(2)

**Tableau 6 : Les angles de torsion (°)**

$O_{1W}-Ni_1-O_1-C_1$	-96.9(2)	$Ni_1-O_1-C_1-O_3$	-173.9(2)
$O_2-Ni_1-O_1-C_1$	-3.2(2)	$Ni_1-O_1-C_1-C_2$	5.3(3)
$O_{3-e}-Ni_1-O_1-C_1$	172.9(2)	$Ni_1-O_2-C_2-O_4$	-177.3(2)
$O_{4-e}-Ni_1-O_1-C_1$	92.8(2)	$Ni_1-O_2-C_2-C_1$	2.5(3)
$O_1-Ni_1-O_2-C_2$	0.13(19)	$Ni_{1-d}-O_3-C_1-O_1$	172.6(2)
$O_{1W}-Ni_1-O_2-C_2$	93.0(2)	$Ni_{1-d}-O_3-C_1-C_2$	-6.6(3)
$O_{4-b}-Ni_1-O_2-C_2$	-176.7(2)	$Ni_{1-a}-O_4-C_2-O_2$	11.6(4)
$O_{4-e}-Ni_1-O_2-C_2$	-87.3(2)	$Ni_{1-a}-O_4-C_2-C_1$	-168.06(17)
$O_{1W}-Ni_1-O_{4-b}-C_{2-b}$	-127.1(2)	$Ni_{1-d}-O_4-C_2-O_2$	-166.3(2)
$O_2-Ni_1-O_{4-b}-C_{2-b}$	138.7(2)	$Ni_{1-d}-O_4-C_2-C_1$	14.1(3)
$O_1-Ni_1-O_{3-e}-C_{1-e}$	-98.8(2)	$O_1-C_1-C_2-O_2$	-5.4(4)
$O_{1W}-Ni_1-O_{3-e}-C_{1-e}$	167.7(2)	$O_1-C_1-C_2-O_4$	174.3(3)
$O_1-Ni_1-O_{4-e}-C_{2-e}$	104.85(18)	$O_3-C_1-C_2-O_2$	173.9(3)
$O_2-Ni_1-O_{4-e}-C_{2-e}$	-174.97(18)	$O_3-C_1-C_2-O_4$	-6.4(4)

# *REFERENCES*

## **REFERENCES**

- [1] J. A. Bladin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 18, 1544, 1885.
- [2] Butler, R. N. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon: Oxford, UK, vol 4, p621, 1996.
- [3] Upadhayaya, R. S. Sinha, N.; Jain, S.; Kishare, N.; Chandra, R.; Arora, S. K. *Bioorg. Med. Chem.*, 12, 2225-2238. 2004.
- [4] Tompa, A. S. *Thermochim. Acta*, 80, 367-377, 1984
- [5] H. Zhao, Zhi-Rong Qu, Heng-Yun. Ye and Ren-GEN; Xiong.; *Chem. Soc. Rev.*, 37, 84-100, 2008.
- [6] P. Arnaud, B. Jamart, J. Bodiguel, N. Brosse, *Chim. Org. Cours.* 17<sup>e</sup> Ed. 2004.
- [7] T. Eicher and S. Hauptmann., Wiley-VCH. Verlag Gmbh and co. KGaA. ISBN : 3-527-30720-6, 2003.
- [8] Dictionary.Sensagent.com, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 4314-4318, 2002.
- [9] Dictionary.Sensagent.com, *J. Org. Chem.*, 15, 1082-1092, 1950.
- [10] J.H. Markgraf, W.T.Bachmann and D.P. Hollis; *J. Org. Chem.*; 30, 3472, 1965.
- [11] E.W. Thomas; *Synthesis*, 767, 1993.
- [12] S.J. Wittenberger and B. G. Donner; *J. Org. Chem.*, 58, 4139, 1993.
- [13] J. Geisenberger, j. Erbe, Heidrich, U. Nagel and W. Beck; *Z. Naturforsch., Teil B*, 42, 55, 1987.
- [14] R. N. Butler and V. C. Garvin; *J. Chem. Res.* 5(S), 122, 1982.
- [15] R. A. Henry; *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4470, 1951.
- [16] R. K. Russel and W. V. Murray; *J. Org. Chem.*, 58, 5023, 1993.
- [17] R. N. Butler and V. C. Garvin; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 390, 1981.
- [18] D. Moderhack and A. Lembcke; *Chem.-Ztg.*, 108, 188, 1984.
- [19] R.Raap; *Can. J. Chem.*; 47, 3677, 1969.
- [20] L. Bruché, L. Garantiand G. Zecchi; *Synth. Commun.*, 22, 309, 1992.
- [21] S. Ito, Y. Tanaka and A. Kakehi; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 539, 1984.
- [22] A. K. Kruglik, E. M. Rakhman'ko, O. N. Bubel, S. M. Leschchev and G. V. Astratyn; *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 62, 604(Chem. Abstr., 1989, 111, 103313), 1989.
- [23] V. M. Tsentovskii, V. Bashkirtseva, M. I. Eugen'ev, Z. P. Ivanova, G. I. Koldobiskii, V. S. Poplavskii and V. A. Ostrovskii; *khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1556 (Chem. Abstr., 1984, 100, 138527), 1983.
- [24] S. Amigoni. H. Fensterbank et A. Gaucher., *Chimie. Organique. ChapI.* Ed Belin, 2004.

