

# République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique

Université Constantine 1. Faculté des sciences Exactes

Département de Chimie

N° d'ordre :..... /.... / 2014

Série:..... /.... / 2014

## MEMOIRE DE MAGISTERE

*Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère en chimie*

*Option : Chimie Inorganique*

Intitulé :

**Synthèse et étude structurale par**  
**diffraction des rayons X sur monocristal**  
**de nouveaux complexes et polymères de**  
**coordination à base d'hétérocycles**

Par : Mme MAZA SOUMEYA Ép. DEGHDEGH

Devant le jury :

Président : H. Merazig, Professeur, Université Constantine 1

Rapporteur : A. Cherouana, Professeur, Université Constantine 1

Examineurs :

L. Bendjeddou, Professeur, Université Constantine 1

F. Boudjaada, Professeur, Université Constantine 1

A. Beghidja, Professeur, Université Constantine 1

## **REMERCIEMENTS**

*La rédaction de ces pages, clôt une aventure de trois ans qui n'a pas toujours été facile, et je tiens à exprimer ma reconnaissance à ceux qui, par leur soutien, leur aide et leurs encouragements, ont contribué à la concrétisation de ce travail.*

*Je voudrais tout d'abord exprimer une grande gratitude et un profond respect aux membres de jury, qui ont accepté de juger ce travail, et m'honoreront par leur présence le jour de ma soutenance: Pr H. Merazig, Pr L. Bendjeddou, Pr F. Boudjaada, Pr A. Beghidja, Pr A. Cherouana.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement ; mon encadreur le professeur A. Cherouana, pour son encadrement, son aide qui m'a été plus que précieuse, sa compréhension, son dynamisme, sa disponibilité, et surtout sa grande patience, à supporter toutes les épreuves difficiles par lesquelles j'y suis passée.*

*Je remercie également le Dr. Dahaoui Slimane, du laboratoire de cristallographie, résonance magnétique et modélisation CRM<sup>2</sup> à Nancy pour sa collaboration.*

*Ma plus profonde gratitude s'adresse à ceux qui m'ont beaucoup aidé, et tout particulièrement à A. Bensegueni, à qui j'ai beaucoup d'estime et de respect sans lui je n'aurai jamais pu avancer, I.Boudraa, et M. Boutabdja, Ahlem.B, Ahlem chimista pour leur précieuse aide et contribution à la réalisation de ce mémoire.*

*Egalement, un grand merci à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

## **DEDICACES**

*A mes très chers parents, qui ne cessent de se sacrifier pour moi.*

*A mon humble mari Hichem, et à mes deux enfants Inès et Rostom.*

*A tous mes frères et sœurs, ma grand-mère, mes neveux et nièces et  
toute la famille Maza.*

*A mes beaux parents, mes beaux frères, mes belles sœurs, et toute ma  
belle famille.*

*A ma défunte grand-mère.*

*A toutes mes amies et tous ceux que j'aime et qui font parti de ma vie.*

*A toutes l'équipe du C6, en particulier : Wafa, Hasna, Fatiha, Asma,  
Chahra, Ahlem, Chimista, Samia.... Toutes celles et ceux que j'ai  
oublié de citer.*

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
<b>PARTIE A :</b>	
CHAPITRE I : GENERALITES.....	03
I – Les polymères de coordination.....	03
I - 1 – Définition.....	03
I – 2 – La liaison de coordination.....	04
I - 3 – Classification des polymères.....	05
I - 3-1 Les polymères unidimensionnels.....	05
I – 3-2 Les polymères bidimensionnels.....	06
I - 3-3 Les polymères tridimensionnels.....	07
I-4 Application des polymères.....	08
II – Les composés hétérocycliques azotés.....	09
II- 1 Définition.....	09
II- 2 Nomenclature.....	09
II- 3 Structure et réactivité des hétérocycles.....	11
II- 3- 1 Les hétérocycles saturés (hétéro-alcanes).....	11
II- 3- 2 Les hétérocycles partiellement insaturés (hétéro alcènes).....	11
II- 3- 3 Les hétérocycles insaturés (les hétéroannulaines).....	12
II- 3- 4 Les systèmes hétéro aromatiques.....	12
II- 4 Les principaux types d’hétérocycles azotés.....	13
II- 4- 1 Les hétérocycles à trois atomes.....	13
II- 4- 2 Les hétérocycles à quatre atomes.....	13
II- 4-3 Les hétérocycles à cinq atomes.....	13
II- 4- 4 Les hétérocycles à six atomes.....	14
II- 4- 5 Les hétérocycles à sept atomes.....	15
III-1-Les polymères de coordination contenant des ligands 1,2,4 triazole.....	15
III-2-Les polymères de coordination contenant des ligands carboxypyrazine.....	16
CHAPITRE II : TECHNIQUES ET APPAREILLAGE	17
I-Introduction.....	17
II- La synthèse par voie hydrothermale.....	17
II-1- Principe et définition.....	17
II- 2- Condition de synthèse hydrothermale.....	19
II-3- Mode opératoire.....	21
III- Etude par diffraction des rayons X des structures obtenues.....	22
III-1- Le diffractomètre.....	22
III-1-1- Le goniomètre.....	22
III-1-2- La source des rayons X.....	23
III-1-3- Le détecteur CCD bidimensionnel.....	23
IV- La sélection et le montage des monocristaux.....	25
V- Etudes préliminaires.....	27
VI- Collecte et réduction des données.....	30
VI-1 Collecte des données.....	30
VI-2- Réduction des données.....	31
VII- Résolution et affinement des structures.....	31
<b>PARTIE B : Résultats et discussion</b>	
I – Introduction.....	34

<b>CHAPITRE I : Etude structurale par DRX de deux polymère de coordination.....</b>	<b>34</b>
<b>I- Composé de coordination I : Catena-chloro(<math>\mu_{1,2,4}</math>-triazolato)zinc(II).....</b>	<b>34</b>
<b>I-1- Synthèse.....</b>	<b>34</b>
<b>I-2- Données cristallographiques et paramètres d'affinement.....</b>	<b>35</b>
<b>I-3- Description de la structure.....</b>	<b>36</b>
<b>I-3-1- Unité asymétrique.....</b>	<b>37</b>
<b>I-3-2- Mode de coordination du ligand et environnement du métal.....</b>	<b>38</b>
<b>I-3-3- Stabilité du ligand et connectivité du zinc.....</b>	<b>40</b>
<b>I-4- Enchaînement tridimensionnel de la structure.....</b>	<b>42</b>
<b>I-4-1- Liaisons hydrogène.....</b>	<b>43</b>
<b>I-5- Conclusion.....</b>	<b>47</b>
<b>II-composé de coordination II : Catena-chloro-bis-(<math>\mu_{1,2,4}</math>-triazolato)dizinc(II).....</b>	<b>48</b>
<b>II-1- Synthèse.....</b>	<b>48</b>
<b>II-2- Données cristallographiques et paramètres d'affinement.....</b>	<b>48</b>
<b>II-3- Description de la structure.....</b>	<b>50</b>
<b>II-3-1- Unité asymétrique.....</b>	<b>50</b>
<b>II-3-2- Mode de coordination du ligand et environnement du métal.....</b>	<b>52</b>
<b>II-3-3- connectivité du</b>	<b>55</b>
<b>métal.....</b>	
.....	
<b>II-4- L'enchaînement tridimensionnel de la structure.....</b>	<b>55</b>
<b>II-4-1- Liaisons hydrogène.....</b>	
<b>II-5- Conclusion.....</b>	<b>58</b>
<b>Etude comparative.....</b>	<b>59</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>63</b>
<b>CHAPITRE II : Etude structurale par DRX de deux polymère de</b>	<b>64</b>
<b>coordination.....</b>	
<b>Introduction.....</b>	<b>64</b>
<b>I-Composé de coordination III : Catena-[(aquachloro(<math>\mu_3</math>-</b>	<b>64</b>
<b>carboxypyrazinato)cuivre(II)].</b>	
<b>I-1- Synthèse.....</b>	<b>64</b>
<b>I-2- Données cristallographiques et paramètres d'affinement.....</b>	<b>65</b>
<b>I-3- Description de la structure.....</b>	<b>67</b>
<b>I-3-1- Unité asymétrique.....</b>	<b>67</b>
<b>I-3-2- Mode de coordination du ligand et environnement du métal.....</b>	<b>68</b>
<b>I-3-3- Connectivité du métal.....</b>	<b>71</b>
<b>I-4- Enchaînement tridimensionnel de la structure.....</b>	<b>71</b>
<b>I-4-1- Liaisons hydrogène.....</b>	<b>71</b>
<b>I-5- Conclusion.....</b>	<b>75</b>
<b>II-composé de coordination IV : Catena-[(aquabis-</b>	<b>76</b>
<b>(carboxypyrazinato)cobalt(II)].</b>	
<b>II-1- Synthèse.....</b>	<b>76</b>
<b>II-2- Données cristallographiques et paramètres d'affinement.....</b>	<b>76</b>
<b>II-3- Description de la structure.....</b>	<b>78</b>
<b>II-3-1- Unité asymétrique.....</b>	<b>78</b>
<b>II-3-2- Mode de coordination du ligand et environnement du métal.....</b>	<b>79</b>
<b>II-3-3- connectivité du</b>	<b>82</b>
<b>métal.....</b>	
.....	
<b>II-4- L'enchaînement bidimensionnel de la structure.....</b>	<b>82</b>

<b>II-4-1- Liaisons hydrogène.....</b>	<b>83</b>
<b>II-5- Conclusion.....</b>	<b>85</b>
<b>Etude comparative.....</b>	<b>86</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>92</b>
<b>ANNEXE I : Le polymère de coordination I [Zn <math>\mu_{1,2,4}</math> (tria)Cl]<sub>n</sub></b>	<b>96</b>
<b>ANNEXE II : Le polymère de coordination II [Zn<sub>2</sub> <math>\mu_{1,2,4}</math> (tria)<sub>2</sub>Cl]<sub>n</sub></b>	<b>99</b>
<b>ANNEXE III : Le Polymère de coordination III [Cu(II)(<math>\mu_3</math>.pyz)(H<sub>2</sub>O)(Cl)]<sub>n</sub>.....</b>	<b>104</b>
<b>ANNEXE IV : Le polymère de coordinationIV [Co(II)(pyz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>.....</b>	<b>108</b>
.....	
<b>REFERENCES</b>	<b>11</b>
	<b>3</b>
<b>RESUMES (arabe, français, anglais)</b>	<b>11</b>
	-

## **Introduction générale:**

L'homme a sans cesse cherché à élaborer de nouveaux matériaux possédant de nouvelles propriétés afin d'améliorer ses conditions de vie, par la synthèse de nouvelles molécules <sup>[1]</sup>. En 1828, la communauté scientifique s'est intéressé dans un premier temps, à la chimie des molécules de petite taille, par la suite, la synthèse de molécules de grande taille est devenue possible en l'espace d'un siècle <sup>[2]</sup>. En 1978, une nouvelle approche fut envisagée par Jean-Marie Lehn qui est la chimie supramoléculaire <sup>[3]</sup>, ou la chimie des polymères, et depuis, l'intérêt pour cette branche n'a cessé d'augmenter <sup>[4]</sup>.

Les polymères de coordination sont devenus au cours des trente dernières années des composés d'intérêt important dans le domaine de la chimie et physico-chimie des matériaux. Ces polymères présentent des propriétés chimiques et physiques remarquables pour de nombreuses applications comme le stockage de gaz <sup>[5,7]</sup>, la séparation <sup>[8,9]</sup>, ou encore la catalyse <sup>[10,12]</sup>. Ces composés, associant les propriétés d'un métal avec un ligand organique, présentent un intérêt autant fondamental qu'appliqué du fait de la modularité de leur structure et composition. Ils ouvrent de nouvelles perspectives au niveau des propriétés chimiques (catalyse, conversion matériaux organique-matériaux inorganiques...), physico-chimiques (électrochimie, photochimie, micro-structure....), et physiques (magnétisme, électronique....) des matériaux moléculaires. La combinaison de ces facteurs permet d'accéder à une large gamme de matériaux, ce qui motive de nombreuses équipes à les développer. On retrouve donc les polymères de coordination dans de nombreux domaines de la chimie, tels que la purification, la séparation et le stockage des gaz, la catalyse hétérogène, la synthèse de réseaux chiraux <sup>[13]</sup>, aussi dans le domaine de la physique comme le magnétisme, l'optique non-linéaire, la luminescence, etc.

Ainsi, face à l'augmentation rapide du nombre d'articles scientifiques au cours des 15 dernières années, l'IUPAC <sup>[14]</sup> a ouvert en 2009 une commission regroupant les scientifiques majeurs de ce domaine pour définir et guider la communauté dans l'utilisation des polymères de coordination <sup>[15]</sup>.

Dans ce travail nous avons synthétisé quatre polymères de coordination par voie hydrothermale, à base des métaux Zn, Cu et Co :

- **Catena-[chloro( $\mu_{1,2,4}$ -triazolato)zinc(II)]<sub>n</sub>**
- **Catena-[chloro-bis( $\mu_{1,2,4}$ -triazolato)dizinc(II)]<sub>n</sub>**
- **Catena-[(aqua-chloro ( 3- carboxypyrazinato)cuivre(II)]<sub>n</sub>**
- **Catena-[(aqua-bis-(carboxy pyrazinato) cobalt(II)]<sub>n</sub>**

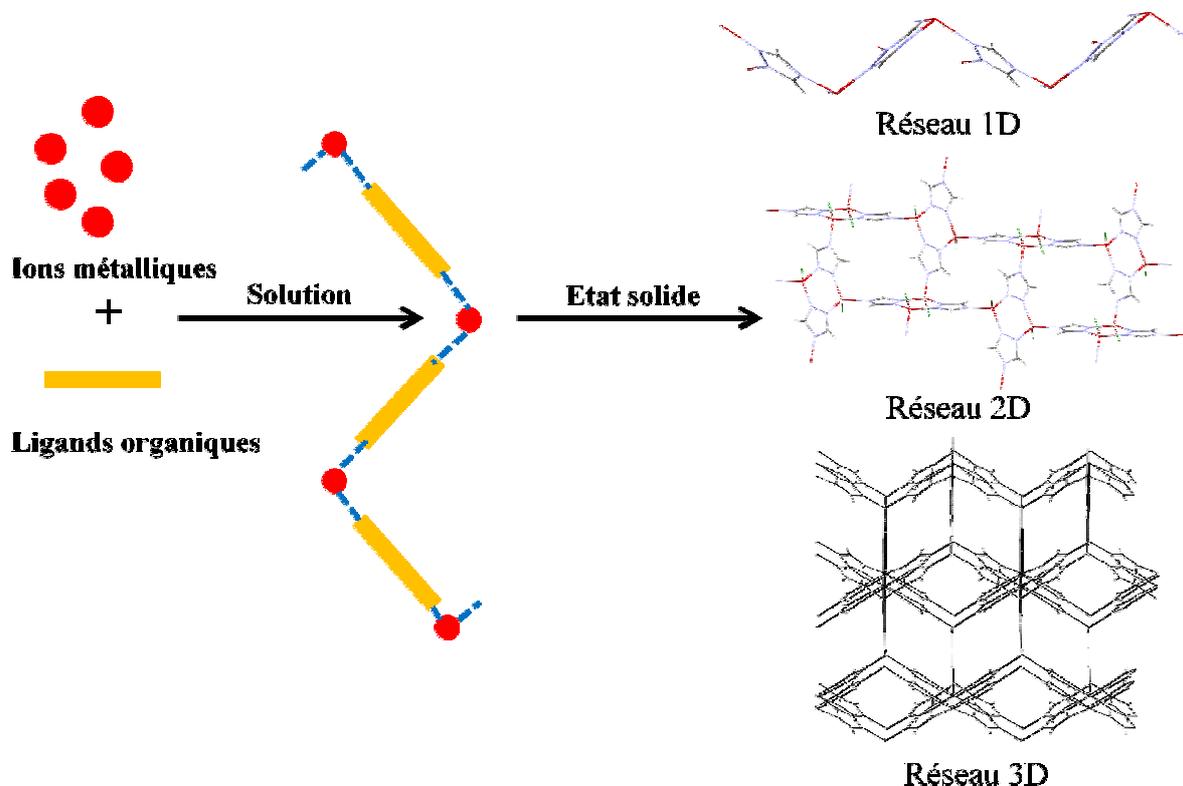
Le présent mémoire, a été structuré en deux parties de la façon suivante:

- ✓ Une partie A : constituée de deux chapitres, dans le premier nous retrouvons des généralités sur les polymères de coordination et les composés hétérocycliques azotés; le second chapitre englobe tout ce qui attrait à la synthèse utilisée dans ce travail et les techniques et appareillage.
- ✓ Une partie B : constituée également de deux chapitres, où nous rassemblons dans chaque chapitre l'analyse structurale détaillée par diffraction des rayons X de deux composés polymériques.

## I- Les polymères de coordination :

### I-1-Définition :

Un polymère d'une manière générale, est une macromolécule constituée par la répétition d'une unité d'atomes appelée monomère. Un polymère de coordination est construit sur la base d'un métal et des ligands organiques, liés entre eux par des liaisons de coordination, formant l'unité élémentaire appelée aussi monomère de coordination, qui par répétition selon une, deux ou trois directions de l'espace forment respectivement un réseau mono, bi ou tridimensionnel ; ce type de composés est souvent appelé : réseau de coordination métal-organique ou (MOF) metal-organic framework. On observe le plus souvent ce type d'arrangement à l'état solide <sup>[16]</sup> (figure 1), où le réseau peut être renforcé par, soit des liaisons hydrogène, des interactions  $\pi$ - $\pi$  ou des interactions de type Van Der Waals.

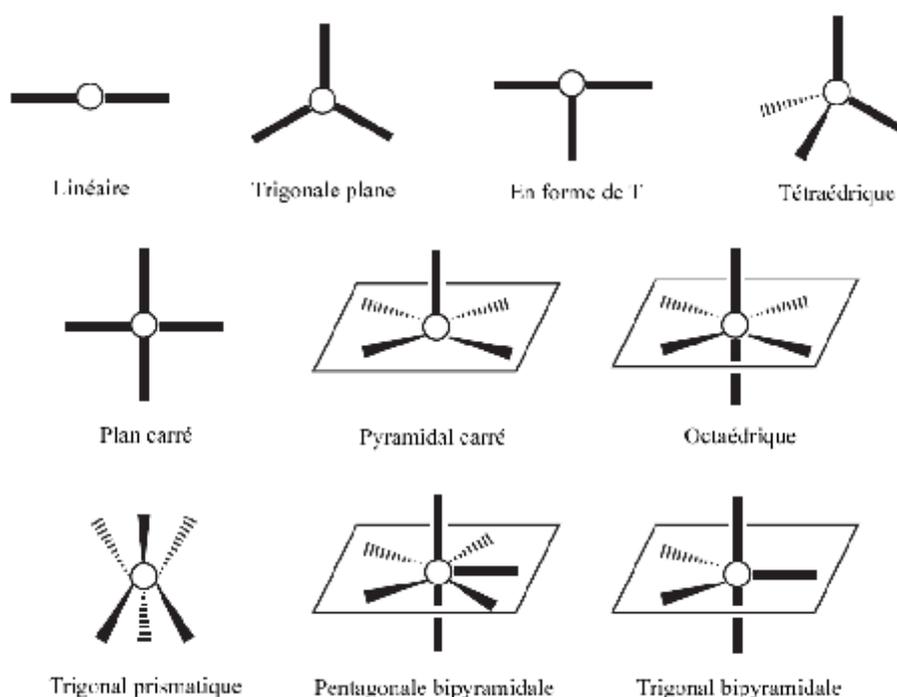


**Figure 1:** Formation des polymères de coordination

## I-2- La liaison de coordination :

La liaison de coordination est considérée comme une liaison covalente au sens d'une mise en commun d'un électron, elle est aussi formée par le don de paire d'électron du ligand, il est appelé dans ce cas (base de Lewis), au métal appelé (acide de Lewis). Elle est donc la résultante d'une interaction électrostatique entre le métal chargé positivement et le ligand chargé négativement.

La liaison de coordination tient compte de la géométrie de coordination qu'adopte le cation métallique. Il peut y avoir diverses géométries de coordination selon le nombre de coordinance: linéaire ( $N_c = 2$ ), trigonale plane ( $N_c = 3$ ), en forme de T ( $N_c = 3$ ), tétraédrique ( $N_c = 4$ ), plan carré ( $N_c = 4$ ), pyramidale carrée ( $N_c = 5$ ), trigonale bipyramidale ( $N_c = 5$ ), octaédrique ( $N_c = 6$ ), trigonale prismatique ( $N_c = 6$ ), pentagonale bipyramidale, comme le montre le schéma 1.



**Schéma 1** : Différentes géométries de coordination d'un ion métallique

Le ligand, par son mode de coordination, joue le rôle d'un agent structurant ou un espaceur, c'est-à-dire qu'il détermine la topologie du réseau résultant de l'assemblage polymérique. Le métal, quant à lui, doit avoir une géométrie de coordination adaptée au ligand. Il permet l'introduction de propriétés physiques.

Outre les facteurs géométriques, le facteur énergétique est important dans la formation de réseaux moléculaires de grande taille. Plusieurs types d'interactions sont possibles <sup>[17]</sup>, par ordre d'énergie croissante, nous pouvons distinguer: les interactions de van der Waals (<8kJ/mol), les interactions  $\pi$ - $\pi$  (de l'ordre de 10 kJ/mol), les liaisons hydrogène (entre 10 et 50 kJ/mol), les interactions électrostatiques (> 200 kJ/mol), les interactions aurophiliques (> 200 kJ/mol) et la liaison de coordination (60 à 350 kJ/mol). Cette dernière étant plus forte que toutes autres interactions faibles envisageables, elle apporte une certaine stabilité aux structures. Elle est donc de grand intérêt structural.

### **I-3- Classification des polymères :**

De manière générale, les polymères sont classés selon leur dimension structurale, leur connectivité et la position du métal.

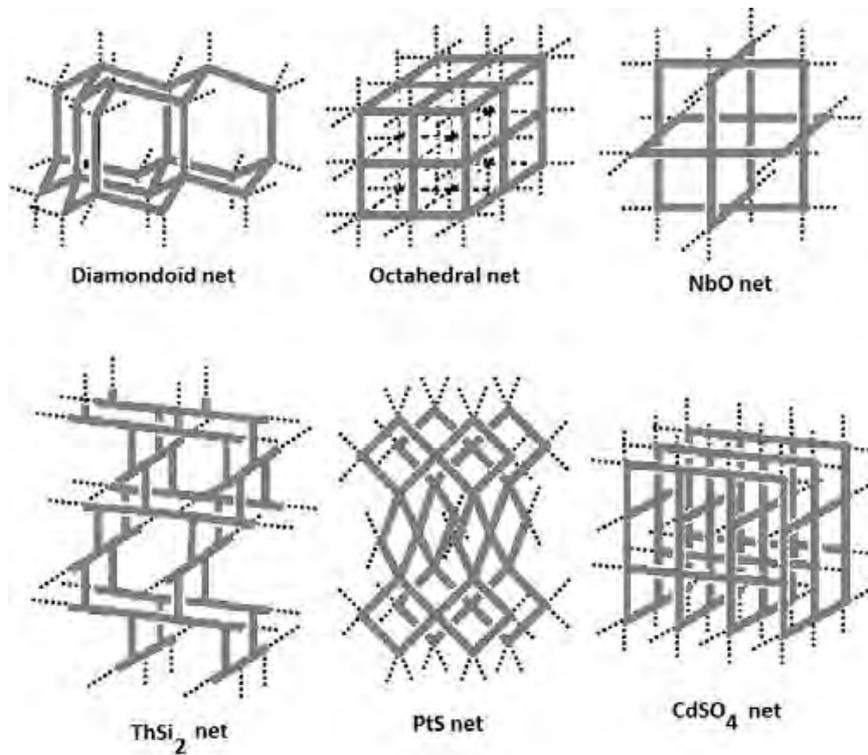
#### **I-3-1- Les polymères unidimensionnels :**

Ces réseaux peuvent être classés en deux grandes catégories: les réseaux simples, ayant une topologie linéaire, ondulée, en zigzag, ou encore en hélice (Figure 1), et les réseaux multiples, composés d'au moins deux brins, ils peuvent présenter des topologies en forme d'échelle, de brins entrelacés ou d'hélices multiples.