- [25] W. D. Krugh and L. P. Gold; *J. Mol. Spectrosc.*, 49, 423, 1974.
- [26] M. H. Palmer, Simpson and J. R. Wheeler; *Z. Naturforsch., Teil A*, 36, 1246, 1981.
- [27] D. S. Wafford, D. M. Forkey and J. G. Russell; *J. Org. Chem.*, 47, 5132. E, 1982. Bojarska-Olejnik, L. Stefaniak, M. Witanowski and G. A. Webb; *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 33, 375. E, 1985. Bojarska-Olejnik, L. Stefaniak, M. Witanowski, B. T. Hamdi and G. A. Webb; *Magn. Reson. Chem.*, 23, 166, 1985.
- [28] R. Faure, E.-J. Vincent and J. Elguero; *Heterocycles*, 20, 1713, 1983.
- [29] N. Van der putten, D. Heijdenrijk and H. Schenk; *Cryst. Struc. Commun.*, 321, 1974.
- [30] J. Geisenberger, J. Heidrich, U. Nagel and W. Beck; *Z. Naturforsch., Teil B*, 42, 55, 1987.
- [31] J. Kaczmarek, H. Smagowski and Z. Grzonka; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1670, 1979.
- [32] E. Cubero, M. Orozco, F. J. Luque, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 4723, 1998.
- [33] G. Maier, J. Eckwerth, A. Bothur, H. P. Reisenauer, C. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* 1041, 1996.
- [34] K. Koguro, T. Oga, S. Mitsui, R. Orita, *Synthesis* 1998, 910; Z. P. Demko, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 66, 7945, 2001.
- [35] D. Astruc., *Chimie organométallique*, Chap I., EDP. Sciences, 2000.
- [36] P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich and O. A. Ivashkevich, *Russ. Chem. Rev.*, 75, 507, 2006.
- [37] Hong Zhao, Zhi-Rong Qu, Heng-Yun Ye and Ren-Gen Xiong, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 84–100 | 85, 2008.
- [38] R. G. Xiong, X. Xue, H. Zhao, X. Z. You, B. F. Abrahams and Z. L. Xue, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 3800, 2002. X.-S. Wang, Y. Z. Tang, X. F. Huang, Z. R. Qu, C. M. Che, P. W. H. Chan and R. G. Xiong, *Inorg. Chem.*, 44, 5278, 2005. 18 T. Wu, B.-H. Yi and D. Li, *Inorg. Chem.*, 44, 4130, 2005.
- [39] H. Singh, A. S. Chawla, V. K. Kapoor, D. Paul and R. K. Malhotra; “Progress in medicinal chemistry,” ed. G. P. Ellis and G. B. West, Elsevier, North-Holland, vol. 17, p. 151, 1980. NR. N. Buttler; *Comp. Heterocycl. Chem.*, 1<sup>st</sup> edn., 5, 791, 1984.
- [40] R. N. Buttler; *Adv. Heterocycl. Chem.*, 21, 323, 1977.
- [41] M. E. Pierce, D. J. Carini, G. F. Huhn, G. J. Wells and J. F. Arnett; *J. Org. Chem.*, 58, 4642, 1993.
- [42] S. S. T. Chen, L. T. So and R. F. White; US pat. 5218125, 1993. (*Chem. Abstr.*, 119, 203419, 1993).



- [43] N. P. Peet, L. E. Baugh, S. Sunder, J. E. Lewis, E. H. Mathews, E. E. Olberding and D. N. Shah; *J. Med. Chem.*, 29, 2403, 1986.
- [44] E. Makino, N. Iwasaki, N. Yagi, T. Ohashi, H. Kato, Y. Ito and H. Azuma; *Chem. Pharm. Bull.*, 38, 201 (Chem. Abstr., 113, 40627, 1990), 1990.
- [45] J. P. Yevich, D. L. Temple, Jr., R. R. Covington, D. A. Owens, R. J. Seidehamel and K. W. Dungan; *J. Med. Chem.*, 25, 864, 1982.
- [46] Y. Honma, K. Oda, T. Hashiyama, K. Hanamoto, H. Nakai, H. Inoue, A. Ishida, M. Takeda, Y. Ono and K. Tsuzurahara; *J. Med. Chem.*, 26, 1499, 1983.
- [47] A. Nohara, H. Kuriki, T. Saijo, H. Sujihara, M. Kanno and Y. Sanno; *J. Med. Chem.*, 20, 141, 1977.
- [48] I. Hermez, J. Knoll, J. Sipos, K. Gyres, A. Horvath, L. Vasvari, L. Tardos, M. Balogh, Z. Kapui and I. Papp; *PCT Int. Appl. WO 9304065* (Chem; Abstr., 119, 95545, 1993), 1993.
- [49] P. L. Ornstein, M. B. Arnold, N. K. Augenstein, D. Lodge, J. L. Leander and D. D. Schoepp; *J. Med. Chem.*, 36, 2046, 1993.
- [50] R. N. Patel, C. M. McNamee and L. J. Szarka; *Appl. Microbiol. Biothechnol.*, 38, 56, 1992 (Chem; Abstr., 119, 95 429, 1993).
- [51] N. G. Bollinger, T. Goodson, Jr. and D. K. Herron; *US pat. 4 945 099*, 1990. (Chem. Abstr., 114, 42 277, 1991).
- [52] V. Bernareggi, F. Bonifacio, M. Fano, T. Luciano, G. Battigelli and D. Montana; *Eur. Pat 384 450* (1990) (Chem; Abstr., 114, 247 282, 1991).
- [53] M. Narisada, M. Ohtani, F. Watanabe, T. Matsuura, S. Hagishita and K. Seno; *Eur. Pat 352 083* (1990) (Chem; Abstr., 113, 191 362, 1990).
- [54] E. Holbova, E. Sidoova and M. Zemanova; *Czech Pat 261 442* (1989) (Chem; Abstr., 112, 98 541, 1990).
- [55] M. A. Rustad; *Eur. Pat 288 305* (1988) (Chem; Abstr., 110, 134 873, 1989).
- [56] D. W. Hutchinson and M. Naylor; *Nucleic Acids Res.*, 13, 8519, 1985 (Chem; Abstr., 104, 85 852, 1986).
- [57] A. Roy and S. C. Lahiri; *Indian J. Pharmacol.*, 17, 63, 1985 (Chem; Abstr., 106, 188 648, 1987).
- [58] L. I. Reidalova, A. F. Shivanyuk, E. Daskovskaya, G. S. Stepura and M. O. Losinskii; *Fiziol. Akt. Veshchestva*, 20, 44, 1988 (Chem; Abstr., 109, 224 618, 1988).
- [59] R. Schmierer, H. Mildenberger, R. Handte and H. Buerstell; *Ger. Pat. 3 514 116* (1986) (Chem; Abstr., 106, 115 257, 1987).