### **I-3--3- Les polymères tridimensionnels :**

Les réseaux polymériques tridimensionnels sont les édifices présentant le plus grand degré de complexité. Ils sont aussi les plus difficiles à concevoir, à prédire et à analyser, du fait qu'ils se présentent généralement sous forme de réseaux interpénétrés. Cependant, dans certaines conditions bien particulières, il est possible d'obtenir des réseaux moléculaires tridimensionnels non interpénétrés présentant des propriétés nouvelles et remarquables. O.M. Yaghi a mis en évidence la possibilité de former des réseaux 3-D de forme "cubique" où il a joué sur la taille et la fonctionnalité (figure 3) :



**Figure 3 : Réseau polymérique 3D**

Pour plus de détails concernant les structures 1D, 2D, 3D ; voir partie B, Chapitre I ( sous chapitre I-1 et II-1 concernant les structures 2D et 3D respectivement) et chapitre II ( sous chapitre I-1 et II-1 relatifs aux structures 1D et 2D respectivement).

#### **I-4-Application des polymères :**

Le grand intérêt des scientifiques pour la synthèse de nouveaux polymères est dû essentiellement à leurs innombrables propriétés qui leur permettent d'être utilisés dans plusieurs domaines qui peuvent être résumés comme suit :

- Dans le domaine de la médecine, les polymères sont utilisés pour la reconstruction des organes du corps humain, ils permettent de créer l'environnement adéquat pour le développement et l'activité des cellules.
- Dans le domaine pharmaceutique, les polymères sont utilisés dans les capsules pour protéger le médicament et le libérer dans l'organe à traiter.
- Dans le domaine biologique, ils participent à la prévention des maladies génétiques à travers des mesures biologiques.
- Dans le domaine de l'industrie, ils sont utilisés dans les surfaces pour la résistance au choc.
- Dans le domaine de la chimie, les polymères améliorent les réactions chimiques comme l'efficacité des pots catalytiques.

## II- Les composés hétérocycliques azotés :

### II-1- Définition :

Un hétérocycle azoté est une chaîne cyclique d'une molécule organique qui comporte au moins un atome d'azote.

Il faut savoir que les hétérocycles les plus stables sont, comme les cycles carbonés, ceux qui comportent cinq ou six atomes.

### II-2- Nomenclature :

La nomenclature systématique des composés hétérocycliques obéit aux règles de l'IUPAC qui utilisent la nomenclature de Hantzsch-Weidman 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 <sup>[18]</sup>. En ce qui nous concerne l'hétéroatome est l'atome d'azote, nous utilisons donc le préfixe « **aza** ». Il existe dans la littérature d'autres préfixes pour désigner l'hétéroatome présent dans l'hétérocycle <sup>[18]</sup>.

De même les suffixes utilisés pour la nomenclature du cycle sont indiqués dans le tableau 1 suivant :

**Tableau 1 :** Les suffixes utilisés pour nommer les cycles <sup>[18]</sup>

Taille du cycle	Hétérocycles insaturés	Hétérocycles saturés
3	irine <sup>a</sup>	irane <sup>b</sup>
4	éte	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>	ine	inane
7	idine	inane
8	épine	épane
9	ocine	ocane
10	onine	onane
	écine	écane

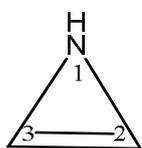
a : le suffixe irine est utilisé pour les chaînes cycliques renfermant juste de l'azote.

b : les suffixes irine, étidine et olidine sont utilisés pour les hétérocycles saturés ayant respectivement 3, 4 ou 5 atomes, aussi ils sont préférentiellement utilisés pour les cycles azotés

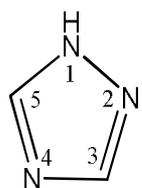
c : pour les cycles à 6 atomes, le suffixe est sélectionné selon l'hétéroatome le moins important.

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

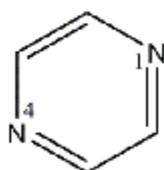
**Exemples** <sup>[18]</sup>:



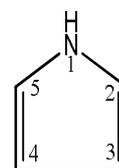
**Azirine**



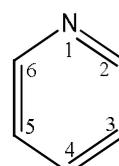
**1, 2,4-triazole**



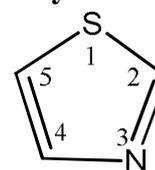
**Pyrazine**



**Pyrrole**



**Pyridine**



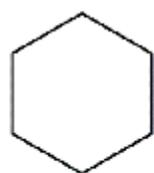
**Thiazole (1,3-thiazole)**

## II – 3- Structure et réactivité des hétérocycles :

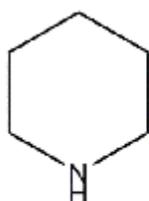
La structure et la réactivité des composés hétérocycliques est déterminée par comparaison à leurs analogues aliphatiques et ce, en remplaçant l'hétéroatome par  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}$  ceci dépendra du cycle <sup>[18]</sup>.

### II-3 - 1 Les hétérocycles saturés (hétéro alcanes) :

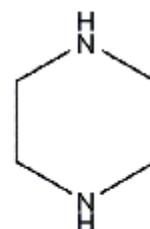
Dans cette catégorie d'hétérocycles, il n'y a pas de doubles ou triples liaisons entre les atomes du cycle. Les réactions sont similaires à leurs analogues aliphatiques. Nous avons cité quelques exemples d'hétéros alcanes illustrés ci-dessous, comme la pipéridine et la pipérazine, qui peuvent réagir de la même manière que les amines aliphatiques secondaires.



**cyclohexane**



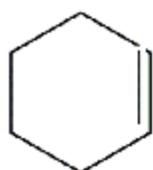
**pipéridine**



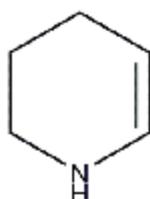
**pipérazine**

### II -3- 2 Les hétérocycles partiellement insaturés (hétéro alcènes):

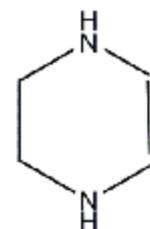
Dans cette catégorie d'hétérocycles, La double liaison se situe entre deux atomes de carbone, par exemple dans le cas du 3-azacyclohexène, le composé hétérocyclique réagit essentiellement comme un alcène, par cette comparaison, nous entendons ; les réactions d'addition, de substitution etc.....



**Cyclohexène**



**3- Azacyclohexène**



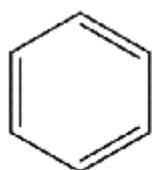
**3, 6- Azacyclohexène**

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

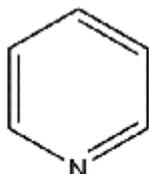
La structure électronique du pyrrole, est composée de six électrons  $\pi$  délocalisés dont deux proviennent de l'hétéroatome (azote).

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

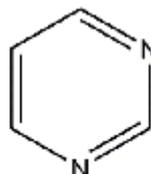
C'est l'hétéroatome par son effet mésomère donneur, qui enrichit le cycle en électrons ce qui le rend nettement plus réactif, vis-à-vis des électrophiles, que le benzène.



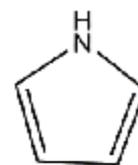
**benzene**



**pyridine**



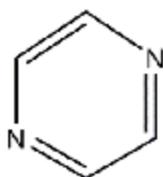
**pyrimidine**



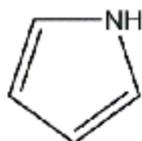
**pyrrole**

### II -3- 4 Les systèmes hétéroaromatiques:

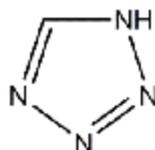
Ce sont des composés cycliques (hétéroannulènes), conjugués, comportant  $(4n+2)$  électrons délocalisés et obéissant à la règle de Huckel, certains d'entre eux dérivent du benzène : ce sont les hétéro arènes. Les exemples illustrés ci- dessous sont comparables à leurs dérivés benzéniques, d'un point de vue réactivité et stabilité.



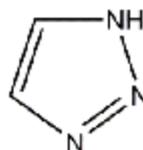
**pyrazine**



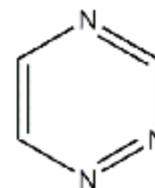
**pyrrole**



**tetrazole**



**triazole**



**1,2,4-triazine**

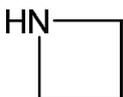
## II-4 - Les principaux types d'hétérocycles azotés :

Par type d'hétérocycle, nous entendons, le nombre d'atomes formant la chaîne cyclique qui peut aller de trois à dix atomes. Nous allons citer quelques exemples pour chaque type de composé hétérocyclique azotés<sup>[18]</sup>.

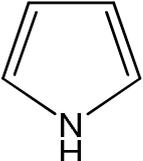
### II-4- 1 Les hétérocycles à trois atomes<sup>[18]</sup>:

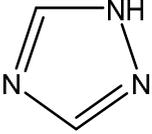
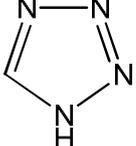
Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	AZIRIDINE	Produit de synthèse : cyclisation d'amines substituées par exemple.	C'est un réactif de synthèse.
	3H-DIAZIRINE	Produit de synthèse qui peut être obtenu par oxydation des amidines avec l'hypochlorite de sodium.	Peut conduire à une oléfine par dédiazonisation, c'est un réactif de synthèse.

### II-4 – 2 Les hétérocycles à quatre atomes<sup>[18]</sup>:

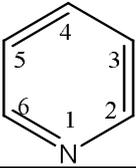
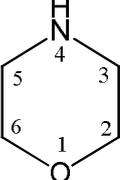
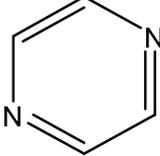
Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	AZETIDINE	Produit de synthèse : cyclisation d'amines substituées par exemple.	C'est un réactif de synthèse conduisant à un alcène par exemple.

### II-4 – 3 Les hétérocycles à cinq atomes<sup>[18]</sup>:

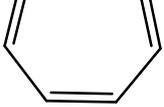
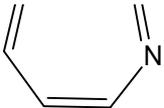
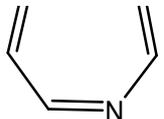
Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	PYRROLE	Produit de synthèse obtenu à partir de l'aldéhyde succinique par exemple.	Les polymères du pyrrole sont utilisés comme cellules photovoltaïques.

	1,2,4 TRIAZOLE	Produit obtenu par synthèse.	Ce sont des molécules antiasthmatiques, antiallergiques
	TETRAZOLE	Produit obtenu par cycloaddition des alcènes	

#### II-4 - 4 Les hétérocycles à six atomes <sup>[18]</sup>:

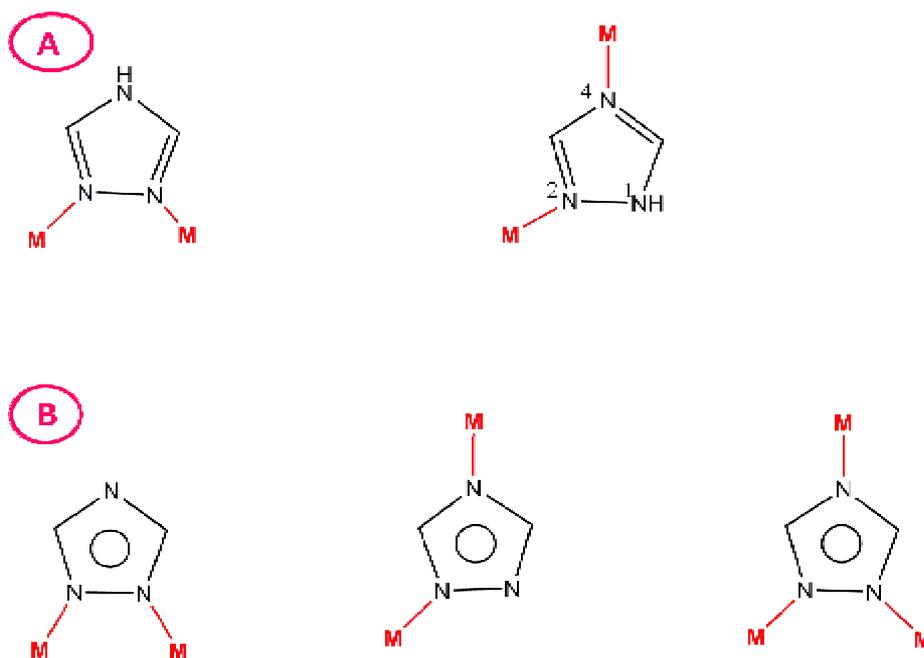
Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	PYRIDINE	C'est un produit naturel extrait des goudrons de houille.	Est utilisée comme solvant
	Tétrahydro-1,4-Oxazine Nom usuel: morpholine	Produit obtenu par synthèse.	On retrouve sa structure dans certains médicaments tels que les Anti-dépresseurs.
	PYRAZINE	Elle est présente de façon naturelle dans les aliments. Peut être synthétisé à partir d'acides aminés et de sucre <sup>[19]</sup> .	Elle peut être la source de l'arôme et de l'odeur spécifique des aliments.

## II-4- 5 Les hétérocycles à sept atomes <sup>[18]</sup>:

Hétérocycle	Nom systématique	Source	Intérêt
	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		

### III- 1- Les polymères de coordination contenant des ligands 1,2,4 triazole :

Une large variété de polymère de coordination a été préparée à partir des ligands triazole <sup>[20]</sup> grâce à son mode de coordination. Ce dernier, peut lier les ions métalliques selon cinq modes de coordination démontrés dans le schéma 2 :

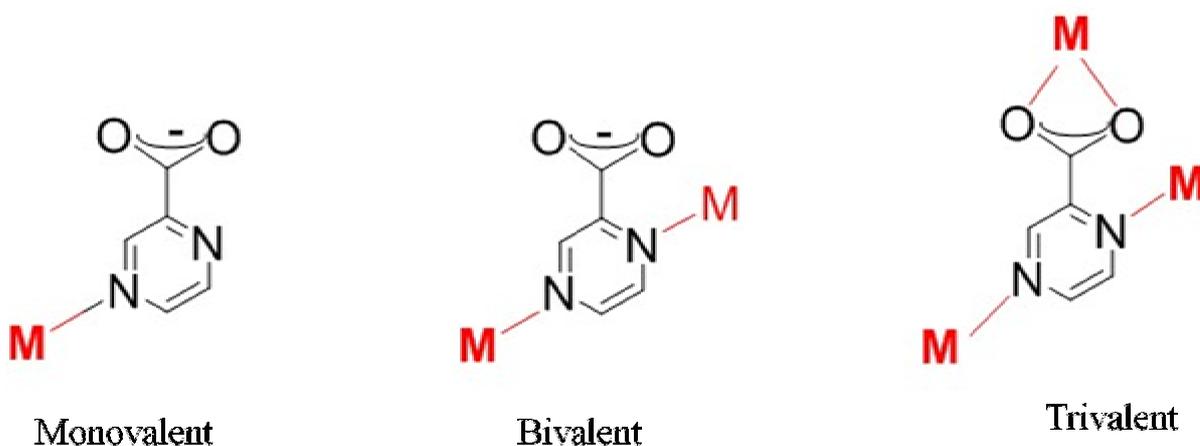


**Schema2 : Les différents modes de coordination du 1,2,4 triazole**

(A)  $\mu_{1,2}$  et  $\mu_{2,4}$  / (B)  $\mu_{1,2}$   $\mu_{1,4}$  et  $\mu_{1,2,4}$

**III- 2- Les polymères de coordination contenant des ligands 2-carboxypyrazine :**

Nos deux derniers composés ont été obtenus en utilisant le carboxypyrazinato comme ligand. Le choix de ce dernier a été fait pour les mêmes raisons que le ligand triazole utilisé avec les deux premiers polymères, la raison majeure est dû à son mode de coordination qui peut être mono, bi ou trivalent (chélate). (Schéma 3)



**Schema3 : Les différents modes de coordination du ligand carboxypyrazinato**

L'utilisation de ce ligand dans la synthèse de nouveaux complexes de coordination n'est pas nouvelle, plusieurs complexes et polymères de coordination ont été obtenus à partir de ce dernier existant dans la littérature. <sup>[21-23]</sup>.

## **I- Introduction:**

Parmi les techniques de caractérisation les plus utilisées en cristallographie, la diffraction par les rayons X, celle-ci est considérée comme étant une méthode d'analyse la plus adaptée, dans un sens où elle procure des informations précises sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace.

Dans ce chapitre, nous avons subdivisé le travail en deux parties communes aux quatre composés, la première est une description du mode de synthèse utilisé dans ce travail, il s'agit de la synthèse hydrothermale, la seconde partie consiste en l'analyse structurale par diffraction des rayons X, de l'appareillage utilisé et du montage des cristaux.

Toutes les synthèses ont été effectuées à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale URCHEMS de l'université Constantine 1.

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée au laboratoire de cristallographie, résonance magnétique et modélisation CRM<sup>2</sup> à Nancy avec la collaboration du Dr. Dahaoui Slimane.

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

### **II-1- Principe et définition**

La qualification hydrothermale peut être appliquée à toute méthode mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne, en général entre 90 et 500°C environ, le plus souvent entre 100 et 350°C, dans un réacteur sous pression.

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies chimiques par les conditions de température et de pression mises en œuvre. Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits. La solubilité des réactifs, sels et hydroxydes par exemple est plus élevée dans le milieu que celles des oxydes formés.

La nature chimique des précurseurs et les réactions mises en jeu sont parfois semblables à celles d'autres méthodes à pression ambiante, mais l'influence des facteurs pression et température consiste à favoriser la cristallinité des particules.

De plus, la synthèse des matériaux par des réactions à l'état solide est habituellement exécutée à température élevée, par conséquent seules les liaisons iono-covalentes fortes sont alors impliquées dans la formation des composés, menant thermodynamiquement aux phases stables et denses. Un des avantages principaux de la méthode hydrothermale est que les interactions faibles (liaison hydrogène, Van der Waals, etc ...) ne sont pas rompues. Elles sont impliquées dans l'auto-assemblage des précurseurs moléculaires et peuvent jouer un rôle important pendant la formation du réseau.

Le protocole expérimental mis en œuvre lors de la préparation hydrothermale est bien déterminé. Il peut être décrit de la façon suivante :

- La dissolution des produits chimiques dans un minimum d'eau ou de solvant, c'est à dire, le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume de la nacelle, soit environ 10 ml pour un Téflon de 23 ml.

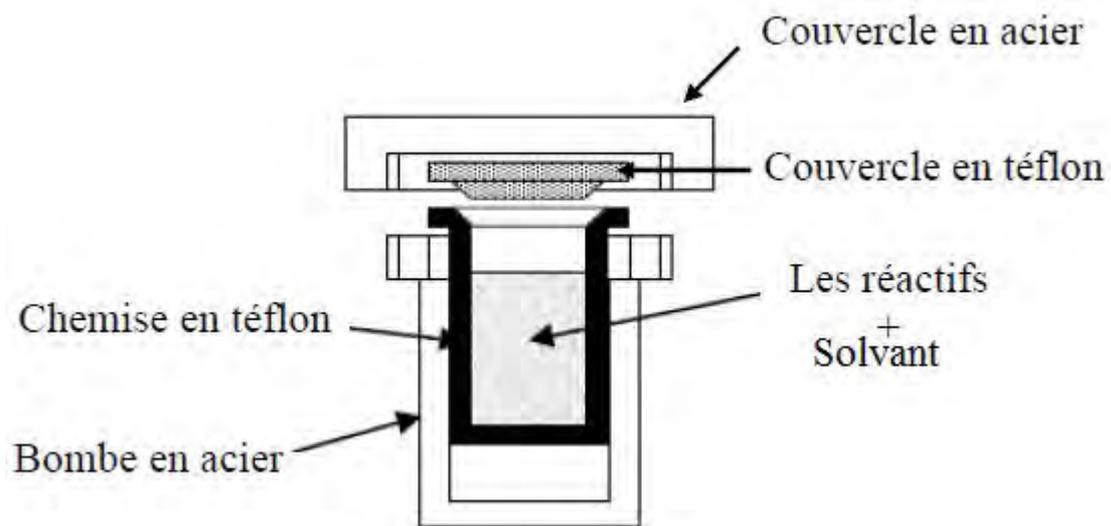
- La masse maximale de réactifs inorganiques ne doit pas dépasser 1 g.

- La masse maximale de réactifs organiques ne doit pas dépasser 0,1 g.

- Le choix du milieu réactionnel : pH, concentration, température

- La solution préparée est placée dans une chemise en Téflon. Celle-ci est alors introduite dans une bombe en acier (Figure II-1). Le tout est porté à une température allant de 100 à 250°C dans une étuve pour une durée allant d'un jour à plusieurs semaines, voire même de quelques heures <sup>[24]</sup> à quelques mois <sup>[25]</sup>.

Le produit synthétisé pure ou mélange qui se présente alors sous forme de poudre ou de cristaux peut être, selon les cas, filtré, lavé puis séché (air ambiant ou étuve).

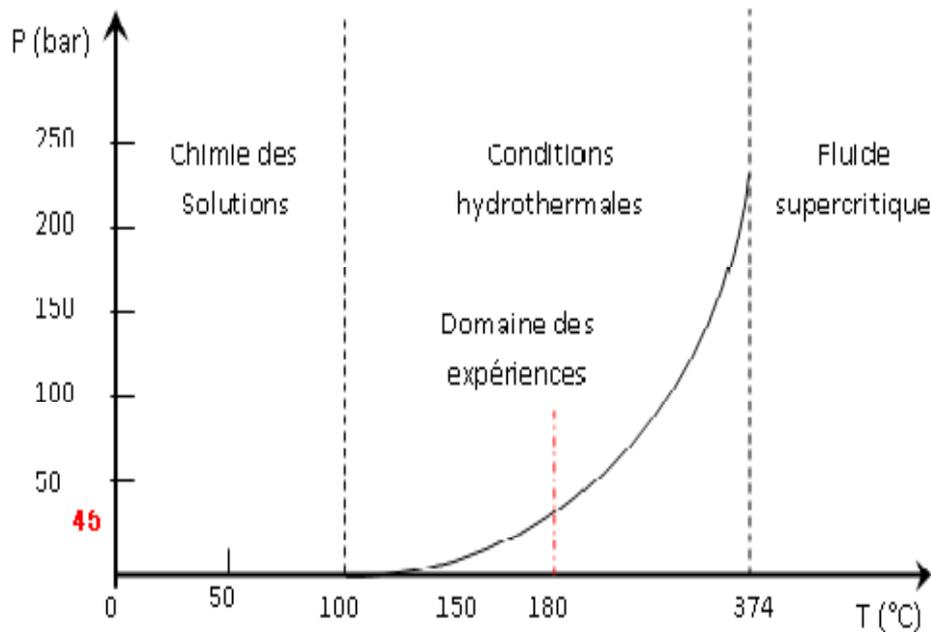


**Figure II-1- schéma et photo simplifié d'un autoclave**

## **II-2-Conditions de synthèse hydrothermale :**

Le domaine de la température dans les conditions hydrothermales est entre 100°C et 374°C (température critique de l'eau). Au cours de ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar (figure II-2). 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 :  $P = P_0(T_0/T)^4$ . 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 [26].



**Figure-II-2- Conditions de température et de pression dans la synthèse par voie hydrothermale [26]**

Plusieurs paramètres interviennent dans une synthèse hydrothermale et on peut les résumer dans le tableau suivant :

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 synthèse la cinétique de solution la cinétique de cristallisation
-----------------------	---

Nous avons opté pour ce mode de synthèse, pour des raisons de sécurité et d'efficacité, en effet la synthèse hydrothermale est considérée comme une technologie directe pour la cristallisation de matériaux, puisqu'on est à température et pression constante, il ya formation et croissance de cristaux.

### **II-3-Mode Opérateur :**

Toutes les manipulations ont suivi le même mode et condition opératoire, par voie hydrothermale, les variables étant les réactifs de départ, les solvants, ainsi que la température.

Dans un bêcher de 25ml, muni d'un barreau magnétique, on dissous le ligand, et un sel de métal dans un minimum de solvant et avec des proportions molaires définies.

Le mélange de ces réactifs est effectué à température maintenue et sous une douce agitation pendant quelques minutes.

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 120°C ou de 180°C, ce qui correspond à un domaine de pression de 5 à 45 bar (en référence à la figure (II-2)) et ce, pendant une durée qui varie de 48 heures jusqu'à 4jours.

A la fin, on retire l'autoclave de l'étuve et on procède à un refroidissement lent, à température ambiante.

### **III- Etude par diffraction des rayons X des structures obtenues :**

#### **III-1- Le diffractomètre :**

L'analyse et l'enregistrement de nos quatre structures ont été effectués sur un diffractomètre automatique Oxford Supernova, équipé d'un détecteur bidimensionnel CrysAlis CCD, et muni d'une source à rayons X utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène.



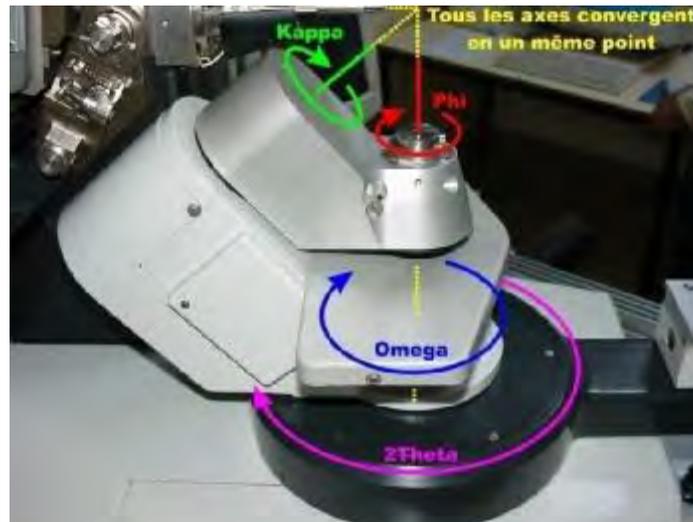
**Figure-III-1- Diffractomètre Oxford Supernova**

#### **III-1- 1 -Le goniomètre**

Le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation,  $\varphi$ ,  $\omega$  et  $\kappa$ . figure (III-2) 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 <sup>[27]</sup>. La figure (III-3) suivante illustre les positions respectives de ces derniers :



**Figure-III-2- Goniomètre du diffractomètre Oxford**



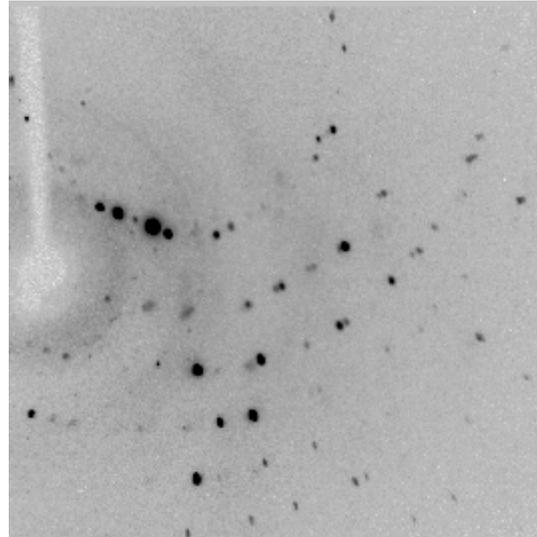
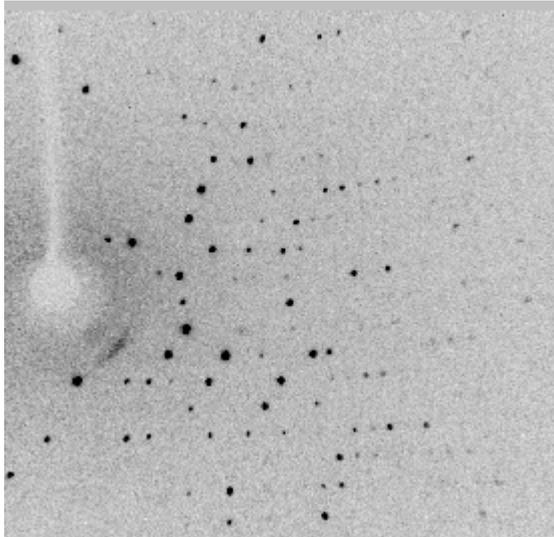
**Figure-III-3-** Les axes de rotation du goniomètre

### **III-1-2-La source des rayons X**

Un tube à rayons X équipé d'une anticathode de molybdène ou du 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 intégralement baigner dans les rayons X <sup>[28]</sup>.

### **III-1-3- 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. Les deux images suivantes représentent un cliché de diffraction d'un diffractomètre CCD, celui de gauche montre un cristal de bonne qualité, tandis que l'autre nous laisse sceptiques.



**Image CCD d'un cristal de bonne qualité    Image CCD d'un cristal de qualité douteuse**

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).

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 ( $25\text{mm} < D_x < 165\text{mm}$ ).

**Les avantages du détecteur CCD sont <sup>[29]</sup> :**

- . L'enregistrement simultané de plusieurs réflexions.
- . La rapidité de l'enregistrement.
- . L'indépendance du temps de mesure et la taille de la structure.
- . La rapidité d'examen des échantillons.
- . 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).

## **VI – 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 précision.

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 une diffraction assez intense et celle d'atténuer au maximum les effets de l'absorption.

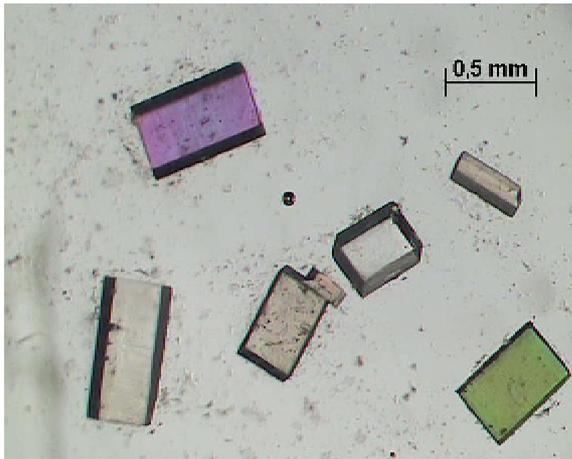
S'il présente des imperfections sur une de ses faces après l'enregistrement des paramètres, on devra indexer les faces et faire une correction d'absorption.

- 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)(FigureVI-3) , nos cristaux doivent avoir une taille de l'ordre de 0.2 à 0.5 mm et une forme assez régulière (FigureVI-4).



**Figure VI-3 : Cristaux maclés**



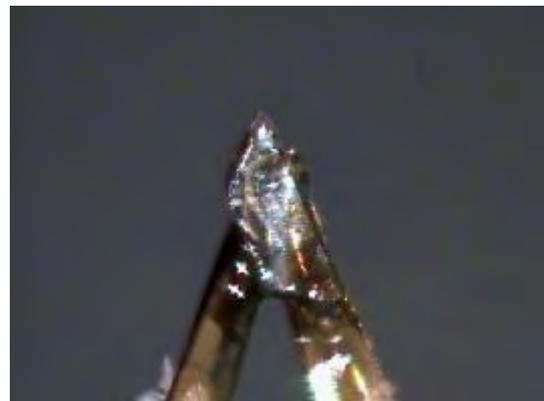
**Figure VI-4 : Cristaux ayant un aspect**

► Le cristal retenu paraissant bon, nous passons à l'étape du montage qui nécessite une grande doigtée 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.



**Figure VI-5a : Pointe de cactus**



**Figure VI-5b : Plume**

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, dont le but est d'aligner le cristal avec le centre du diffractomètre.



**Figure VI-5:c Tête goniométrique**

### **V-Etudes préliminaires :**

Il y a quelques années, les études préliminaires consistaient à déterminer le système cristallin et les paramètres de maille à partir soit de clichés de précession, soit de clichés de Weissenberg avant de monter le cristal sur le diffractomètre. Depuis l'arrivée des diffractomètres à détecteur bi-dimensionnel, les chambres de précession ou de Weissenberg ont été reléguées au stade des pièces de musée. Les premières étapes consistent donc à placer le cristal sur une tête goniométrique, à positionner cette dernière sur le diffractomètre et à centrer le cristal afin qu'il tourne bien sur lui-même et en coïncidence avec le centre du diffractomètre.

Une fois ce centrage réalisé, il faut définir ce que l'on appelle la matrice d'orientation c'est-à-dire la matrice qui permet de passer du système d'axe du cristal à celui du diffractomètre et réciproquement. Le système cristallin est définie par les paramètres réciproques  $a^*$ ,  $b^*$  et  $c^*$ . Dans ce système, les coordonnées d'une réflexion de Bragg sont les indices de Miller  $hkl$  (dénotés  $h$ ). Le système d'axes du diffractomètre est orthogonal avec l'axe  $z$  coïncidant avec l'axe  $\varphi$  du diffractomètre et les axes  $x$  et  $y$  définis arbitrairement pour former un trièdre direct. Les définitions de  $x$  et  $y$  peuvent varier d'une machine à une autre.

La relation entre les coordonnées d'un point quelconque de ces deux systèmes d'axe est donnée par la relation :

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}\mathbf{h}$$

où le vecteur  $\mathbf{x}$  représente les trois coordonnées  $x, y$  et  $z$ .

La matrice d'orientation  $\mathbf{A}$  est le pivot de l'ensemble du processus de collecte de données sur un diffractomètre. En effet, une fois déterminée, le positionnement des angles du diffractomètre et du détecteur peuvent être calculés pour n'importe quelles réflexions. Les neuf éléments de la matrice  $\mathbf{A}$  sont les composants des axes réciproques sur chacun des axes  $x$  du diffractomètre.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

Ces neuf éléments contiennent des informations sur la maille (nécessitant 6 paramètres) et sur l'orientation du cristal (nécessitant 3 paramètres). Les paramètres de maille sont facilement déduits de la matrice :

$$(\mathbf{A}'\mathbf{A})^{-1} = \begin{pmatrix} a.a & a.b & a.c \\ b.a & b.b & b.c \\ c.a & c.b & c.c \end{pmatrix}$$

Où  $\mathbf{A}'$  est la matrice inverse de  $\mathbf{A}$ .

Le calcul des angles d'un diffractomètre quatre cercles en géométrie eulérienne à partir des coordonnées  $xyz$  d'une réflexion est un simple calcul trigonométrique dont le détail dépend des conventions de signe de chaque machine. Ainsi, pour le cas le plus courant d'un

enregistrement en mode bisecteur ( $\omega = \theta$ ), les angles (appelés angles d'Euler) sont calculés par les équations suivantes :

$$j = \tan^{-1}\left(\frac{-x}{y}\right)$$

$$\chi = \tan^{-1}\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2}}\right)$$

$$\omega = \theta = \sin^{-1}\left(\frac{I\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2}\right)$$

Après avoir centré le cristal sur le diffractomètre, il faut donc rechercher un certain nombre de réflexions, puis les indexer pour déterminer la matrice d'orientation et accéder aux paramètres de maille et au système cristallin.

De façon générale, l'indexation et le calcul des paramètres de maille se font automatiquement. Il existe deux méthodes de base utilisées par la machine, l'une travaille dans le réseau réciproque, l'autre dans l'espace réel. Dans la première méthode, les vecteurs observés  $x$  correspondent à des nœuds du réseau réciproque. Les trois vecteurs les plus courts et non coplanaires sont choisis comme étant les axes de la maille, Les coordonnées  $xyz$  de ces points sont les neuf éléments de la matrice  $A$ . A partir de cette matrice, il est alors possible de générer l'ensemble des indices.

Après affinement par moindres carrés basé sur l'ensemble des réflexions, la maille conventionnelle est obtenue automatiquement.

La méthode travaillant dans l'espace réel est connue sous le nom "auto-indexing". Si on assigne aux trois vecteurs  $x$  les plus courts et non coplanaires les indices 100, 010 et 001, il est alors possible de générer une matrice d'orientation et de calculer des paramètres de maille.

Le principe de la méthode est de générer des vecteurs  $t = ua' + vb' + wc'$  ( $u, v, w$  sont des entiers) jusqu'à une certaine limite en longueur et de les tester pour voir s'ils pourraient être des vecteurs du réseau réel, pour lesquels  $t \cdot x$  doit être un entier (avec une certaine marge de tolérance) pour chaque réflexion dans la liste. La maille est alors choisie automatiquement.

Les programmes utilisés dans les diffractomètres de dernière génération (détecteur CCD) dérivent d'un mélange des deux méthodes. Cependant quelque soit l'appareil utilisé, il faut rester critique des résultats obtenus et ne pas faire une confiance aveugle à la machine. Dans le cas de détecteur ponctuel, les limitations du nombre de réflexions utilisées pour déterminer la maille et la matrice, conduisaient souvent à l'abandon du cristal que l'on n'arrivait pas à indexer correctement. Avec les détecteurs bi-dimensionnels, on dispose d'un plus grand nombre de réflexions ce qui permet, compte tenu de la puissance accrue des outils que nous avons à disposition, de trouver la maille.

#### **IV-Collecte et réduction des données :**

##### **IV-1- Collecte des données :**

Une fois déterminés les paramètres de la maille et la matrice d'orientation, il faut définir les conditions d'enregistrements pour enregistrer les données. Le but est de mesurer avec la plus grande précision et dans le minimum de temps en évitant au maximum les causes d'erreur. Il est clair que le choix sera guidé par la qualité du cristal (sa forme, ses dimensions, son pouvoir diffractant, le profil des réflexions, la décroissance d'intensité en fonction de  $\theta$ , sa stabilité). La qualité des mesures dépendra aussi de l'appareillage (Stabilité du tube RX, précision du positionnement, stabilité et reproductibilité du détecteur et de l'électronique).

Enfin l'approche sera différente suivant le type de détecteur utilisé, détecteur ponctuel ou détecteur plan.

#### **IV-2- Réduction des données :**

A partir des enregistrements, on obtient un ensemble le plus complet possible d'intensités de Bragg  $I(hkl)$  desquels sont extraits les valeurs des modules des facteurs de structure  $|F(hkl)|$  correspondants. Pour obtenir  $|F(hkl)|$ , il est nécessaire de corriger les intensités mesurées des erreurs systématiques, ainsi que de moyenner cet ensemble de données. C'est cette procédure que l'on appelle "réduction des données". C'est une étape particulièrement importante car elle conditionne la qualité et la réalité physique des paramètres déterminés et donc du modèle élaboré.

#### **IIV – Résolution et affinement des structures :**

La résolution d'une structure cristalline est de façon générale le résultat d'approximations successives basées sur le fait que la répétition du motif structural et l'image de diffraction sont liées l'une à l'autre par des sommations de Fourier. Une structure est supposée résolue lorsque la plupart des atomes ont été localisés dans la maille.

La localisation des atomes et l'affinement des structures ont été effectués via les programmes respectifs SIR92<sup>[30]</sup> et SHELXL97<sup>[31]</sup>, disponibles dans l'interface WINGX<sup>[32]</sup>.

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 :

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

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  $F^2$  :

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

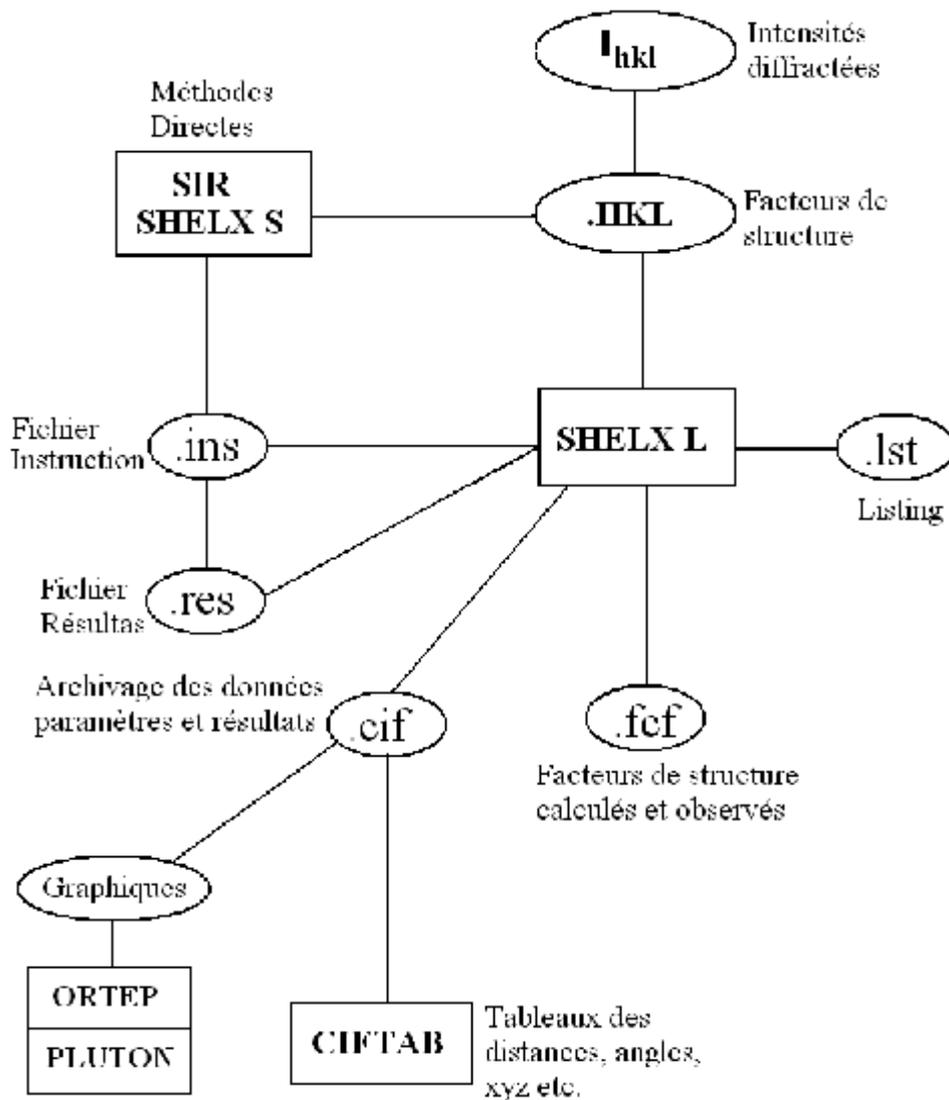
► Le deuxième facteur non pondéré, est basé sur les F : R (ou  $R_1$  dans SHELXL) :

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

► Le dernier facteur est connu sous le nom de « Goodness of fit » GooF, Gof, ou simplement 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) [33].



**Organigramme général de la détermination structurale par le programme WinGX.**

## Introduction :

Dans ce chapitre nous décrivons les deux premières structures obtenues, il s'agit de deux polymères de coordination à base de Zinc (ion central) et le 1, 2, 4 triazole (ligand organique).

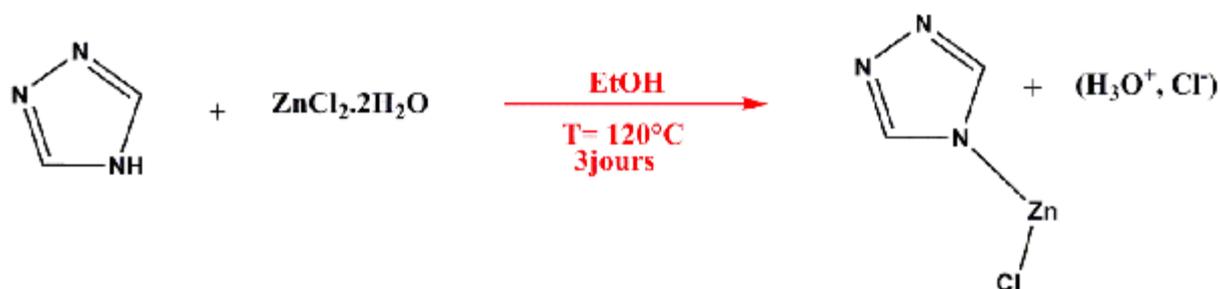
La différence entre les deux composés se résume à la présence de deux ligands et deux métaux Zn1 et Zn2 dans le deuxième composé, alors que le premier n'en possède qu'un seul métal et un ligand triazole.

Les ligands triazole sont parmi les ligands qui ont connu un grand bond ces dernières décennies vu les propriétés physiques qu'ils offrent aux matériaux synthétisés<sup>[34]</sup>, et la grande diversité de structures qu'ils peuvent former, grâce à leur possibilité à se lier aux différents métaux, selon plusieurs modes de coordinations. Ces modes de coordinations ont été décrits et détaillés la première fois par Bladin en 1885<sup>[35]</sup>.

### I- Composé de coordination I : Catena-chloro( $\mu_{1,2,4}$ -triazolato)zinc(II) :

#### I-1 Synthèse :

Le complexe obtenu a été synthétisé par voie hydrothermale en suivant le protocole schématisé ci-dessous, les conditions opératoire de cette manipulation ont permis l'obtention de cristaux de bonne qualité adéquats pour la diffraction des rayons X et de couleur jaune claire.



**Schéma-1 Conditions de réaction et schéma du complexe obtenu**

## I-2-Données cristallographiques et paramètres d'affinement :

Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de 25422 réflexions. Toutes les données cristallographiques relatives à la structure sont consignées dans le tableau 1 suivant :

**Tableau 1:** Données cristallographiques de la structure :

Données cristallographiques :	
Formule chimique	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ClZn
Masse moléculaire	168.89 g/mole
Système cristallin / Groupe d'espace	Monoclinique/ P2 <sub>1</sub> /n
Paramètres de la maille	a = 6.073(1) Å b = 9.677(1) Å c = 8.831(1) Å β = 98.839°(1)
Volume	517.59 (12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densité	2.167g/cm <sup>3</sup>
coefficient d'absorption	3.417 mm <sup>-1</sup>
F (000)	328

La structure a été déterminée après avoir enregistré les données à basse température (T = 100 K), entre  $\theta_{\min} = 3.1^\circ$  et  $\theta_{\max} = 37.8^\circ$ . Les facteurs d'agitation des atomes autres que les atomes d'hydrogène sont définis anisotropes. Tous les hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier différence et ont été affinés en mode rigide avec  $U_H = -1.2 U_{(C \text{ ou } N)}$ .

L'affinement final a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés suivants : R = 1,72%,  $R_w = 4,2\%$  et une estimée de la variance  $S = 0.952$ .

L'ensemble des données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure sont reportées dans tableau 2 suivant :

**Tableau 2 : Conditions d'enregistrement et affinement du complexe :**

<b>Conditions d'enregistrement :</b>	
Température	100(2) K
Radiation utilisée	K $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ )
Monochromateur	Graphite
Limite en $\theta$	$3.1 < \theta < 37.8$
Limites h, k, l	$-10 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 16, -15 \leq l \leq 14$
Réflexions totales	25432
Réflexions uniques	2710
Réflexions mesurées avec I $2\sigma(I)$	2487
<b>Affinement de la structure :</b>	
R [ $F^2 > 2 \sigma(F^2)$ ]	1,72%
Rw ( $F^2$ )	4,2%
GOOF	0,9820
$\Delta\rho_{\max}$	0.526
$\Delta\rho_{\min}$	-0.485
Nbre de paramètres	72

### **I-3-Description de la structure :**

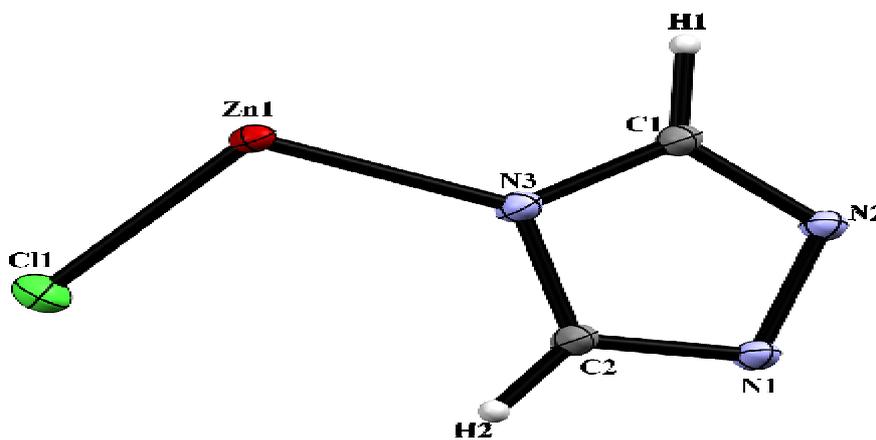
Pour entamer une description structurale, il est primordial de déterminer la géométrie ainsi que l'environnement du métal, puis d'identifier et de comprendre l'enchaînement et l'empilement de la structure dans le réseau.