- [60] S. K. Sangal and A. Kumar; *Chim. Acta Turc*, 17, 263, 1989 (Chem; Abstr., 114, 143 252, 1991). I. C. Richards and P. S. Thomas; *Pestic. Sci.*, 30, 275, 1990 (Chem; Abstr., 114, 159 031, 1991).
- [61] M. M. Mansuri and A. Mcarthur; *Eur. Pat* 149 269 (1985) (Chem; Abstr., 103, 118 274, 1985). R. M. Scott and W. Fox; *Jpn. Pat.* 63 174 977 (1988) (Chem; Abstr., 110, 23 897, 1989).
- [62] W. H. Owens ; *J. Pharm. Sci.*, 79, 826, 1990 (Chem; Abstr., 114, 3945, 1991). W. H. Owens, M. S. Kellogg, C. A. Klade, D. L. Madigan, R. H. Mazur and G. W. Muller; “sweeteners: Discovery, Molecular Design and Chemoreception,”ACS Symposium Series N°450, ed. D. E. Walters, f; t; Oethofer and G. E. Dubois; *Am. Chem. Soc.*, pp. 100-112, 1991.
- [63] W. H. Owens, M. S. Kellogg, C. A. Klade, D. L. Madigan, R. H. Mazur and G. W. Muller; E. Walters, f; t; Oethofer and G. E. Dubois; *Am. Chem. Soc.*, pp. 100-112, 1991.
- [64] E. Sakamoto, Y.Kaneko, H. Ninomiya, T. Kamio, A. Ezaki, H. Akamatsu and H. Haraga; *Eur. Pat* 241 107 (1987) (Chem; Abstr., 109, 46 023, 1988). A. Kamitakahara, K.Ogi and H. Sakamoto; *Jpn. Pat.* 6 340 140 (1988) (Chem; Abstr., 109, 101 763, 1988).
- [65] S. Kobashi; *Jpn. Pat.* 01 142 722 (1989) (Chem; Abstr., 112, 88 141, 1990).
- [66] D. J. Martella; *US Pat.* 4 632 674 (1986) (Chem. Abstr., 106, 141 002, 1987).
- [67] Demazeau, C. R. *Acad. Sci. Paris, T. 2, Serie II c*, 685, 1999.
- [68] Riman et al., *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 27, 15, 2002.
- [69] Seyhan Ege, dans *Organic Chemistry: “Structure and Reactivity”*, 4ème Edition, Houghton Mifflin Company, New York, 1999.
- [70] R. M. Silverstein, G. C. Bassler et T. C. Morrill, dans « *Identification spectrométrique de composés organiques* », Traduction française de la 5<sup>ème</sup> Edition par E. Larue, DeBoeck Université, Paris, pp 99, 1998.
- [71] M. W. Wong, R. Leung-Toung and C. Wentrup; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2465, 1993.
- [72] M. M. Sokolova, V. V. Melnikov and V. A. Ostrovskii; *Zh. Org; Khim.*, 11, 1744, 1975.
- [73] N. B. Colthup; L. H. Daly; Stephen E. Wiberley, “Introduction to Infrared and Raman spectroscopy”. Second Edition . QD272. S6C64, 1975.
- [74] N. B. Colthup; L. H. Daly; Stephen E. Wiberley, “Introduction to Infrared and Raman spectroscopy”. Second Edition. P 428 N°398, QD272. S6C64, 1975.
- [75] Jun Luo, Xin-Rong Zhang, Li-Li Cui, Wei-Quan Dai and Bao-Shu Liu. *Acta Cryst. C*62, m614- m616, 2006.