### I-3-1-Unité asymétrique :

Le composé: Catena-chloro-(<sup>3</sup>-1,2,4-triazolato)zinc(II), appelé dans ce chapitre  $[Zn-\mu_{1,2,4}(\text{tria})Cl]_n$ , est un complexe monométallique qui cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  du système monoclinique, avec les paramètres de maille donnés dans le tableau précédent. Ce composé de coordination possède une structure polymérique dont l'unité asymétrique est constituée d'un ligand hétérocyclique à trois atomes d'azote qui est le (1,2,4- triazole), et d'un atome de chlore, tous deux liés à un atome de Zinc.

Nous avons défini le degré d'oxydation de l'ion métallique, en étudiant le mode de coordination du ligand (1,2,4- triazole) ainsi que sa charge. Ce dernier s'est lié au métal par le biais de l'azote déprotoné N4; il est donc un ligand radicalaire X. L'atome de chlore s'est lié au métal en lui donnant également un électron, il est noté X. Nous concluons donc que le zinc dans ce complexe peut s'écrire sous la forme  $ZnX_2$ , et possède un degré d'oxydation de deux.

L'unité asymétrique est représentée dans la figure1 ci-dessous où les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées à 50% de probabilité pour plus de clarté :

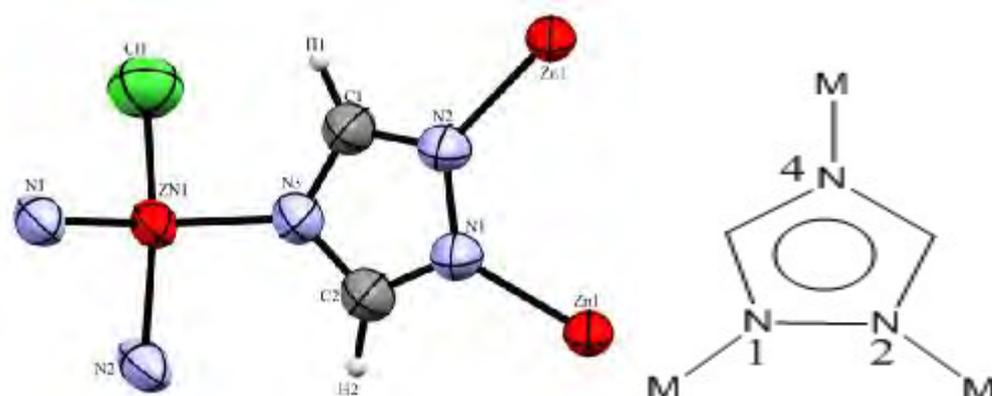


**Figure 1:** Ortep<sup>[36]</sup> décrivant l'unité asymétrique de la structure du polymère



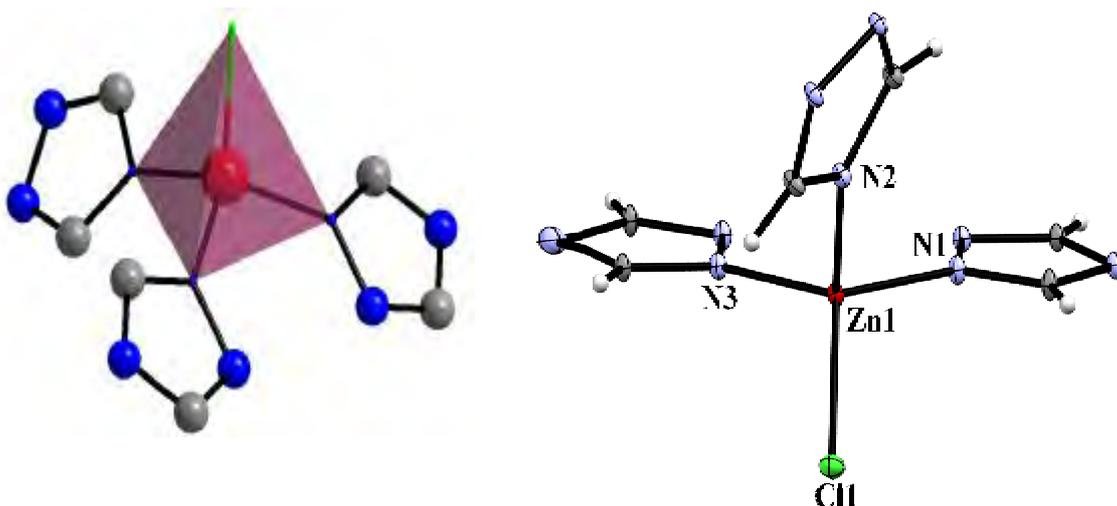
### I-3-2- Mode de coordination du ligand et environnement du métal :

Dans le composé  $[\text{Zn}(\text{tria})\text{Cl}]_n$ , le ligand triazole lie trois métaux par le biais des trois atomes d'azote  $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_3$ , suivant le mode de coordination de type  $\mu_{1,2,4}$ <sup>[37]</sup>. (Figure 2).



**Figure 2: Mode de coordination du ligand Triazole  $\mu_{1,2,4}$**

Ce mode de coordination confère au métal de zinc une géométrie tétraédrique (Figure 3) complétée par le chlore, ceci est souvent observé dans des complexes de triazole à base de ce métal<sup>[38,39,40]</sup>. Ce tétraèdre est légèrement déformé par rapport au tétraèdre parfait, ceci est dû à l'électronégativité de l'atome de chlore, impliquant des répulsions avec l'atome central plus importantes. Les distances et angles autour de l'atome central sont comparables à celles observées dans le polymère  $\text{Zn}(4\text{-tBu-1,2,4-triazole})(\text{NCS})_2$ <sup>[41]</sup> et sont résumés dans le (tableau 3) ci-dessous :

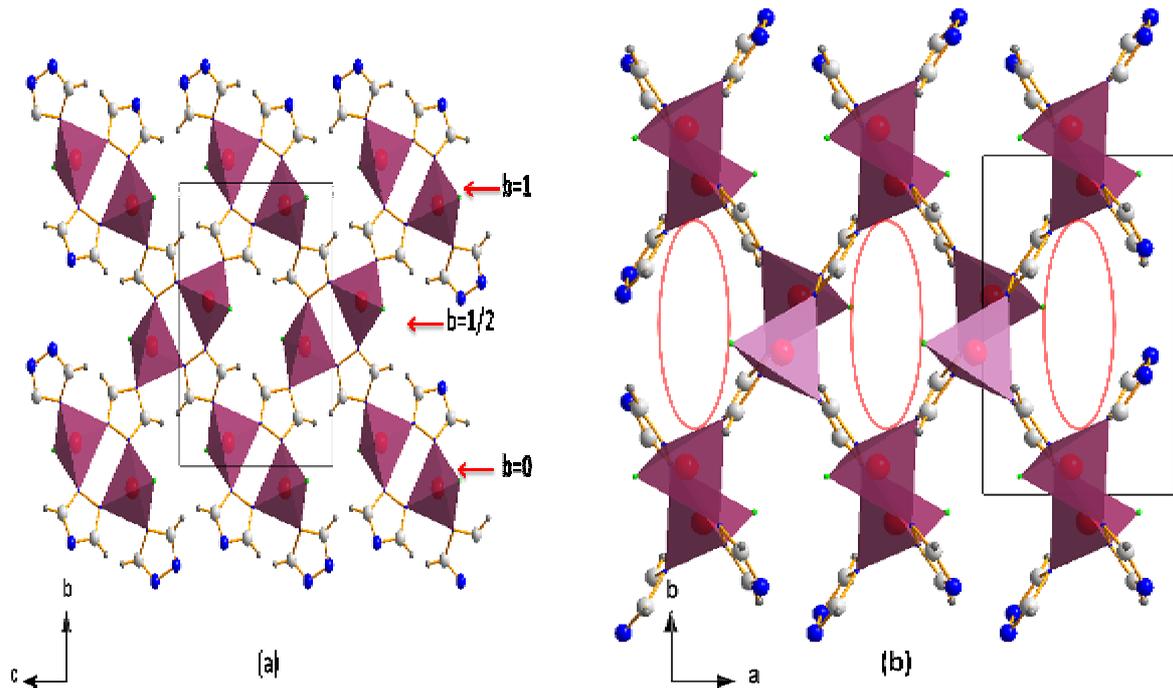


**Figure 3:** Environnement tétraédrique du métal

**Tableau 3 :** Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le composé :

Atomes :	Distances (Å) :	Atomes :	Angles (°) :
Zn-N1	2.0039Å(8)	Cl-Zn-N3	106.32°(2)
Zn-N2	2.0029Å(8)	Cl-Zn-N1	113.42°(2)
Zn-N3	2.0024Å(8)	Cl-Zn-N2	113.00°(2)
Zn-Cl1	2.2197Å(2)	N3-Zn-N1	106.41°(3)
		N1-Zn-N2	107.24°(3)
		N3-Zn-N2	110.27°(3)

Dans la Figure 4 ci-dessous, les tétraèdres se déploient par paires, parallèlement à l'axe  $c$  à  $b = 0$  et  $b = 1/2$  (figure 4a). Dans chaque paire les deux tétraèdres ont une orientation opposée par l'effet du centre d'inversion (i) et se rejoignent par les quatre atomes d'azotes des cycles triazole. Cet enchaînement suivant l'axe  $c$  génère des canaux qui se développent parallèlement au plan (ab) (figure 4b).



**Figure 4 :** (a) Déploiement des tétraèdres [ZnN<sub>3</sub>Cl] dans la structure selon le plan (bc)

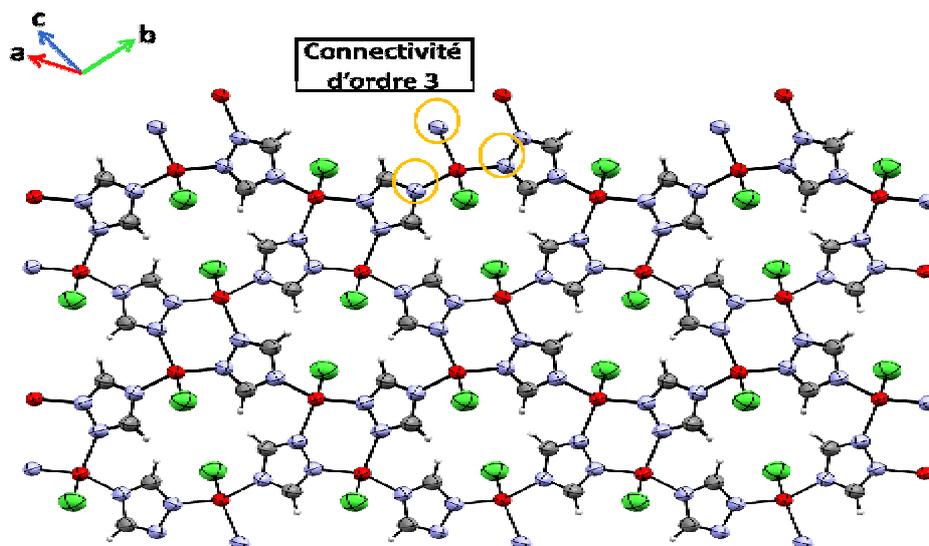
(b): Projection des tétraèdres sur le plan (ab)

### **I-3-3- Stabilité du ligand et connectivité du Zinc :**

Selon l'ouvrage de N.H.Rat <sup>[42]</sup>, la connectivité d'un atome défini (métal de transition) est le nombre d'atomes attachés à ce dernier dans la chaîne polymérique.

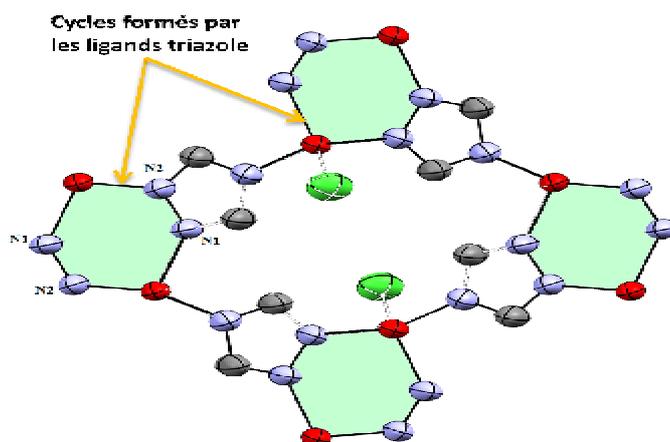
Une connectivité est dite simple lorsqu'elle est uniforme et identique dans un enchainement, elle est mixte ; quand elle présente deux ou plusieurs types de connectivité.

Dans l'enchainement du [Zn(tria)Cl] (Figure 5), nous voyons clairement que l'atome de zinc est lié à trois atomes d'azote et cela, de façon répétitive et identique, l'atome de chlore n'étant pas compris dans l'enchainement. Nous concluons donc que, le zinc est de connectivité simple et d'ordre 3 dans la chaîne polymérique.



**Figure 5:** Enchaînement bidimensionnel de la structure du polymère

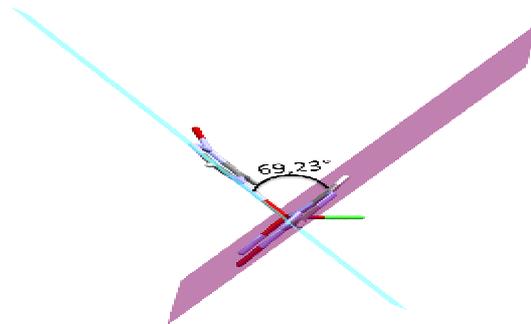
Les ligands triazole possèdent une structure pseudo-aromatiques, qui se traduit notamment par une interaction entre les liaisons  $\pi$  responsables de la stabilité de la molécule, en effet la présence des trois atomes d'azote dans les triazoles confèrent la possibilité de se coordonner avec l'ion divalent  $Zn^{2+}$ , générant ainsi des cycles à six atomes dont quatre atomes d'azote et deux atomes de zinc (Figure 6). Ces cycles à six atomes augmentent la stabilité du ligand et le maintien de la molécule.



**Figure 6:** Cycles de coordination à six atomes

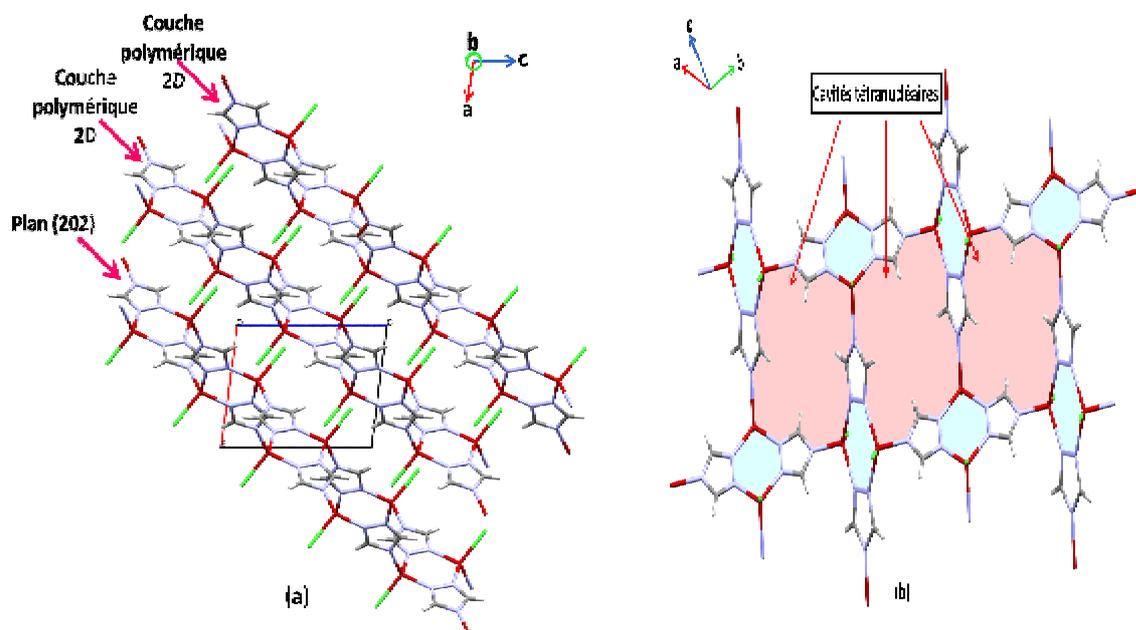
#### I-4- Enchainement tridimensionnel de la structure :

Les molécules responsables de l'enchainement s'alignent sur deux plans formant un angle de  $69,23^\circ$  (figure 7)



**Figure 7 : Angle entre monomères**

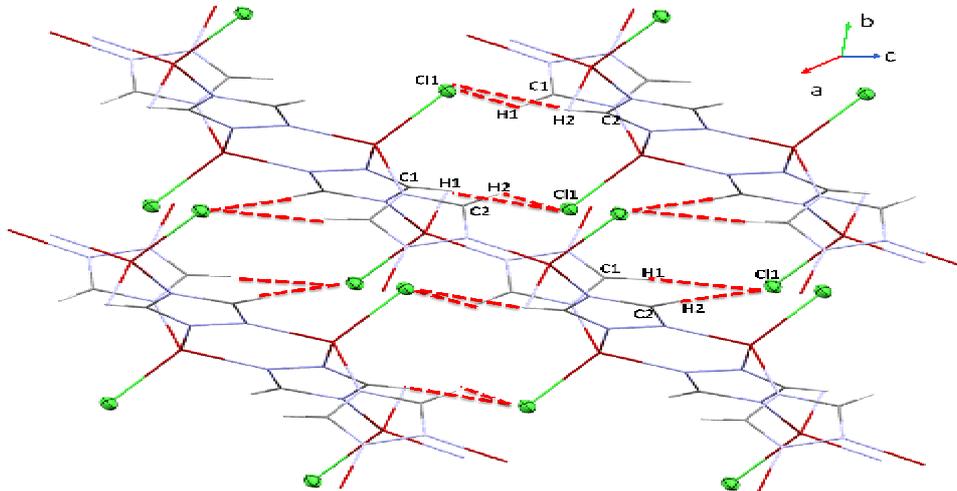
A trois dimensions, la structure peut être décrite comme une structure en couches. Chaque couche est formée par l'enchainement de dimères suivant le plan (202) (figure 8a), générant ainsi des cavités tétranucléaires alternées par les cycles à six atomes (figure 8b).



**Figure8 (a) : Développement des dimères suivant le plan (202)**

**(b) : cavités tétranucléaires**

L'enchainement bidimensionnel des couches polymériques est assuré par des liaisons covalentes et la cohésion entre ces couches est assurée par des liaisons hydrogène de type C-H...Cl. (figure 9)



**Figure 9 : Empilement de la structure du polymère et liaisons hydrogène**

#### **I-4-1- Liaisons Hydrogène :**

Pour décrire les liaisons hydrogène, nous pouvons nous appuyer sur la définition suivante :

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

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

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A ; plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est forte, plus l'angle est petit et plus la liaison hydrogène est faible. Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et

intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes. Lorsque D et A sont identiques, les liaisons hydrogènes sont homonucléaires; dans le cas contraire, elles sont dites hétéronucléaires <sup>[43]</sup>.

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

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

**Tableau 4 : Propriétés des liaisons hydrogène <sup>[43]</sup>**

	<b>Liaisons fortes :</b>	<b>Liaisons modérées :</b>	<b>Liaisons faibles :</b>
Type d'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H ~ H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
H...A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150

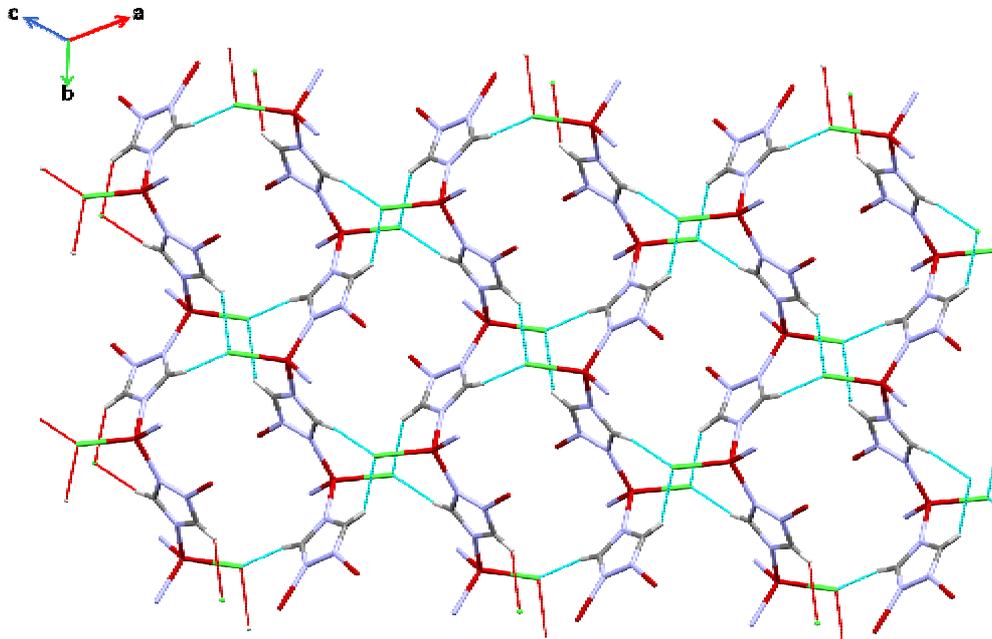
Le polymère a été analysé à l'aide du logiciel PLATON <sup>[44]</sup>, deux liaisons hydrogène intramoléculaires faibles et hétéronucléaires (D ≠ A) de type C-H...Cl sont observées.

Les valeurs des distances et angles ainsi que le type de liaisons présentes sont répertoriées dans le tableau 5 ci-dessous :

**Tableau 5 : Les liaisons hydrogène présentes dans la structure du polymère :**

<b>D-H...A</b>	<b>D-H(Å)</b>	<b>H...A (Å)</b>	<b>D...A(Å)</b>	<b>D-H...A(°)</b>	<b>Symétrie de l'atome accepteur</b>
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> -Cl	0.9500	2.7200	3.6571(9)	168.00	-x,-y,-z
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -Cl	0.9500	2.7900	3.5487(9)	138.00	1/2-x, 1/2+y,1/2-z

A l'échelle tridimensionnelle, les couches formées sous forme d'hélice, se rejoignent par ces liaisons hydrogène, qui assurent leur jonction suivant la troisième direction de l'espace. (Figure 10).



**Figure 10 : Enchaînement des couches bidimensionnelles polymériques**

Pour parfaire notre description structurale, nous ne pouvons pas parler de liaisons hydrogène sans parler de la théorie des graphes, qui occupe une grande place dans la partie descriptive d'une structure cristalline bâtie sur ce type de liaisons.

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 <sup>[45]</sup>.

Cette méthode a été développée et décrite par Bernstein et ses collaborateurs en 1995 <sup>[46]</sup>, en étudiant de nombreuses structures. Elle a permis l'identification, par des notations spécifiques, de différents types de liaisons hydrogène dans une structure cristalline, qui peuvent être sous forme de chaînes finies ou infinies, de cycles, ou encore d'interactions intramoléculaires.

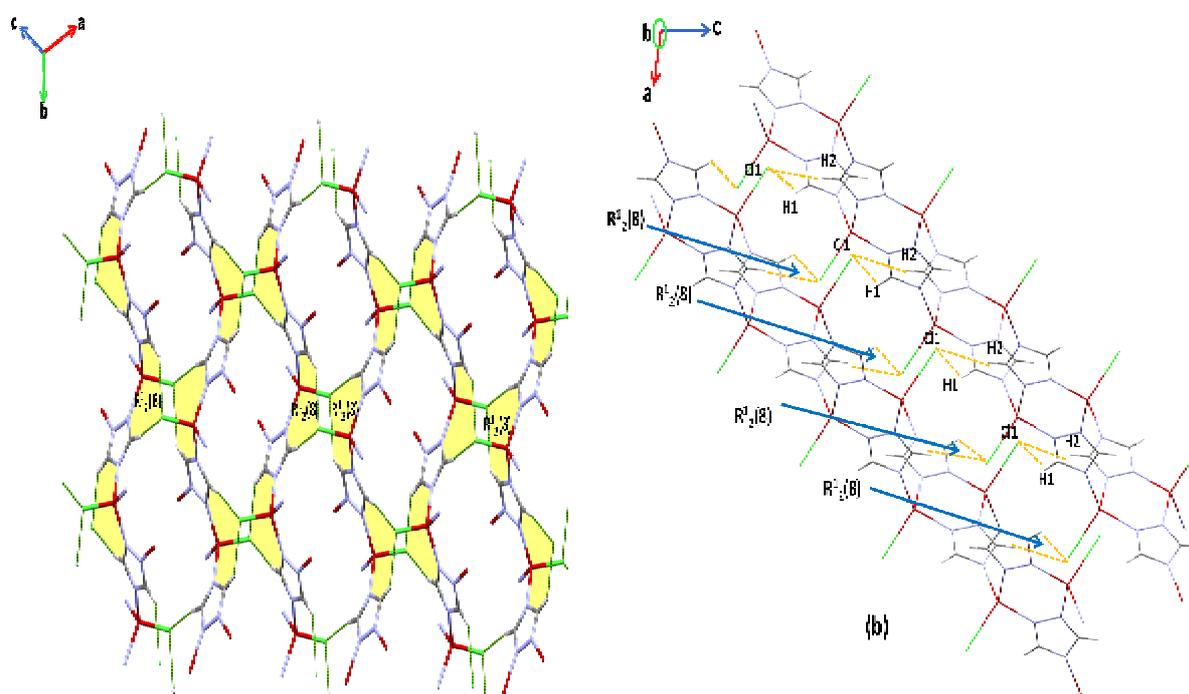
Le principe pour définir un modèle de liaison, est donc d'utiliser des chiffres et des lettres.

Le tableau 6 suivant définit tous les termes nécessaires à la description du modèle adapté à nos structures :

**Tableau 6 : Glossaire de termes** <sup>[47]</sup>

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

La couche bidimensionnelle polymérique, parallèle au plan (202), est bâtie sur la base des cycles ayant pour motif  $R^1_2(8)$  (Figure 11a). Ces cycles sont en fait à l'origine de la cohésion de la structure selon les trois directions de l'espace (Figure 11b).



**Figure 11 : (a) Cycle  $R^1_2(8)$  dans l'enchaînement de la structure**

**(b) développement des cycles  $R^1_2(8)$  dans la structure**

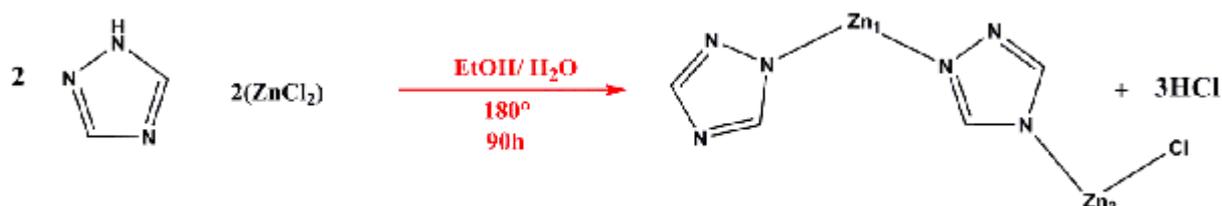
## **I-5- CONCLUSION :**

- Nous avons synthétisé par voie hydrothermale un polymère de coordination le  $[\text{Zn}(\text{tria})\text{Cl}]_n$ .
- L'analyse cristallographique par diffraction des rayons X sur monocristal, a permis l'identification de ce polymère en révélant son système cristallin qui est le monoclinique ainsi que son groupe d'espace il s'agit du  $P2_1/n$ .
- L'unité asymétrique est constituée d'un ligand triazole, d'un atome de chlore, tous deux liés à un atome métallique qui est l'atome de zinc. Les ligands triazole sont à l'origine de la formation des cycles à six atomes, alternés par des cavités tétranucléaires générées par l'enchaînement bidimensionnel des dimères donnant ainsi naissance à un polymère bidimensionnel.
- La cohésion entre les couches polymériques bidimensionnelles parallèles à (202) est assurée par des liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl, formant des cycles de motif  $R^1_2(8)$ .

## II- Composé de coordination : catena[chloro-bis( $\mu_{1,2,4}$ - triazolato)dizinc(II)] :

### II-1 Synthèse :

Le composé obtenu a été synthétisé par voie hydrothermale en suivant le protocole schématisé ci-dessous, les conditions opératoire de cette manipulation ont permis l'obtention de cristaux de bonne qualité, adéquats pour la diffraction des rayons X et de couleur rose.



**Schème-1 Condition de réaction et schéma du complexe obtenu**

### II-2-Données cristallographiques et paramètres d'affinement :

Les paramètres de la maille et des atomes ont été déterminés à partir de 12906 réflexions.

Toutes les données cristallographiques relatives à la structure sont consignées dans le tableau

7 suivant :

**Tableau 7 : Données cristallographiques de la structure :**

<b>Données cristallographiques :</b>	
Formule chimique	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Zn <sub>2</sub> Cl
Masse moléculaire	185.19 g/mole
Système cristallin / Groupe d'espace	Orthorhombique. Pnma
Paramètres de la maille	a = 7.5225(3) Å b = 9.9142(3) Å c = 17.4902(4) Å
Volume	1304.4 (2) Å <sup>3</sup>

Z	8
Densité	1.886 g/cm <sup>3</sup>
coefficient d'absorption	3.878 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1176

La structure a été déterminée après avoir enregistré les données à température 100K, entre  $\theta_{\min} = 2.95^\circ$  et  $\theta_{\max} = 33.95^\circ$ . Les facteurs d'agitation des atomes autres que les atomes d'hydrogène sont définis anisotropes. Tous les hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier différence et ont été affinés en mode rigide avec  $U_H = -1.2 U_{(C \text{ ou } N)}$ . L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés suivants :  $R = 3,23\%$ ,  $R_w = 7,59\%$  et une estimée de la variance  $S = 1,088$ .

Les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure sont reportées dans le tableau 8 :

**Tableau 8 : Condition d'enregistrement et paramètres d'affinement de la structure :**

Conditions d'enregistrement :	
Température	100(2)
Radiation utilisée	K $\alpha$ (Mo) ( $\lambda = 0.71073$ )
Monochromateur	Graphite
Limite en $\theta$	$2,95 < \theta < 32,95$
Limites h, k, l	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -26 \leq l \leq 26$
Réflexions totales	12906
Réflexions uniques	2433
Réflexions mesurées avec I $2\sigma(I)$	1980
Affinement de la structure :	

R [F <sup>2</sup> >2 σ (F <sup>2</sup> )]	3,23%
Rw (F <sup>2</sup> )	7,59%
GOOF	1.088
Δρ <sub>max</sub>	0.73
Δρ <sub>min</sub>	-0.56
Nbre de paramètres	94

## **II-3-Description de la structure du composé [Zn<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]**

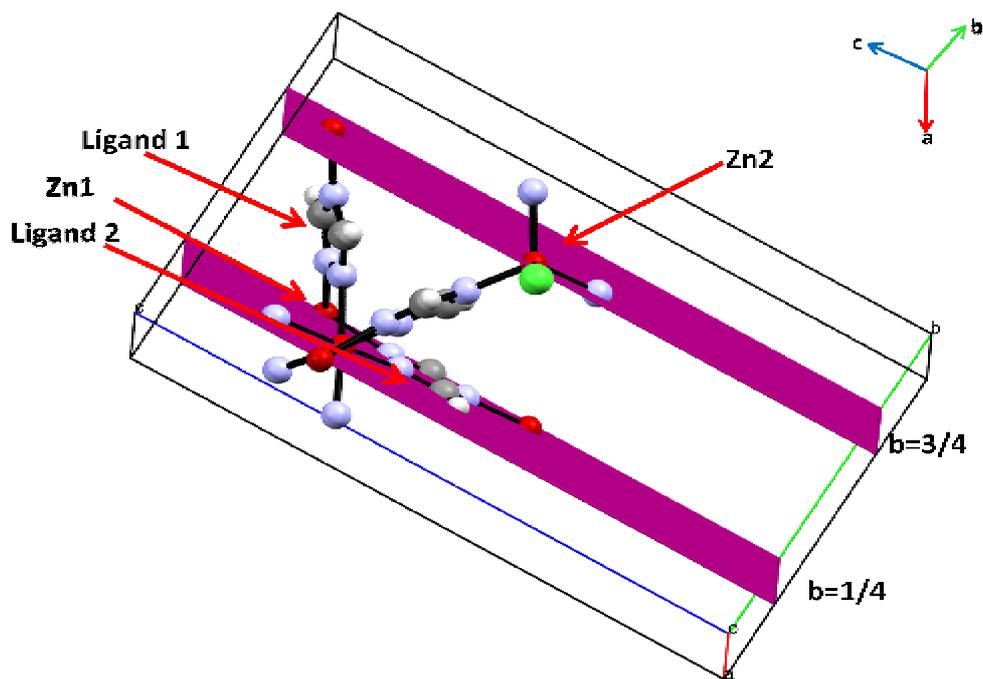
### **II-3-1-Unité asymétrique :**

Le composé: Catena-chloro-bis-( 3-1,2,4-triazolato)dizinc(II), appelé dans ce chapitre [Zn<sub>2</sub>(tria)<sub>2</sub>Cl]<sub>n</sub> ; cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma.

Ce composé de coordination possède une structure polymérique dont l'unité asymétrique représente un monomère qui est constitué de deux ligands 1,2,4 triazole, et d'un atome de chlore, le tout lié à deux atomes de zinc distincts, ceci donne à notre composé un aspect bimétallique.

Pour calculer la charge des métaux, nous nous sommes intéressés à la charge des ligands, il s'avère que nous sommes en présence de deux métaux de Zn, d'un ligand (2) et d'un atome de chlore en position spéciale sur un miroir parallèle à (ac) contribuant avec une charge de -0.5 d'une part, et d'un ligand (1) en position équivalente contribuant avec une charge de -1 d'autre part (figure 12).

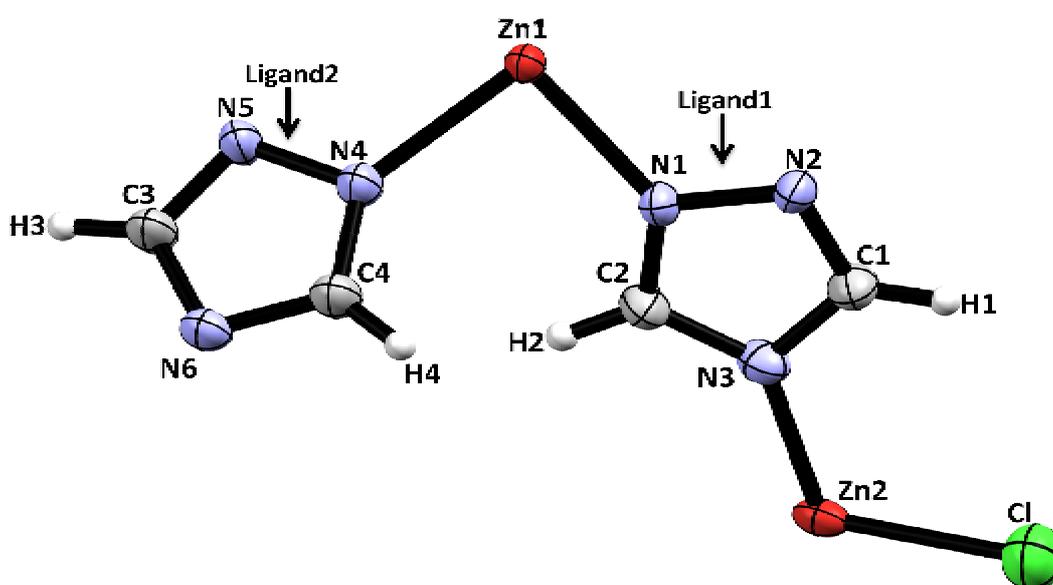
L'atome de zinc, Zn1 est lié à quatre ligands (2) apportant chacun une charge de -0.5, il s'écrit sous la forme ZnX<sub>2</sub> et possède donc une charge +2. De la même façon, l'atome de zinc Zn2 est du type ZnX<sub>2</sub> et est coordonné par un atome de chlore et un ligand (2) avec des charges -0.5 et un ligand (1) avec une charge -1.



**Figure12 : Eléments de symétrie et occupation des atomes**

*(Les autres éléments de symétrie à savoir les plans de glissement et les axes ont été omis pour des raisons de clarté)*

L'unité asymétrique est représentée dans la figure13 ci-dessous, où les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés à 50% de probabilité pour plus de clarté :



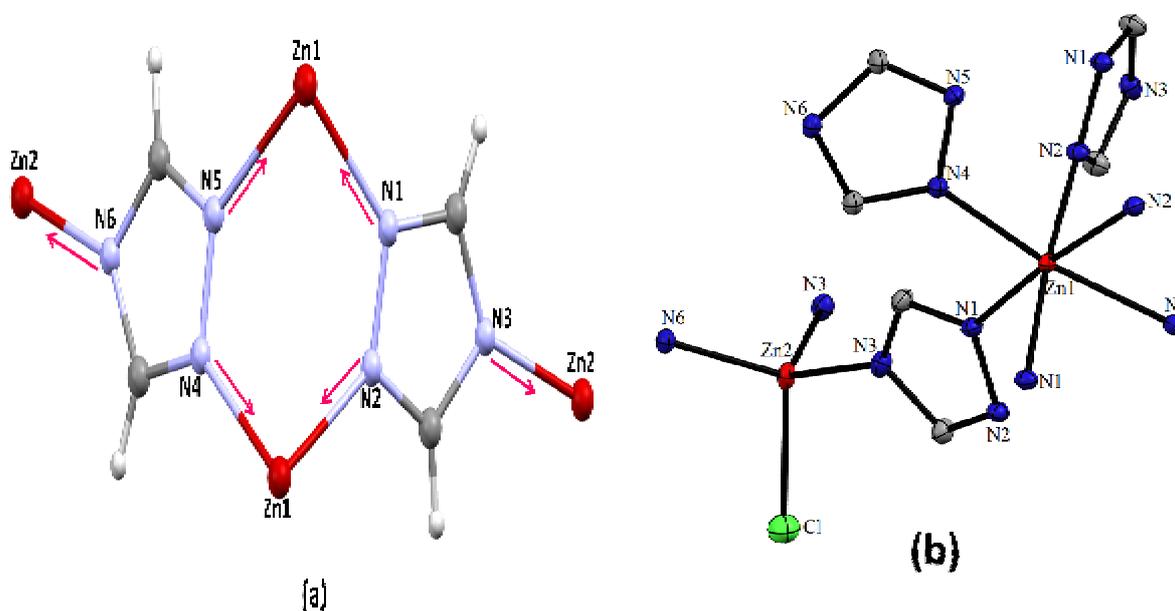
**Figure13 : Ortep <sup>[36]</sup> décrivant l'unité asymétrique du polymère**

### II-3-2-Mode de coordination du ligand et environnement du métal :

La structure de ce polymère est formée par un pontage du métal  $Zn1^{2+}$ , de deux ligands 1, 2, 4 triazole en lui offrant une conformation *Cis* et en impliquant la liaison Zn-N (Figure 14) dont la longueur est de l'ordre de 2,130 Å.

Les deux ligands triazole [1 et 2] lient les deux métaux Zn1, Zn2 par le biais des trois atomes d'azote suivant le mode de coordination :  $\mu_{1,2,4}$ . (figure 14a).

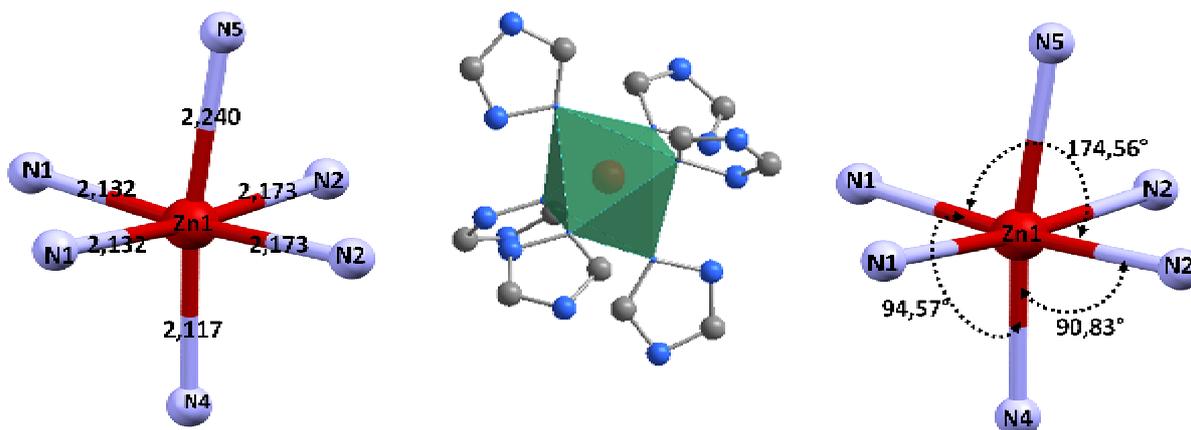
Ce mode de coordination confère aux deux métaux deux géométries différentes : (figure 14b)



**Figure14:** (a) Mode de coordination du ligand triazole  
(b) Sphère de coordination de Zn1 et Zn2

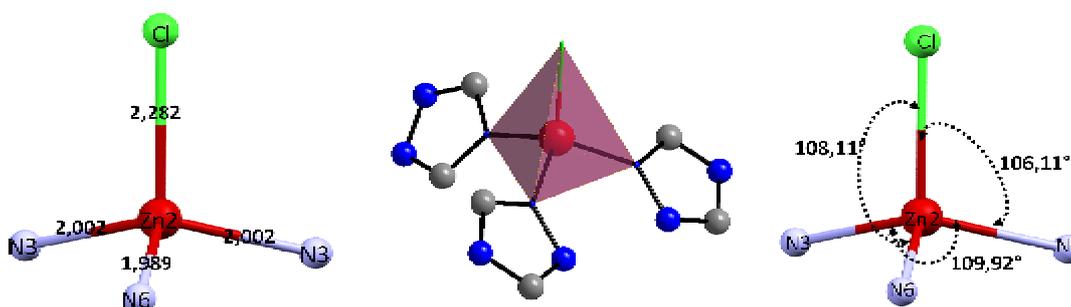
Zn1 joue le rôle d'un pont entre les deux ligands triazole. Il est hexacoordiné via six atomes d'azote des ligands triazole 1 et 2 pour former un  $[ZnN_6]$ , et adopte donc une géométrie octaédrique (Figure 15). Les angles de liaisons autour de ce métal révèlent que l'octaèdre est légèrement déformé (figure 15).

Les distances autour du métal dans le plan équatorial sont quasi-identiques, alors que les axiales sont plus longues



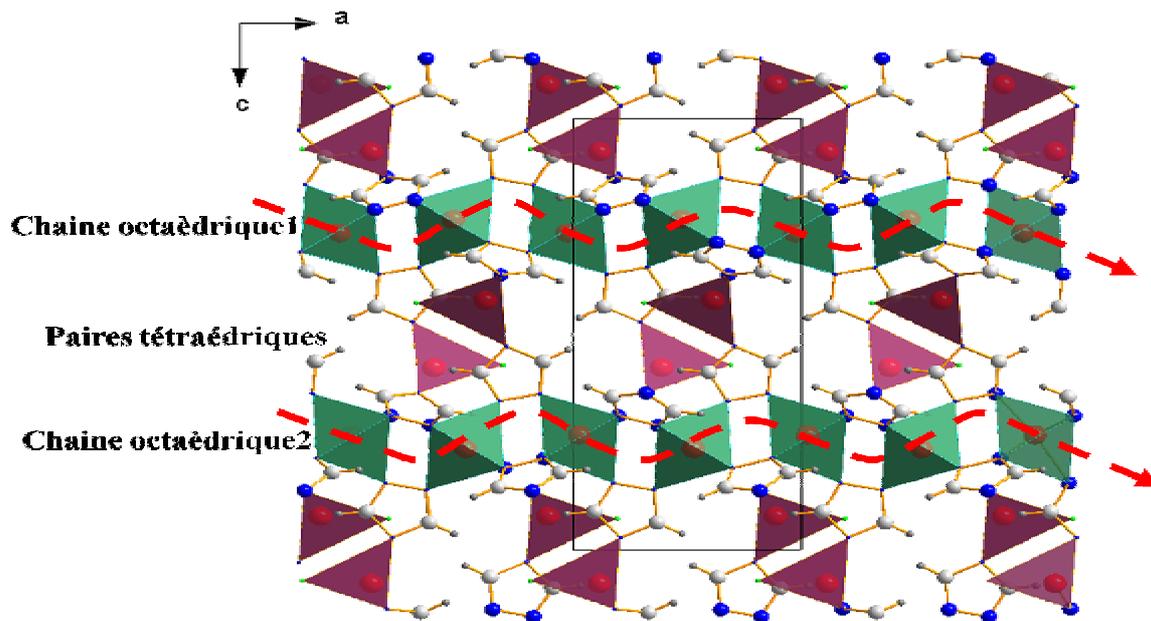
**Figure15 : Distances et angles autour du métal Zn1**

Le deuxième métal quand à lui, adopte une géométrie tétraédrique. Il se lie par le biais de deux atomes N3 du ligand1 et un atome N6 du ligand2, ainsi qu'un atome de chlore. Les angles de liaisons autour de ce métal révèlent que le tétraèdre est légèrement déformé (Figure 16).



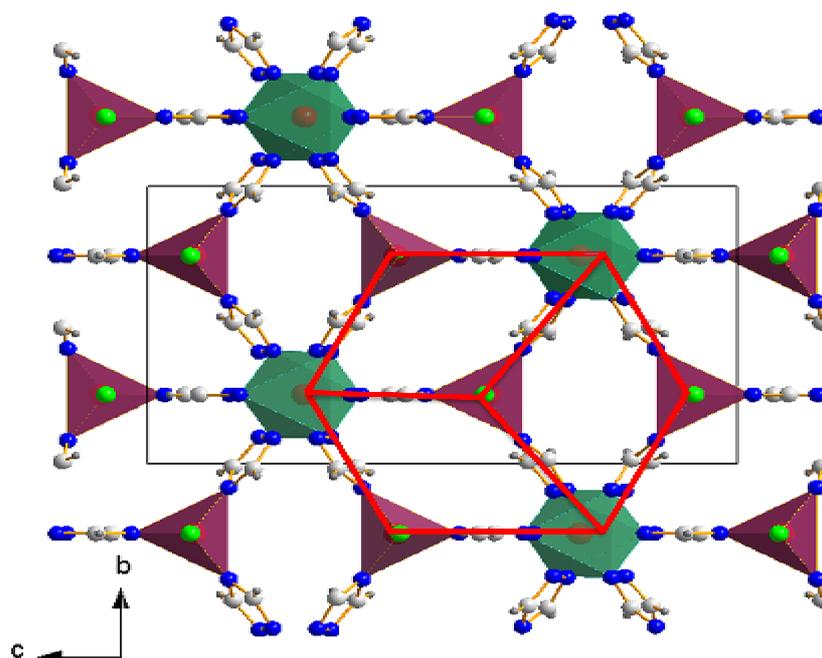
**Figure16 : Distances et angles autour du métal Zn2**

Dans la figure 17 suivante, on observe une alternance dans l'enchaînement des polyèdres suivant le plan (ac), où l'on trouve des paires tétraédriques, qui viennent s'insérer entre deux chaînes octaédriques.