- [76] Sur le web : CRISMAT UMR 6508 : Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux de Caen, article 476. Perez Olivier, 2008.
- [77] Sur le web : Brucker\ Nonius KAPPA CCD user manuals. Technical user manual Brucker AXS. Part of 0540712, 2008.
- [78] Crystal Structure Analysis - Principles and Practice by William Clegg, Alexander J. Blake, Robert O. Gould and Peter Main [Review in Acta Cryst.B], 2001.
- [79] Sheldrick, G. M. Acta Cryst. A64, 112–122, 2008.
- [80] Sridhar, B. Srinivasan, N. Dalhus, B & Rajaram, R. K. Acta Cryst. E 58, 0779-078, 2002.
- [81] Altomare. A, Cascarano. G, Giacovazzo. C, Guagliardi. A. J. Appl. Cryst. 26-343–350, 1993.
- [82] Crystal Structure Refinement - A Crystallographer's Guide to SHELXL by Peter Müller, Regine Herbst-Irmer, Anthony Spek, Thomas Schneider and Michael Sawaya. 2006.
- [83] Farrugia, L. J. J. Appl. Cryst. 30, 565, 1997.
- [84] The Chemistry of Heterocycles. Second Edition. T. Eicher and S. Hauptmann. Chap 6-six membered heterocycles, sous-chap- 6.32, 2003.
- [85] Pauling. L. The nature of the chemical bond. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1939.
- [86] A.George,Jeffrey.An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press,Inc, 1997.
- [87] G. A. Jeffrey & L. Lewis, Carbohydr. Res. 60, 179; 1978. R.Taylor, O.Kennard, Acta Cryst. B39, 133, 1983.
- [88] PLATON, A. L. Spek - 40M – version: 310310, (c) 1980–2010.
- [89] Etter, M. C, Accts. Chem. Res23: 120-26, 1990.
- [90] Bernstein, J. R. E. Davis, L. Shimoni, and N. L. Chang. Angew Chem Ind. Ed. Engl. 34: 1555-73, 1995.
- [91] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni and N. L. Chang. Chem. Int. Ed. Engl, 34, 1555-1573, 1995.
- [92] Núñez H, Timor J-Jesús, Server-Carrió J., Soto L, Escrivà E. Inorganica Chimica Acta, 318 8-14, 2001.
- [93] Ray, N. H. "*Inorganic Polymers*; Academic Press", 1978.

## RESUME

Le présent travail a été effectué à l'unité de recherche URCHEMS (unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale) et au département de chimie de l'université Mentouri de Constantine, en collaboration avec le Pr D.Rouag. Il s'agit de la synthèse par voie hydrothermale de polymères (ou complexes) de coordination à base d'un ligand organique et d'un métal de transition.

Nous sommes parvenus à synthétiser les trois composés originaux suivants :

- ▶ le Diaquabis [5-(pyrazine-2yl- $\kappa N^1$ )-1H-tétrazolato- $\kappa N^1$ ] manganèse (II),
- ▶ le Diaquabis [5-(pyrazine-2yl- $\kappa N^1$ )-1H-tétrazolato- $\kappa N^1$ ] fer (II),
- ▶ le poly [aqua-oxalato nickel (II)].

L'analyse structurale par diffraction des rayons X, des deux complexes  $[Mn(C_5H_3N_6)_2(H_2O)_2]$  et  $[Fe(C_5H_3N_6)_2(H_2O)_2]$  a révélé :

- qu'ils sont isostructuraux et isomorphes,
- que le ligand (5-(pyrazinyle) tétrazolate) est radicalaire X et dihapto,
- que l'enchainement bidimensionnel des molécules est assuré par des liaisons hydrogènes faibles,
- que l'empilement des couches est assuré par des liaisons hydrogène faibles et modérées.