**Figure17: Projection des polyèdres dans la structure du polymère suivant le plan (ac)**

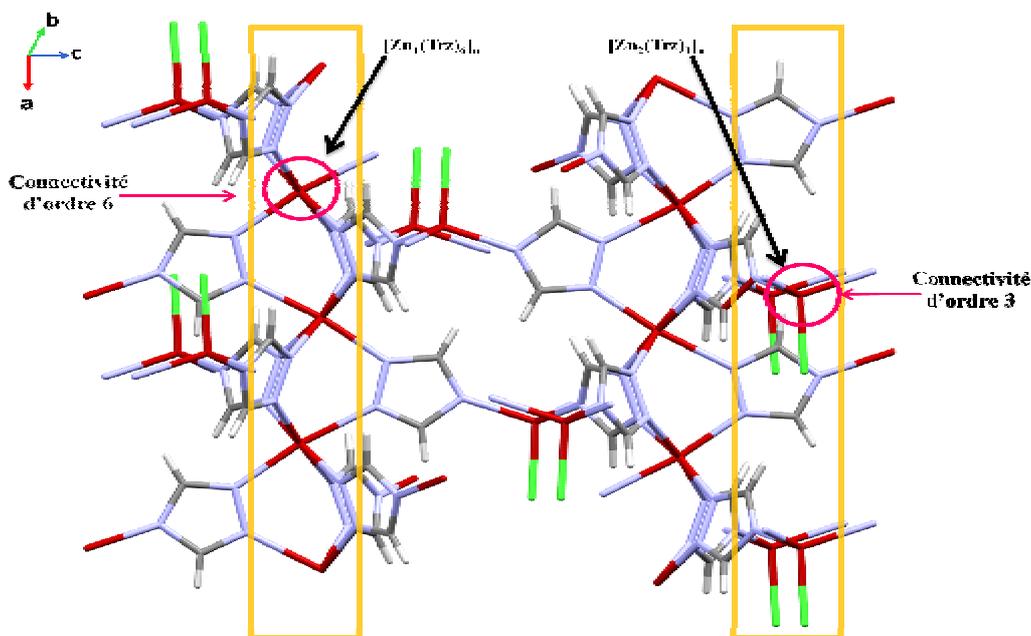
Cette alternance des polyèdres génère un enchainement bidimensionnel d'hexagones parallèlement au plan (bc) (Figure 18)



**Figure 18 : Alternance des polyèdres et enchainement suivant (bc)**

### II-3-3- connectivité du métal :

A la différence du premier composé, et on se référant à la bibliographie ; le métal Zn possède une connectivité mixte d'ordre 6 et 3 dans la chaîne polymérique. L'atome de chlore n'étant pas compris dans la chaîne polymérique. (Figure 19)

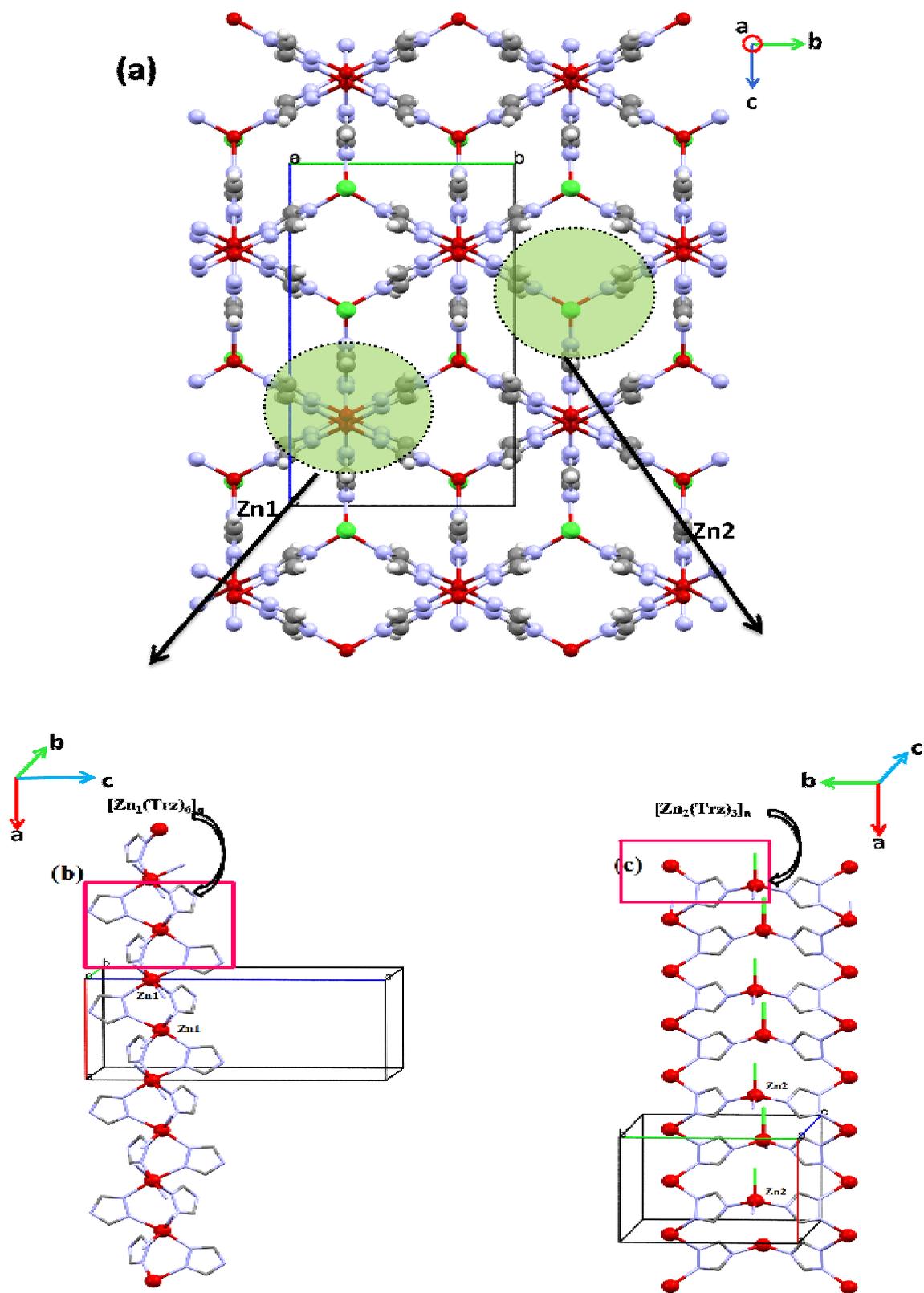


**Figure19 : Connectivité des deux métaux dans l'enchaînement de la structure du polymère**

### II-4-L'enchaînement tridimensionnel de la structure :

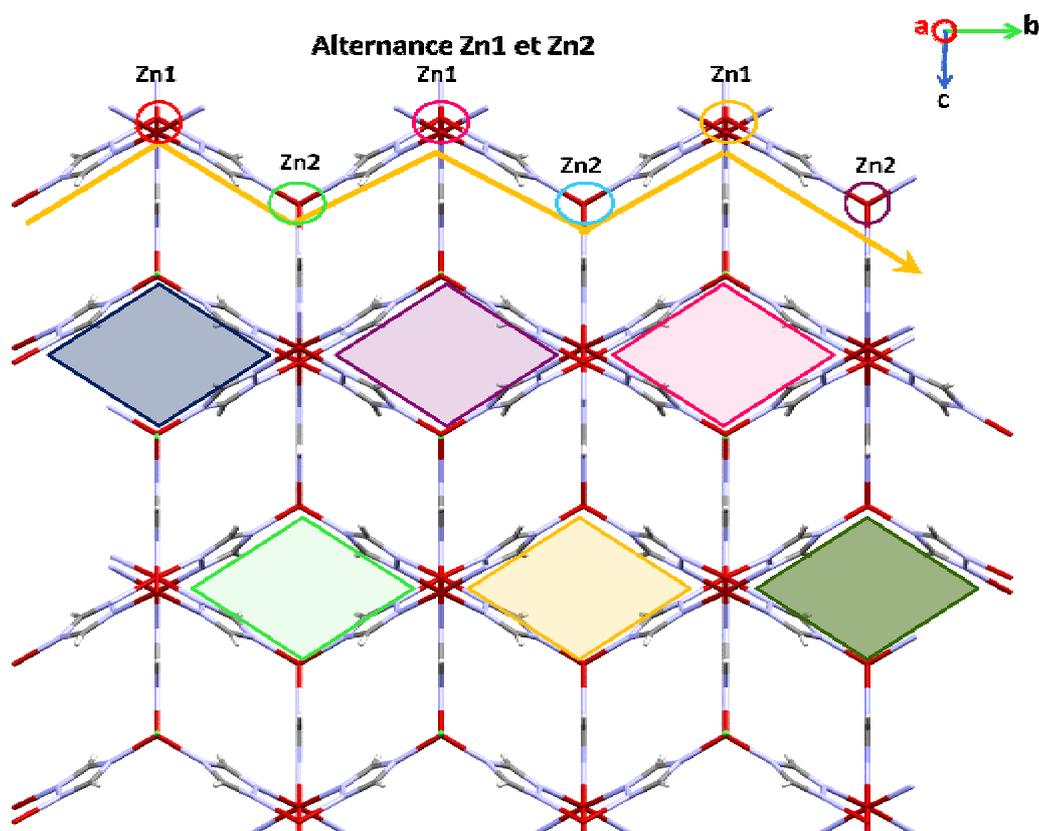
L'enchaînement tridimensionnel de la structure est assuré par la connexion des chaînes unidimensionnelles le long de l'axe a. (Figure 20a), où chaque centre métallique Zn forme sa propre chaîne sous forme de colonne à une dimension parallèlement à l'axe a, suivant le mode de coordination des ligands TRZ.

La chaîne unidimensionnelle Zn1 est représentée dans la (figure 20b), et la chaîne 1D Zn2 est représentée dans la (figure 20c).



**Figure20:** (a) : Empilement tridimensionnel de la structure.  
 (b) : Chaînes unidimensionnelles Zn1  
 (c) : Chaînes unidimensionnelles Zn2

Ces chaînes unidimensionnelles sont interconnectées via des liaisons covalentes, générant ainsi une structure tridimensionnelle. Dans la figure 21 illustrée ci-après, nous observons une alternance des chaînes formées par Zn1 et Zn2, sous forme de zigzag parallèlement à l'axe b. Cette alternance donne naissance à des losanges où la cohésion entre les chaînes polymériques 1D est assurée par des liaisons covalentes de type Zn-N, ces dernières augmentent la stabilité et le maintien du polymère.



**Figure 21 : Alternance des chaînes polymériques Zn1 et Zn2 suivant (bc)**

## **II-4- CONCLUSION :**

- L'analyse par diffraction des rayons X sur un monocristal de couleur rose, obtenu par synthèse hydrothermale, a permis la détermination du système cristallin, il s'agit du système orthorhombique et du groupe d'espace Pnma.
- Le polymère de coordination obtenu, qui est le  $[\text{Zn}_2(\text{tria})_2\text{Cl}]$  est bimétallique, dont l'unité asymétrique est constitué de deux ligands 1,2,4 triazole, deux centres métalliques Zn1, Zn2 et un atome de chlore.
- Le développement de la structure se fait sous forme de chaînes (colonnes) unidimensionnelles pour chaque métal  $[\text{Zn1}(\text{trz})_6]_n$  et  $[\text{Zn2}(\text{trz})_3 \text{Cl}]_n$  suivant l'axe a.
- Ces chaînes sont interconnectées les unes aux autres via des liaisons covalentes Zn-N.
- La jonction entre les colonnes est assurée par des liaisons covalentes donnant naissance à une structure tridimensionnelle.
- L'empilement de la structure est assuré par la connexion des chaînes unidimensionnelles via des liaisons covalentes.

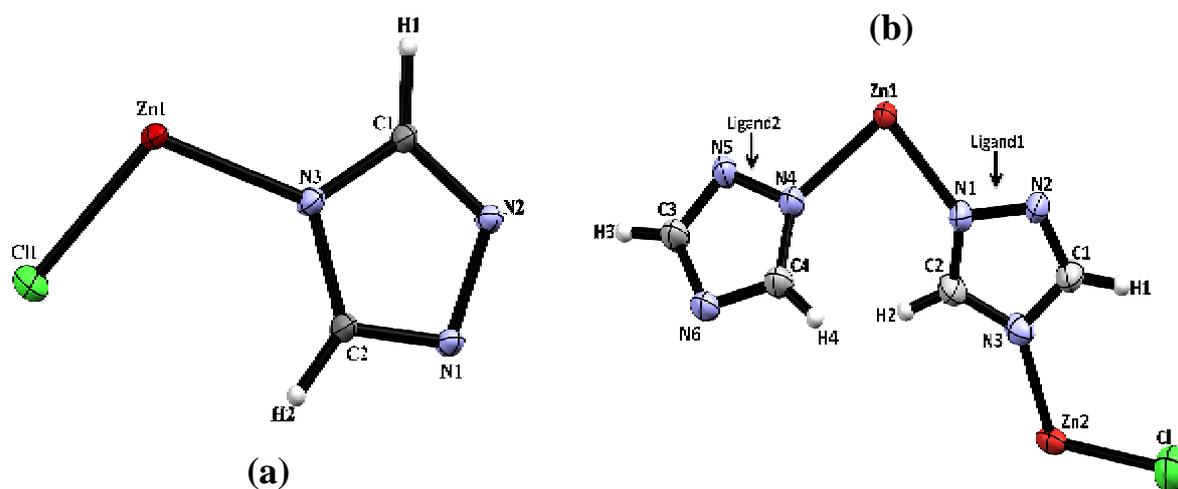
### Etude comparative entre $[\text{Zn}(\text{tria})\text{Cl}]_n$ et $[\text{Zn}_2(\text{tria})_2\text{Cl}]_n$ :

Nous avons effectué une étude comparative entre les structures des deux premiers polymères  $[\text{Zn}(\text{tria})\text{Cl}]_n$  et  $[\text{Zn}_2(\text{tria})_2\text{Cl}]_n$ , et il en est ressorti ce qui suit :

La structure du deuxième polymère cristallise dans un système orthorhombique plus symétrique que celui du premier polymère qui est le monoclinique.

$[\text{Zn}(\mu_{1,2,4}\text{-tria})\text{Cl}]_n$	$[\text{Zn}_2(\mu_{1,2,4}\text{-tria})_2\text{Cl}]_n$
Formule chimique : $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{ClZn}$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{ClZn}_2$
Système cristallin : Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace : $\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{Pnma}$
Paramètres de maille : $a = 6.073(1) \text{ \AA}$ $b = 9.677(1) \text{ \AA}$ $c = 8.8310(1) \text{ \AA}$ $\beta = 98.839^\circ(1)$	$a = 7.5225(3) \text{ \AA}$ $b = 9.9142(3) \text{ \AA}$ $c = 17.4902(4) \text{ \AA}$
$\text{Mr} = 168.89 \text{ g/mole}$	$\text{Mr} = 185.19 \text{ g/mole}$
$V = 517.59 (12) \text{ \AA}^3$	$V = 1304.4 (2) \text{ \AA}^3$
$d = 2.167 \text{ g/cm}^3$	$d = 1.886 \text{ g/cm}^3$
$Z = 4$	$Z = 8$

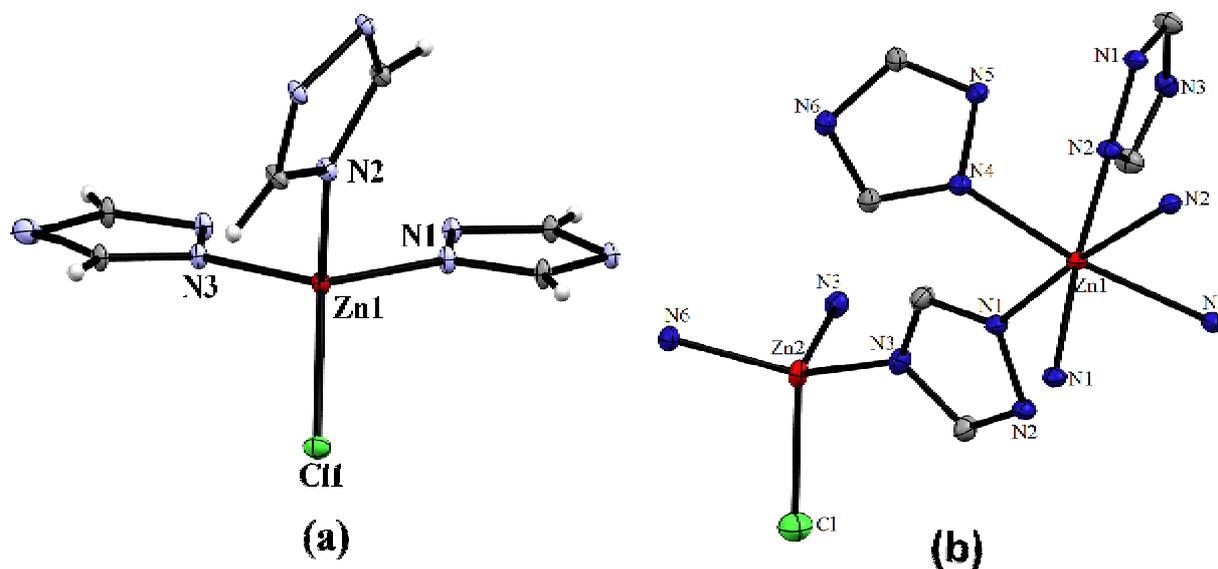
Dans le premier composé, l'unité asymétrique est constituée d'un ligand 1,2,4 triazole, d'un atome de chlore, et un métal Zn1 qui joue le rôle d'un pont entre les deux (Figure 1a), par contre dans le second composé, elle est constituée de deux métaux Zn1 et Zn2, deux ligands triazole et un atome de chlore (Figure 1b) donnant ainsi un volume de maille qui est pratiquement le double par rapport à celui de la première structure.



**Figure 1 :** Unités asymétriques des polymères

Le ligand 1,2,4 triazole, est coordonné au métal de façon tridentate dans les deux polymères, selon le mode de coordination  $\mu_{1,2,4}$ .

Ce mode de coordination confère aux métaux une géométrie tétraédrique dans le premier composé (figure 2a), et octaédrique, tétraédrique dans le second (figure 2b).



**Figure 2 :** Géométries des métaux dans les structures des polymères

Nous avons comparé les distances et angles (tableau suivant) autour des deux métaux Zn1, Zn2 géométrie tétraédrique, il en est ressorti qu'ils sont quasi-identiques.

<b>Distances et angles autour de Zn1 :</b>	<b>Distances et angles autour de Zn2 (géométrie tétraédrique)</b>
Zn-N1 = 2.0039Å(8) Zn-N2 = 2.0029Å(8) Zn-N3 = 2.0024Å(8) Zn-Cl1 = 2.2197Å(2)	Zn2-N3 = 2.002(18)Å Zn2-N6 = 1.989(2)Å Zn2-Cl = 2.282(9)Å
Cl-Zn-N3 = 106.32°(2) Cl-Zn-N1 = 113.42°(2) Cl-Zn-N2 = 113.00°(2) N3-Zn-N1 = 106.41°(3) N1-Zn-N2 = 107.24°(3) N3-Zn-N2 = 110.27°(3)	Cl-Zn2-N3 = 106.11°(5) Cl-Zn2-N6 = 108.11°(8) N3-Zn2-N3 = 109.92°(10) N3-Zn-N6 = 113.05°(6)

### **Empilement des structures :**

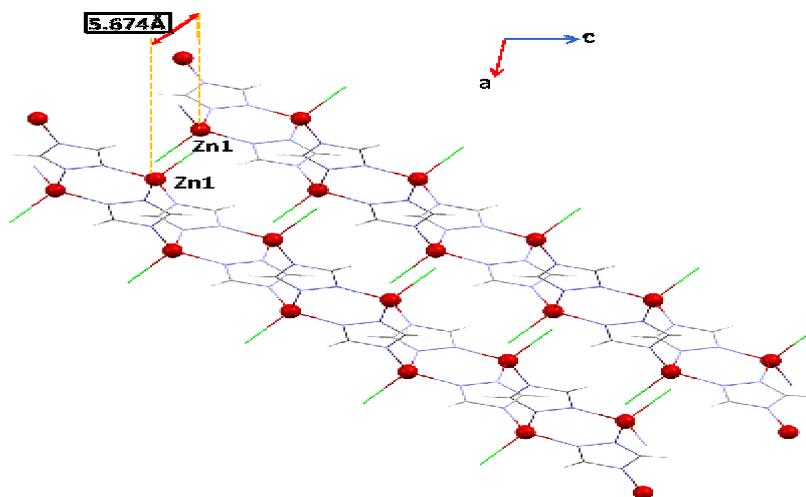
L'enchainement bidimensionnel de la première structure est formé par des couches polymériques bidimensionnelles et la cohésion entre ses couches est assurée par des liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl suivant la troisième dimension (figure 3a).

L'empilement de la deuxième structure est bâti sur la formation de chaînes polymériques unidimensionnelles sous forme de colonnes, et la cohésion entre ses chaînes est assurée par des liaisons covalentes qui stabilisent d'avantage la molécule (figure 3b).

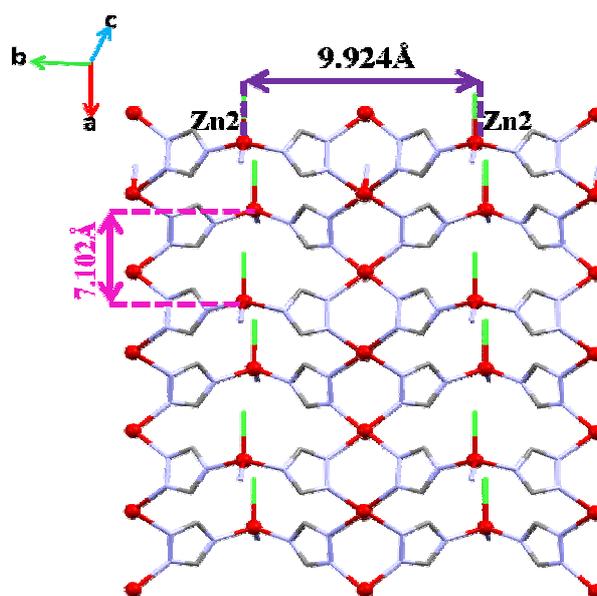
Le premier polymère est bidimensionnel avec présence de liaisons hydrogène assurant la jonction suivant la troisième direction. Le deuxième quand à lui est tridimensionnel, le maintien de sa structure est assuré par des liaisons covalentes plus fortes.

Dans le composé  $[Zn(\text{tria})Cl]_n$ , la distance entre deux métaux Zn-Zn (géométrie tétraédrique) appartenant à deux couches voisines est de l'ordre de 5,674Å (Figure 4), alors que pour la même géométrie, dans le deuxième composé, la distance  $Zn_2-Zn_2$  (géométrie tétraédrique) est

plus grande que celle observée dans le premier composé, elle est de l'ordre de 7,102Å dans la même chaîne, de 9.924 Å appartenant à deux chaînes polymériques adjacentes.(figure 5).



**Figure 4 :** Distance Zn1-Zn1 entre deux couches voisines dans le  $[\text{Zn}(\text{tria})\text{Cl}]_n$



**Figure 5 :** Distances Zn2-Zn2 dans la chaîne polymérique dans le  $[\text{Zn}_2(\text{tria})_2\text{Cl}]_n$

### **Conclusion :**

- ✓ L'existence d'un deuxième ligand et d'un deuxième métal dans le deuxième composé, influe sur la dimensionnalité des structures polymériques.
- ✓ On a observé l'absence des liaisons hydrogène dans le second composé, qui ont été remplacé que par des liaisons covalentes, d'où l'augmentation dans la dimensionnalité de la structure du  $[\text{Zn}_2(\text{tria})_2\text{Cl}]_n$ . Ceci favorise une stabilité et un maintien remarquable dans la structure du polymère.

## Introduction :

Dans ce chapitre nous décrivons les deux dernières structures obtenues, il s'agit de deux polymères de coordination l'une à base de Cuivre, et l'autre avec le Cobalt. Les deux ont été synthétisées avec le même ligand, il s'agit de la pyrazine carbonitrile qui a subi une hydrolyse avec passage de la fonction nitrile à la fonction acide carboxylique.

Les polymères de coordination à base de métaux de transition, offrent des structures et géométries différentes <sup>[48]</sup>, qui sont d'un intérêt remarquable vu leurs propriétés magnétiques et électroniques <sup>[49-52]</sup>. La pyrazine est un ligand connu pour sa grande capacité à se coordiner aux différents ions métalliques, notamment le Cuivre <sup>[53]</sup>, grâce à son mode de pontage, pour former des polymères de coordination comprenant des structures en chaînes unidimensionnelles, bi- ou tridimensionnelles.

### I- Composé de coordination III : Catena-[( aquachloro ( $\mu_3$ -carboxypyrazinato)cuivre(II)]

#### I-1- Synthèse :

Nous avons synthétisé nos deux derniers produits en passant par une hydrolyse des nitriles, où le groupement -CN a été remplacé par une fonction carboxylique -COOH en passant par une étape intermédiaire où l'on obtient des amides par addition nucleophile, suivie d'une substitution d'acyle nucleophile selon le schéma réactionnel suivant :

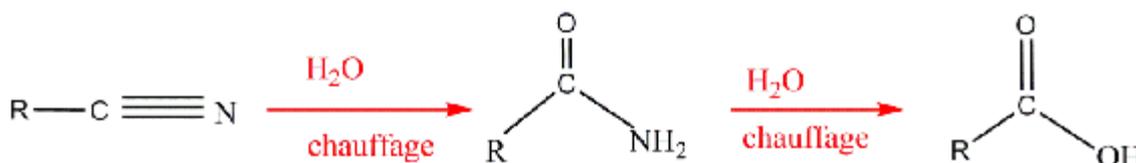
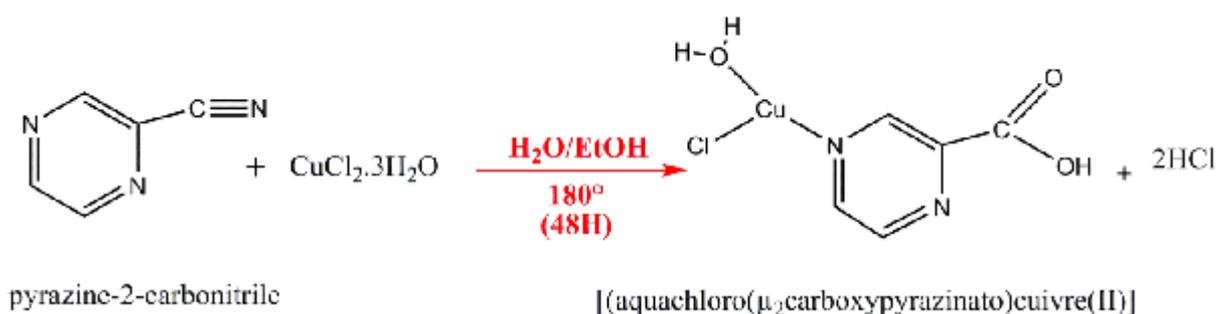


Schéma réactionnel d'une hydrolyse des nitriles

Le composé obtenu a été synthétisé par voie hydrothermale, suivant le protocole schématisé ci-dessous :



**Schéma-1 Conditions de réaction et schéma du complexe obtenu**

## **I-2-Données cristallographiques et paramètres d'affinement :**

Les paramètres de la maille et des atomes ont été déterminés à partir de 32188 réflexions.

Toutes les données cristallographiques relatives à la structure sont consignées dans le tableau

1 suivant :

**Tableau 1: Données cristallographiques de la structure :**

<b>Données cristallographiques :</b>	
Formule chimique	$\text{C}_5 \text{H}_5 \text{Cl} \text{Cu} \text{N}_2 \text{O}_3$
Masse moléculaire	241.11g/mole
Système cristallin / Groupe d'espace	Monoclinique/ $P2_1/n$
Paramètres de la maille	$a = 5.5856 (3) \text{ \AA}$ $b = 12.7236 (6) \text{ \AA}$ $c = 11.0160 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 103.232^\circ (1)$
Volume	$762.11(6) \text{ \AA}^3$
Z	4

Densité	2.101g/cm <sup>3</sup>
coefficient d'absorption	3.179 mm <sup>-1</sup>
F (000)	480

La structure a été déterminée après avoir enregistré les données à basse température (T = 100K), entre  $\theta_{\min} = 2.48^\circ$  et  $\theta_{\max} = 30,56^\circ$ . Les facteurs d'agitation des atomes autres que les atomes d'hydrogène sont définis anisotropes. Tous les hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier différence et ont été affinés en mode rigide avec  $U_H = -1.2 U_{(C \text{ ou } N)}$ . L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés suivants :  $R_w = 5,56\%$ ,  $R = 2,19\%$ , et une estimée de la variance  $S = 1,12$ .

Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure sont reportées dans tableau 2 suivant :

**Tableau 2: Conditions d'enregistrement et affinement du complexe :**

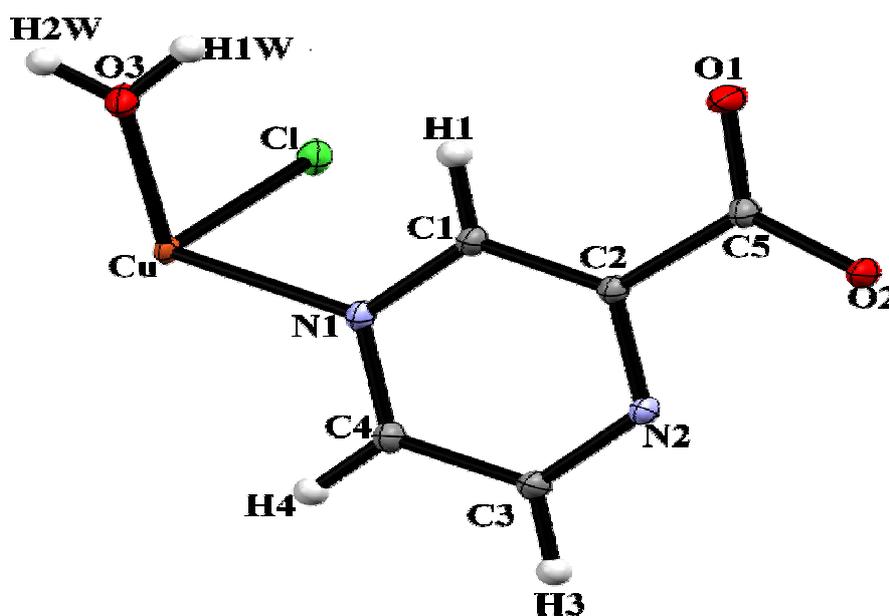
Conditions d'enregistrement :	
Température	100(2) K
Radiation utilisée	K $\alpha$ ( $\lambda=0,71073$ )
Monochromateur	Graphite
Limite en $\theta$	$2.48 < \theta < 30.56$
Limites h, k, l	$-7 \leq h \leq 7, -18 \leq k \leq 18, -15 \leq l \leq 15$
Réflexions totales	32188
Réflexions mesurées avec I $2\sigma(I)$	2203
Réflexions uniques	2324
Affinement de la structure :	
R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	2,19%

Rw(F <sup>2</sup> )	5,56%
GOOF (S)	1.12
Δρ <sub>max</sub>	0.56
Δρ <sub>min</sub>	-0.43
Nbre de paramètres	109

### I-3-Description de la structure :

#### I-3-1-Unité asymétrique :

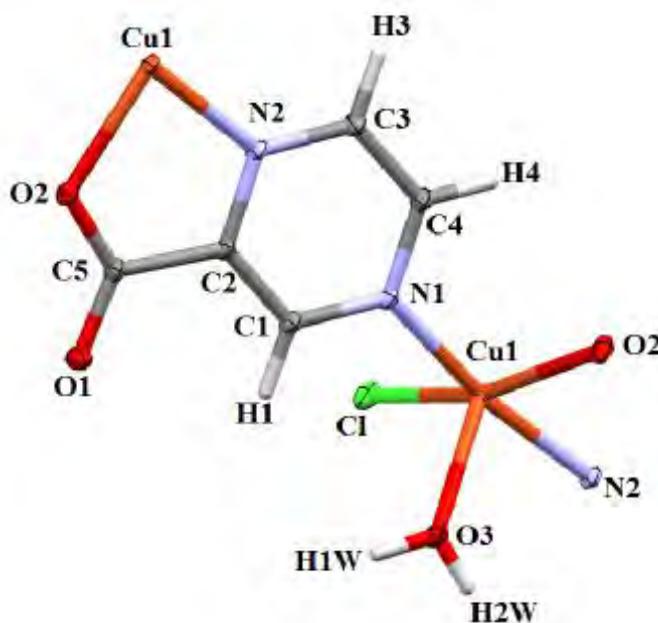
Le composé: Catena-[(aquachloro(μ<sub>3</sub>-carboxypyrazinato)cuivre(II))] ; [Cu(II)(μ<sub>2</sub>-capyz)(H<sub>2</sub>O)(Cl)]<sub>n</sub>, est un composé de coordination monométallique. Il cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n du système monoclinique. L'unité asymétrique est constituée d'un ligand déprotoné 2-Carboxypyrazinato, un atome de chlore toujours sous la forme -1, et une molécule d'eau grâce à son doublet non liant pour former une liaison dative avec le Cu (figure1). Tout cela lui confère un degré d'oxydation de deux.



**Figure1** : Ortep <sup>[36]</sup> décrivant l'unité asymétrique du composé [Cu(II)(μ<sub>3</sub>.pyz)(H<sub>2</sub>O)(Cl)]<sub>n</sub>

### I-3-2-Mode de coordination du ligand et environnement du métal :

Le ligand 2-carboxypyrazinato chélate le métal de cuivre par le biais des deux atomes d'azote N1 et N2 de la pyrazine et l'atome O2 du groupement carboxyle, Ce ligand est donc tridentate. (Figure 3).

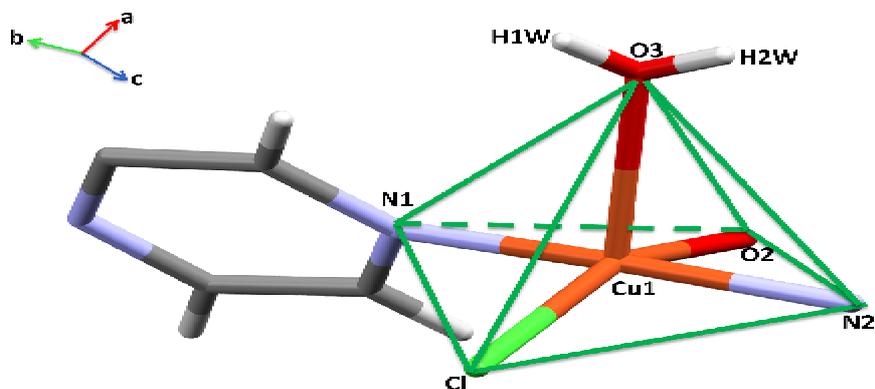


**Figure3 : Mode de coordination du ligand chélatant**

Le métal de Cuivre possède plusieurs géométries selon son degré d'oxydation, et le type de ligand auquel il est coordonné. Le Cuivre (II) par exemple, a tendance à adopter une géométrie plan carré avec le ligand pyrazine<sup>[54-57]</sup>, plutôt que la géométrie pyramide à base carrée ou la géométrie octaédrique ce qui n'est pas le cas pour notre composé. Tandis que le Cu(I) préfère la géométrie trigonale<sup>[58]</sup> et tétraédrique<sup>[59]</sup>.

Dans notre structure, l'environnement pyramidal à base carrée de l'atome de Cuivre (Figure 4) est constitué de deux atomes d'azote de deux ligands Carboxypyrazinato tridenté provenant de deux molécules voisines, d'un atome de chlore, et un oxygène du groupement carboxyl formant une base carrée d'une part, et d'une molécule d'eau en position axiale d'autre part. Cet environnement est comparable à celui retrouvé dans la structure du polymère

[Cu(N<sub>3</sub>)Pyrazinato (H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> <sup>[60]</sup>, où la géométrie pyramide à base carrée est constituée d'un atome d'oxygène en position axiale et trois atomes d'azotes qui forment la base carrée avec un autre atome d'oxygène, à la différence de notre structure où l'atome d'azote du groupement azide N<sub>3</sub><sup>-</sup> est remplacé par un atome de chlore.



**Figure4 : Environnement du métal de cuivre**

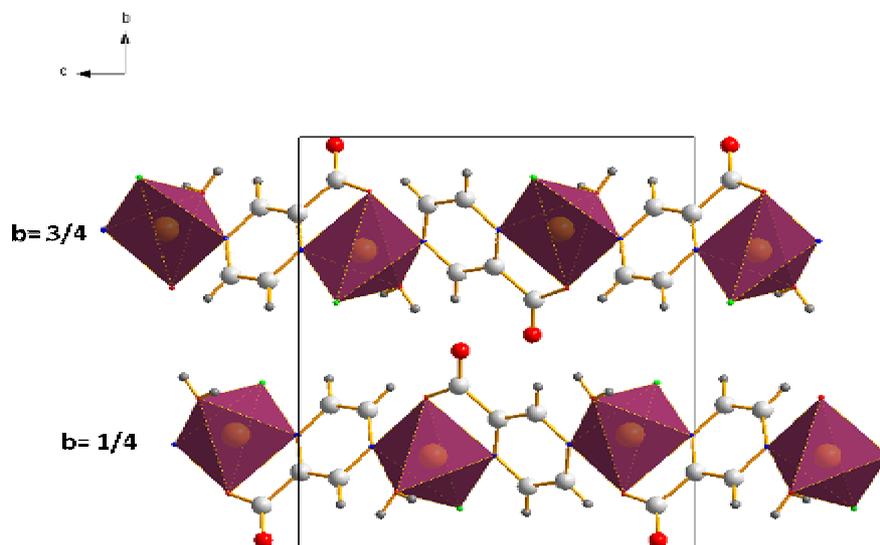
Ce polyèdre est en réalité déformé pratiquement de la même façon que dans la structure de [Cu (N<sub>3</sub>)Pyrazinato (H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> trouvée dans la littérature <sup>[60]</sup>, où les angles autour des atomes formant la base carrée n'étant pas égaux à 90°, ceci s'explique par la présence de l'atome de chlore qui possède une électronégativité plus importante que les autres atomes.

Les distances et angles autour de l'atome central Cu1 sont reportés dans le tableau suivant :

**Tableau : Distances et angles autour du métal Cu**

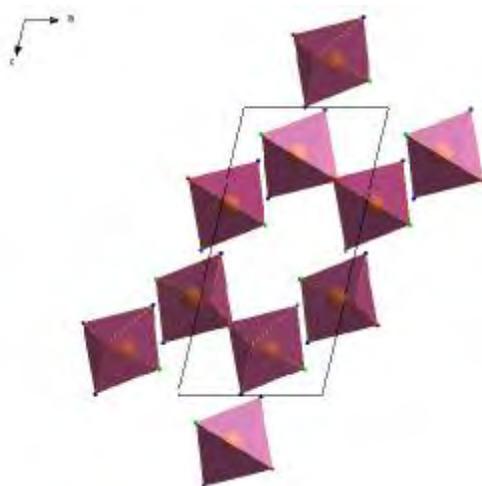
Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Cu1-N1	2.0081(10) Å	O3- Cu1-N1	95.86°(4)
Cu1-N2	2.0139(11) Å	O3- Cu1-N2	89.35°(4)
Cu1-Cl	2.2390(3) Å	O3- Cu1-Cl	102.89°(3)
Cu1-O2	1.9668(10) Å	O3- Cu1-O2	99.88°(4)

Dans la Figure 6 illustrée ci-dessous, nous observons une insertion du ligand carboxypyrazinato entre deux polyèdres. Ces derniers se déploient suivant l'axe a, et se trouve à  $b = 1/4$  et  $b = 3/4$ .



**Figure 6: Déploiement des polyèdres suivant l'axe a dans la structure du polymère**

Analysant une vue suivant l'axe b, le déploiement des polyèdres s'effectue par une alternance de rapprochement et d'éloignement de paires de pyramides à base carrée parallèlement à (ac) (Figure 7).



**Figure 7 : Projection des polyèdres suivant le plan (ac)**

### **I-3-3- Connectivité du métal:**

Dans l'enchaînement de la structure du polymère, nous voyons clairement que le métal du cuivre est lié de façon identique et répétitive à deux atomes d'azote, et un atome d'oxygène dans la chaîne polymérique. Il est donc de connectivité simple et d'ordre 3.

### **I-4-Enchaînement tridimensionnel de la structure :**

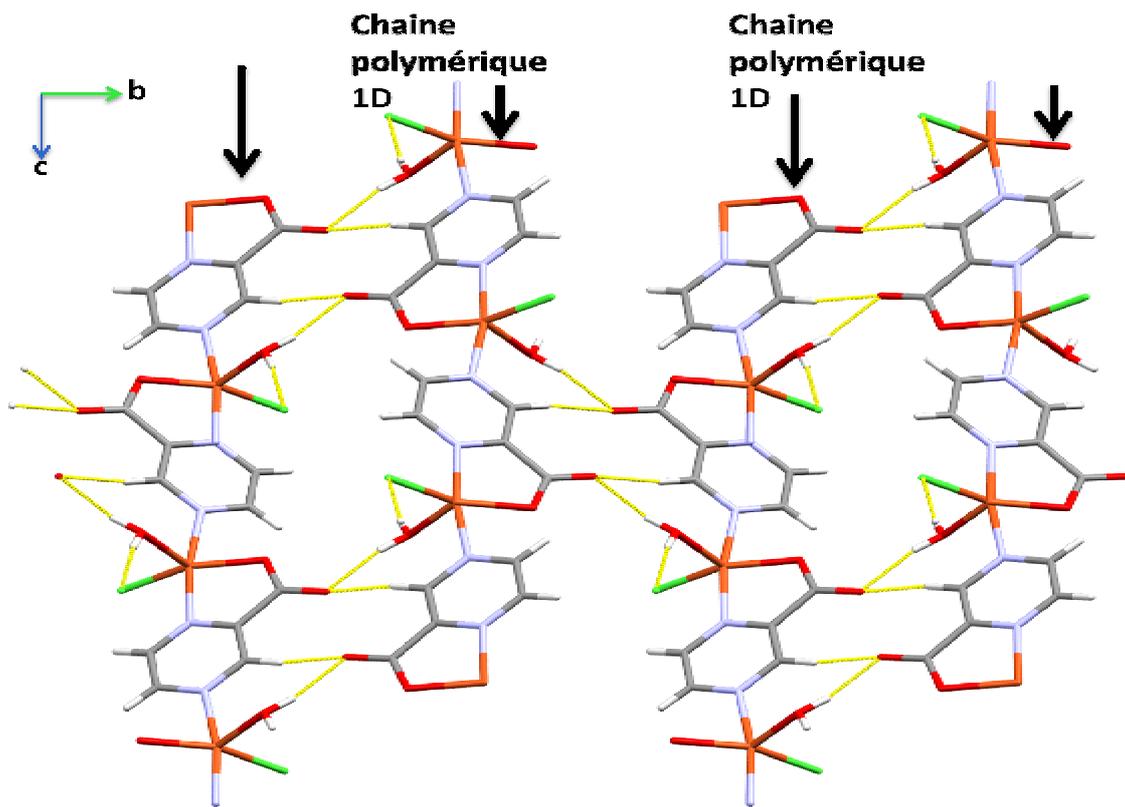
#### **I-4-1- Liaisons hydrogène :**

Le polymère a été analysé à l'aide du logiciel PLATON <sup>[39]</sup>, trois liaisons hydrogène intramoléculaires ont été trouvées : une liaison modérée homonucléaire (D = A) de type O-H...O impliquant la molécule d'eau, et deux autres hétéronucléaires (D ≠ A) de type C-H....O (faible), O-H....Cl (forte) (tableau 3).

**Tableau 3:** Liaisons Hydrogène présentent dans la structure du polymère :

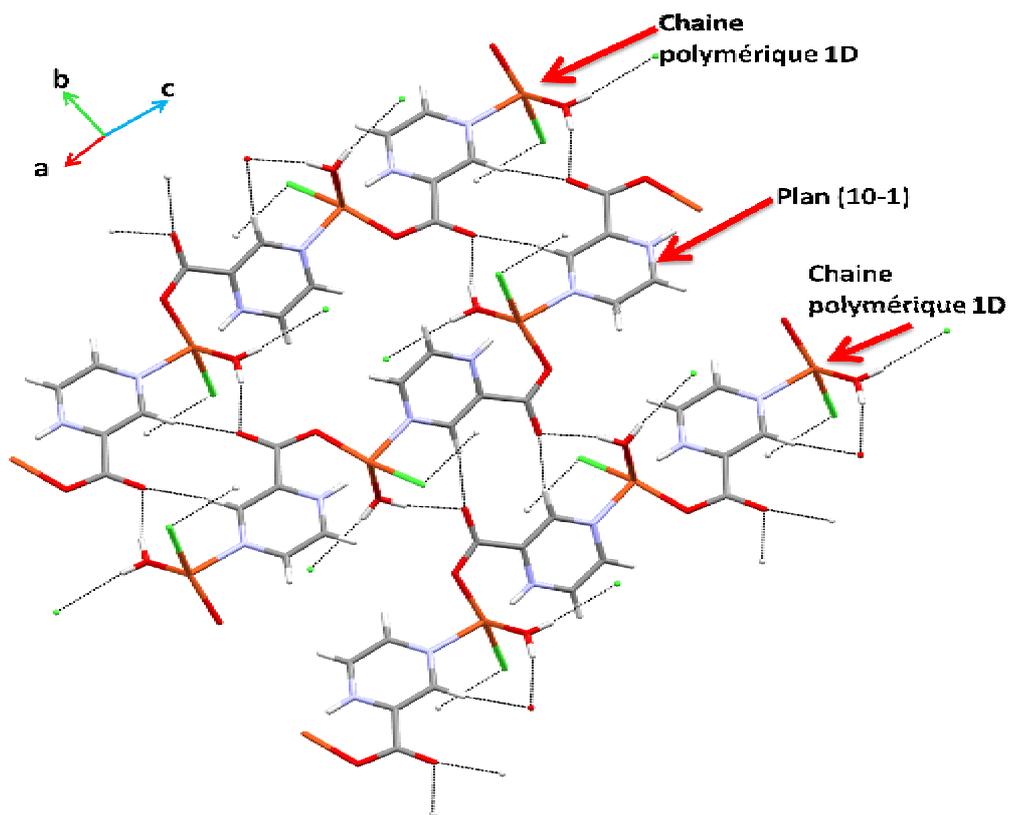
<b>D-H....A</b>	<b>D-H(Å)</b>	<b>H....A (Å)</b>	<b>D....A(Å)</b>	<b>D-H....A(°)</b>	<b>Symétrie de l'atome accepteur</b>
O3-H1W...O1	0.8000	1.9000	2.6887(1)	166	3/2-x, 1/2+y, 1/2-z
O3-H2W...Cl	0.8000	2.3900	3.1717(1)	173	1+x, y, z
C1-H1....O1	0.9500	2.3100	3.2336(1)	163	3/2-x, 1/2+y, 1/2-z

La structure du polymère consiste à un développement de chaînes unidimensionnelles sous forme de colonnes le long de l'axe c et la cohésion entre ses chaînes est assurée par des liaisons hydrogène, et cela en visionnant la structure suivant le plan (bc). (Figure 8)