Nous avons effectué une étude par diffraction des rayons X du polymère  $\{[Ni(C_2O_4)(H_2O)]\}_n$ , il en est ressorti qu'il est de structure bidimensionnelle, de connectivité simple d'ordre 5, enfin que l'empilement des couches est assuré par des liaisons hydrogène faibles et modérées.

## ABSTRACT

The present work, has been performed at the research unity URCHEMS (research unity of environment and structural molecular chemistry) and also, at the department of chemistry of the university Mentouri Constantine, with the collaboration of professor D. Rouag.

The matter is, to synthesize under hydrothermal conditions, original coordination polymers or complexes with an organic ligand and a transition metal.

These syntheses allowed us to obtain the next three original compounds:

- ▶ Diaquabis [5-(pyrazin-2-yl-  $\kappa N^1$ )-1H-tetrazolato-  $\kappa N^1$ ] manganese (II),
- ▶ Diaquabis [5-(pyrazin-2-yl-  $\kappa N^1$ )-1H-tetrazolato-  $\kappa N^1$ ] iron (II),
- ▶ Poly [aqua-oxalato nickel (II)].

The structural analysis by x-ray diffraction of both complexes  $[Mn(C_5H_3N_6)_2(H_2O)_2]$  and  $[Fe(C_5H_3N_6)_2(H_2O)_2]$  revealed that :

- they are isomorphous, with the same ligand;
- the ligand (5-(pyrazinyl) tétrazolate) is bonded to the metal by two N atoms,
- the linking of molecules is assured by low hydrogen bonds, to give rise to a two dimensional network,
- the junction between layers is assured by low and moderate hydrogen bonds.

The x-ray study of  $\{[Ni(C_2O_4)(H_2O)]\}_n$  polymer, allowed us to conclude that this last has a two dimensional network and a simple five connectivity.

Intermolecular hydrogen-bonds with low and moderate interactions, lead to the formation of a three dimensional network.

## ملخص

تم إنجاز هذا العمل بمخبر الأبحاث (مخبر الأبحاث للكيمياء المحيطة و الجزيئات التركيبية) و بمعهد الكيمياء التابع لجامعة منتوري بقسنطينة, و ذلك بالتعاون مع الأستاذ رواق جميل.  
هذا العمل هو التركيب بطريقة هيدروحرارية للبوليمرات و المعقدات التنسيقية المتكونة من يغند عضوي و معدن إنتقالي.  
لقد إستعطنا تركيب ثلاثة مركبات تنسيقية جديدة:

- ▶ le Diaquabis [5-(pyrazine-2yl-κN<sup>1</sup>)-1H-tétrazolato-κN<sup>1</sup>] manganèse (II),
- ▶ le Diaquabis [5-(pyrazine-2yl-κN<sup>1</sup>)- 1H-tétrazolato-κN<sup>1</sup>] fer (II),
- ▶ le poly [aqua-oxalato nickel (II)].

قمنا عن طريق الأشعة السينية بتحليل المعقدات [Mn(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] و [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] و استنتجنا أن لديهما نفس الهيكلية.

من جهة أخرى اليغند(5-(pyrazinyle) tétrazolate) مرتبط بالمعدن عن طريق ذرتان من الأزوت. كذلك التسلسل الثنائي للشبكة مؤمن بواسطة الروابط الهيدروجينية الضعيفة.

أما تراكم الطبقات, فهو مؤمن بواسطة الروابط الهيدروجينية المتوسطة و الضعيفة, و ذلك يؤسس شبكة ثلاثية الأبعاد.  
لقد قمنا بدراسة البوليمار { [Ni(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] }<sub>n</sub> عن طريق تحليل الأشعة السينية, و استنتجنا أن بنيته ثنائية, و أن اتصاله بالنيكل من الدرجة خمسة, و كذلك أن تراكم الطبقات مؤمن بواسطة الروابط الهيدروجينية الضعيفة و المتوسطة و التي تؤسس شبكة ثلاثية الأبعاد.