**Figure 8:** Vue de la structure du polymère suivant le plan (bc)

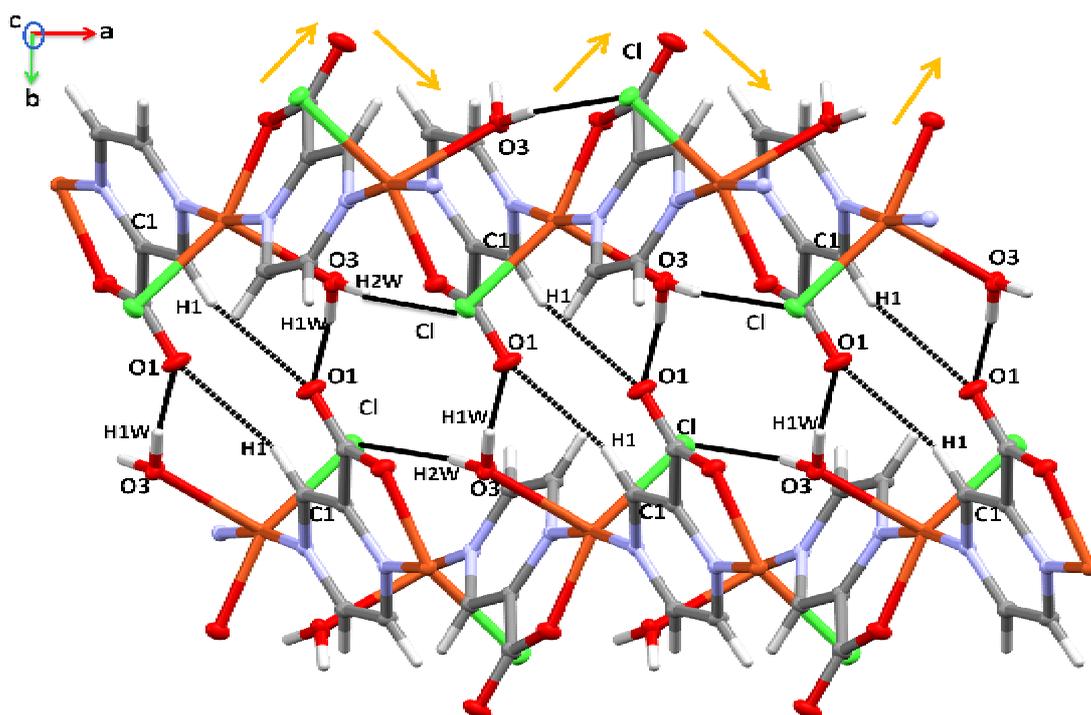
Ces chaînes polymériques se développent parallèlement au plan (10-1) (Figure9)



**Figure 9: Développement des chaînes polymériques 1D dans la structure du polymère suivant le plan (10-1)**

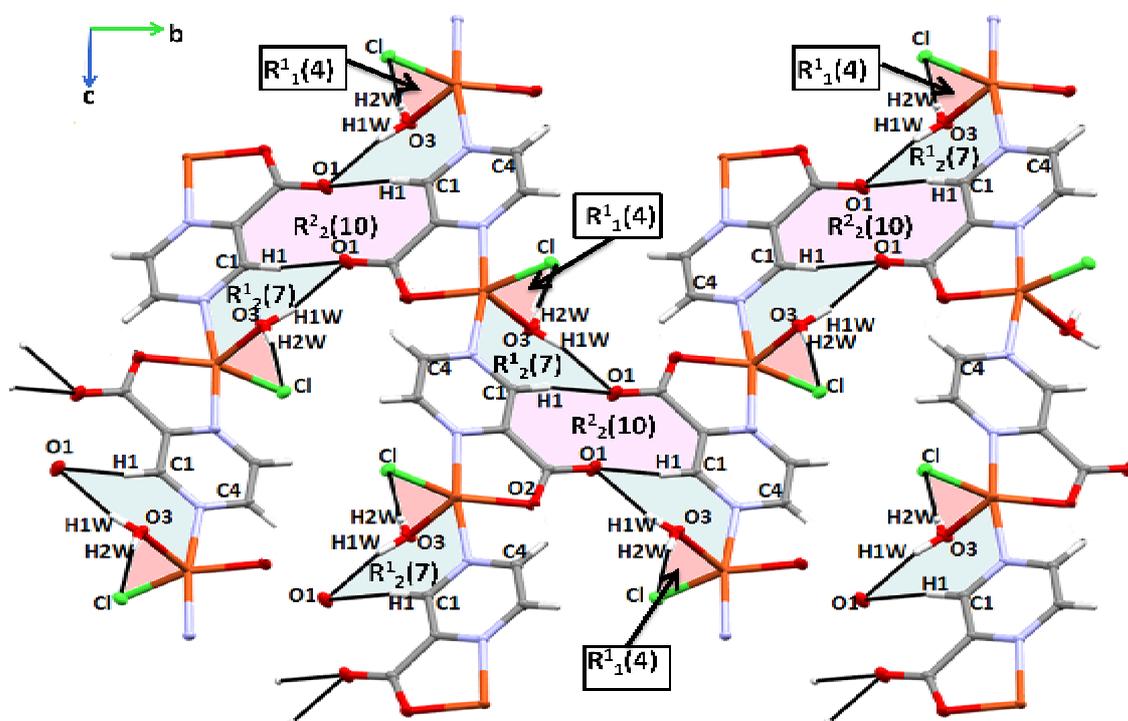
Parallèlement au plan (ab), l'enchaînement de la structure du polymère est bâti sur des chaînes sous forme de zigzag assurées par l'alternance de l'atome central Cu et l'atome de chlore, la cohésion entre ces chaînes est assurée par les liaisons hydrogène (Figure 10).

Les liaisons hydrogène de type O3-H2W...Cl renforcent la stabilité des chaînes, tandis-que les liaisons hydrogène de type O3-H3W...O1 et C1-H1...O1 assurent la cohésion entre les chaînes et donc participent à la stabilité de la structure.



**Figure 10 :** Empilement et liaisons hydrogène

Ces liaisons hydrogène sont à l'origine de la formation de trois cycles différents ayant pour motifs :  $R^2_2(10)$ ,  $R^1_1(4)$  et  $R^1_2(7)$  (Figure 11).



**Figure 11:** Enchaînement des cycles  $R^2_2(10)$ ,  $R^1_1(4)$ ,  $R^1_2(7)$  dans la structure du polymère

## **I-5-Conclusion :**

Des monocristaux de couleur bleu ont été obtenus, après avoir effectué une synthèse hydrothermale et par réaction d'hydrolyse, en remplaçant la fonction -CN par une fonction acide carboxylique -COOH.

Nous sommes parvenu à identifier par l'analyse par diffraction des rayons X, le système cristallin des monocristaux il s'agit du système monoclinique ainsi que le groupe d'espace appartenant à ce système cristallin qui est le  $P2_1/n$ .

Le composé synthétisé est un polymère de coordination, dont l'unité asymétrique est constituée d'un métal de cuivre  $Cu(+2)$ , d'un ligand 2-Carboxypyrazinato, d'une molécule d'eau et d'un atome de chlore.

Nous avons pu décrire la structure cristalline, en étudiant son enchainement ainsi que son empilement tridimensionnel, qui est assuré par des liaisons hydrogène.

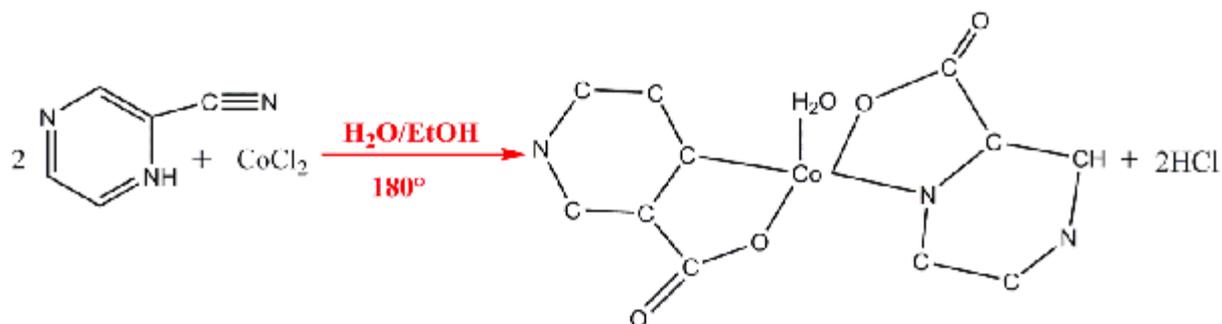
La cohésion entre les chaînes unidimensionnelles bâties le long de l'axe c est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaires de type O-H...Cl, O-H...O et C-H...O qui stabilisent d'une part la chaîne unidimensionnelle polymérique et assurent la cohésion tridimensionnelle de ces chaînes d'autre part.

Ces liaisons hydrogène donnent naissance à des cycles de motifs  $R^1_1(4)$ ,  $R^1_2(7)$  et  $R^2_2(10)$ .

## II- composé de coordination IV : Catena-[( aqua) bis-( carboxy pyrazinato) cobalt(II)]<sub>n</sub>

### II-1- Synthèse :

Le composé obtenu a été synthétisé par voie hydrothermale selon le schéma réactionnel suivant :



**Schéme-2 : Conditions de réaction et schéma du composé obtenu**

### II-2- Données cristallographiques et paramètres d'affinement :

Les paramètres de la maille et des atomes ont été déterminés à partir de 6314 réflexions.

Toutes les données cristallographiques relatives à la structure sont consignées dans le tableau 4 suivant :

**Tableau 4: Données cristallographiques de la structure :**

Données cristallographiques :	
Formule chimique	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Co
Masse moléculaire	323.13g/mole
Système cristallin / Groupe d'espace	Orthorhombique/ P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Paramètres de la maille	a = 7.7914 (2) Å b = 9.9662 (4) Å c = 15.1083 (6) Å
Volume	1173.17 (7) Å <sup>3</sup>

Z	4
Densité	1.829 g/cm <sup>3</sup>
coefficient d'absorption	1.490 mm <sup>-1</sup>
F (000)	652

La structure a été déterminée après avoir enregistré les données à une température de 100 K, entre  $\theta_{\min} = 2.5^\circ$  et  $\theta_{\max} = 25.0^\circ$ . Les facteurs d'agitation thermique des atomes autres que les atomes d'hydrogène sont définis anisotropes. Tous les hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier différence et ont été affinés en mode rigide avec  $U_H = -1.2 U_{(C \text{ ou } N)}$ . L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés suivants:  $R = 5.64 \%$ ,  $R_w = 11.4 \%$  et une estimée de la variance  $S=1.08$ .

L'ensemble des données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure sont reportées dans tableau 5 suivant :

**Tableau 5: Conditions d'enregistrement et affinement du complexe :**

Conditions d'enregistrement :	
Température	100 (2) K
Radiation utilisée	K $\alpha$ ( $\lambda=0,71073$ )
Monochromateur	Graphite
Limite en $\theta$	$2.5 < \theta < 25$
Limites h, k, l	$-8 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 6, -16 \leq l \leq 17$
Réflexions totales	6314
Réflexions uniques	3337
Réflexions mesurées avec I	2575
$2\sigma(I)$	

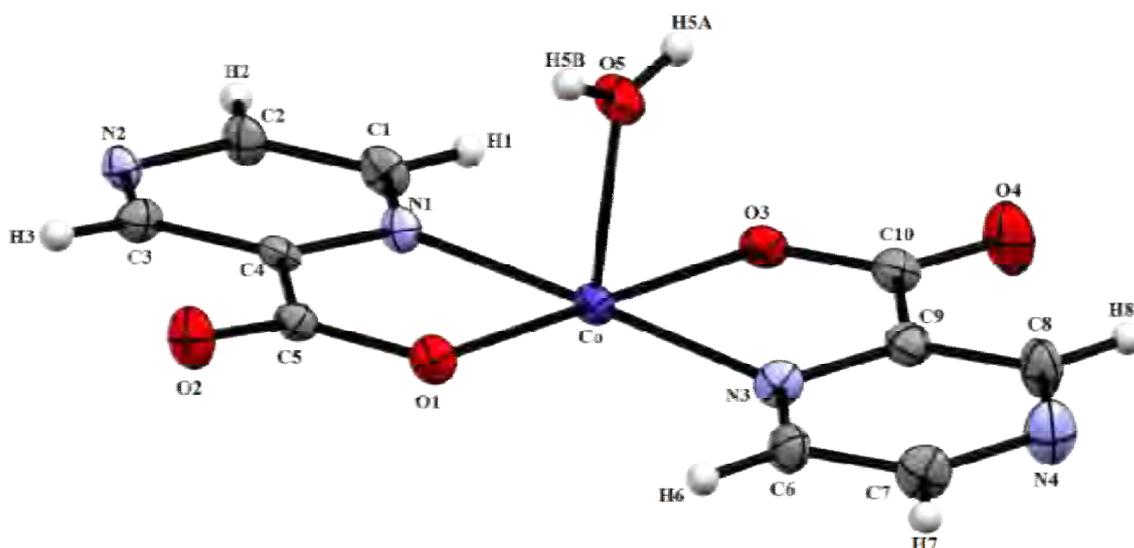
Affinement de la structure :	
R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	5.64%
R <sub>w</sub> ( $F^2$ )	11.37%
GOOF (S)	1.08
$\Delta\rho_{\max}$	0.83
$\Delta\rho_{\min}$	-0.49
Nbre de paramètres	183

### II-3-Description de la structure :

#### II-3-1-L'unité asymétrique :

Le composé Catena-[(aqua) bis-carboxypyrazinato]cobalt(II), appelé dans ce chapitre  $[\text{Co}(\text{pzca})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ , est un complexe de coordination monométallique, il cristallise dans le groupe d'espace  $P2_12_12_1$  du système orthorhombique, avec les paramètres de maille donnés dans le tableau 1 ci-dessus.

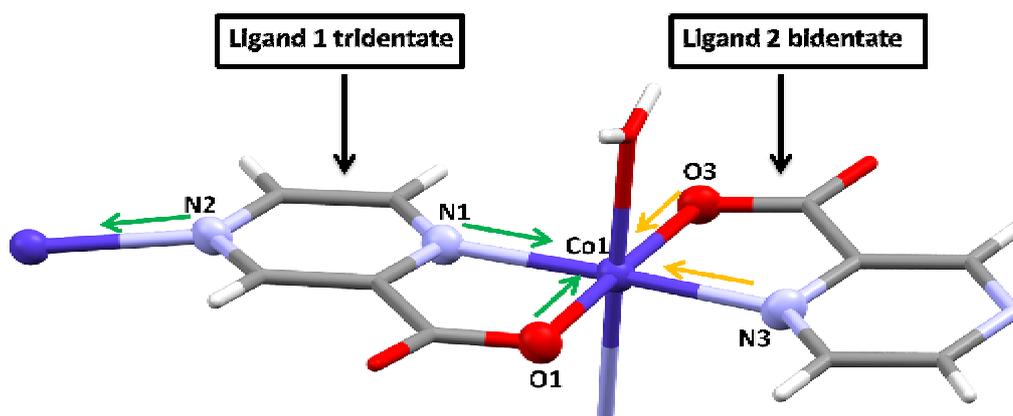
Ce composé de coordination possède une structure polymérique, dont l'unité asymétrique est constituée de deux ligands carboxypyrazinato, d'une molécule d'eau, le tout lié à un centre métallique Co en lui conférant un degré d'oxydation de deux (figure 12).



**Figure 12 :** Ortep<sup>[36]</sup> représentant l'unité asymétrique du polymère

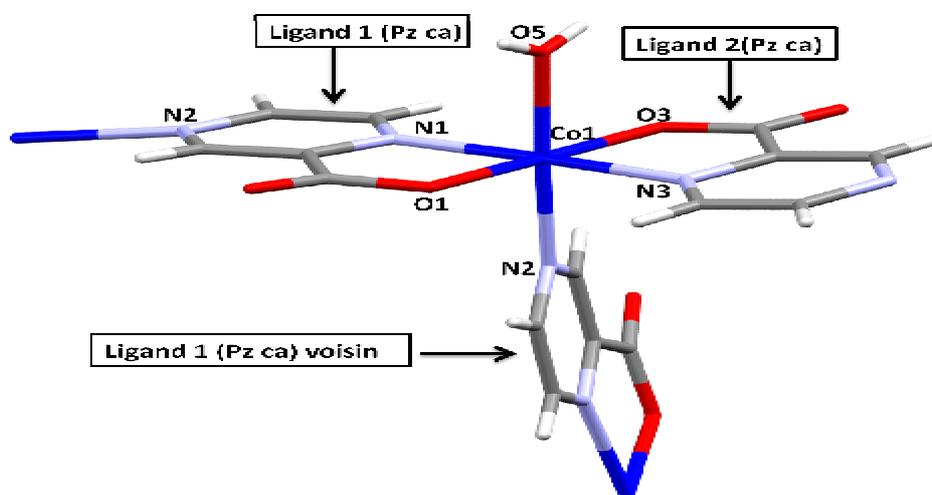
**II-3-2-Mode de coordination du ligand et environnement du métal :**

Le métal de cobalt joue le rôle de pont entre deux ligands carboxypyrazinato, occupants le plan équatorial en position *trans*. Le ligand 1 chélate le centre métallique par le biais de trois atomes : N1, N2 et O1 de la fonction carboxylique il est donc tridentate. Tandis-que le ligand 2 le chélate via deux atomes : N3 et O3, on dit qu'il est bidentate. (Figure 13):



**Figure 13 :** Mode de coordination des deux ligands carboxypyrazinato

L'ion métallique  $\text{Co}^{2+}$  adopte une géométrie octaédrique, la base étant formée par quatre atomes : N1, O1 du ligand1 et N3, O3 du ligand 2. En position axiale nous avons N2 provenant d'un autre ligand1 voisin ainsi qu'une molécule d'eau. Figure 14.

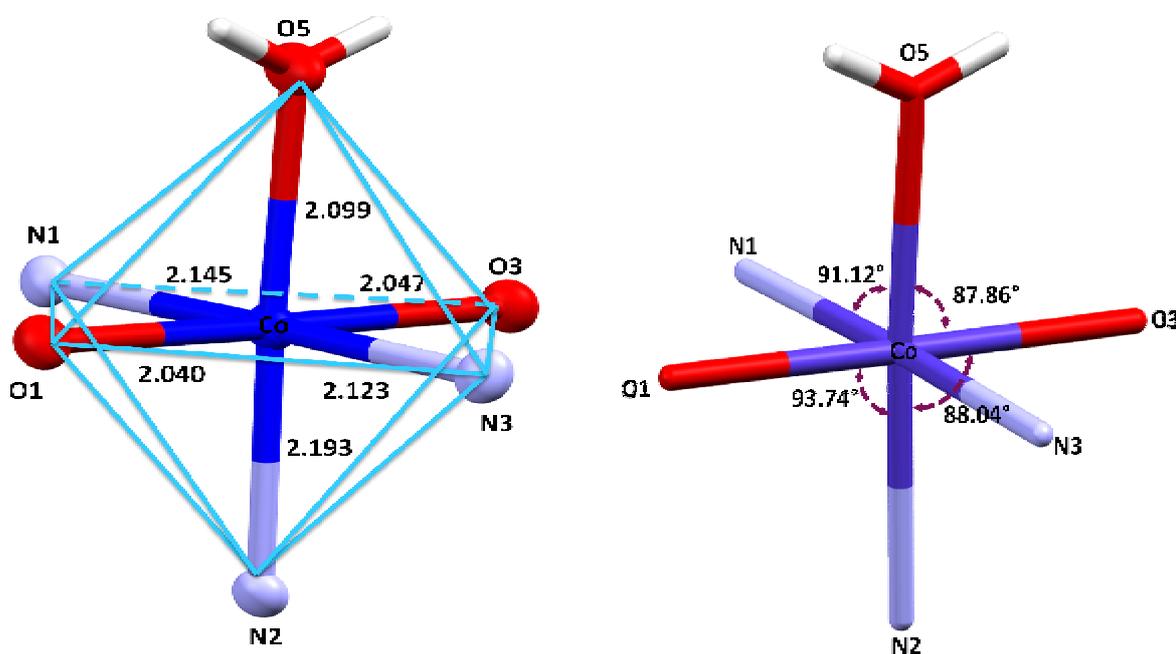


### **Figure 14 : Sphère de coordination du métal Co(II)**

Nous avons comparé la sphère de coordination du métal Co(II) avec celles du même métal dans les structures  $\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  et  $[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  trouvées dans la littérature <sup>[61]</sup>, et il s'avère que la géométrie octaédrique observée dans notre structure est comparable à celles trouvées dans la littérature, où ils l'ont qualifié comme une géométrie pseudo-octaédrique par rapport à la déformation de l'octaèdre .

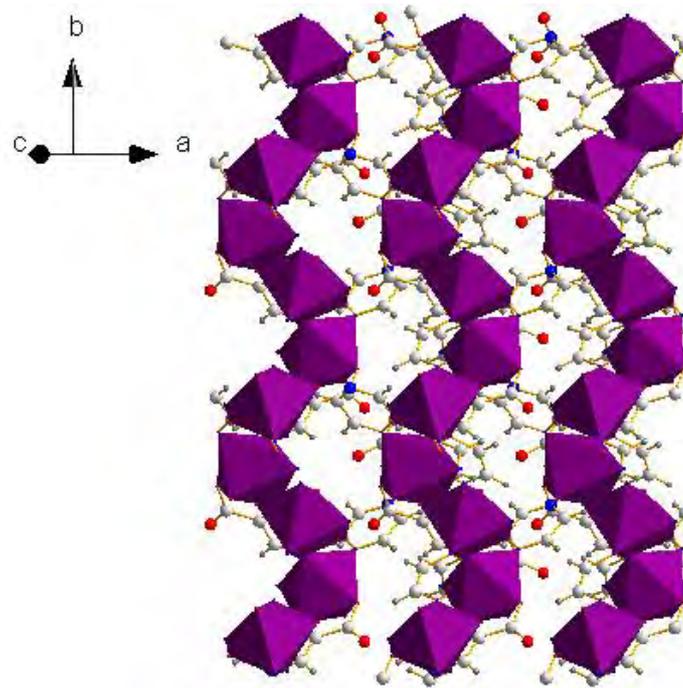
Cet octaèdre est en fait distordu, la distorsion s'est faite au niveau axial où l'on trouve des angles entre O1-Co-N2 et N5-Co-N1 respectivement égales à  $93,74^\circ$  et  $91,12^\circ$  supérieures à  $90^\circ$  (octaèdre régulier) (figure 15).

Les valeurs des distances entre Co-N1 et Co-N3 ainsi que Co-O1 et Co-O3 sont quasi-identiques égales à 2,145 Å et 2,123 Å, 2,040 Å et 2,047 Å respectivement.



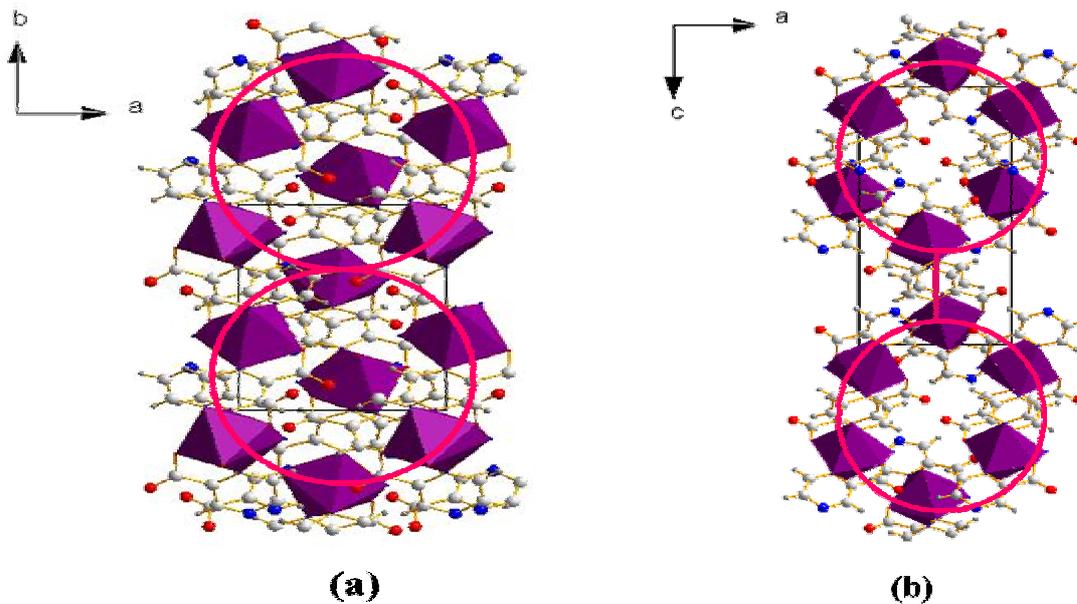
**Figure 15 : Distances et angles autour du métal Co**

La figure 16 suivante, illustre un enchainement en zigzag formé par les octaèdres à sommet commun, suivant le plan (101).



**Figure 16 : Projection des polyèdres sur le plan (101)**

Sur le plan (ab), ces octaèdres se propagent suivant la direction [010] générant des anneaux tangents, au centre de chaque anneau, nous observons une insertion d'un octaèdre. (Figure 17a). Sur le plan (ac), nous voyons clairement ces polyèdres qui forment des chaînes de tige d'anneaux et cela suivant l'axe c. (Figure 17b)



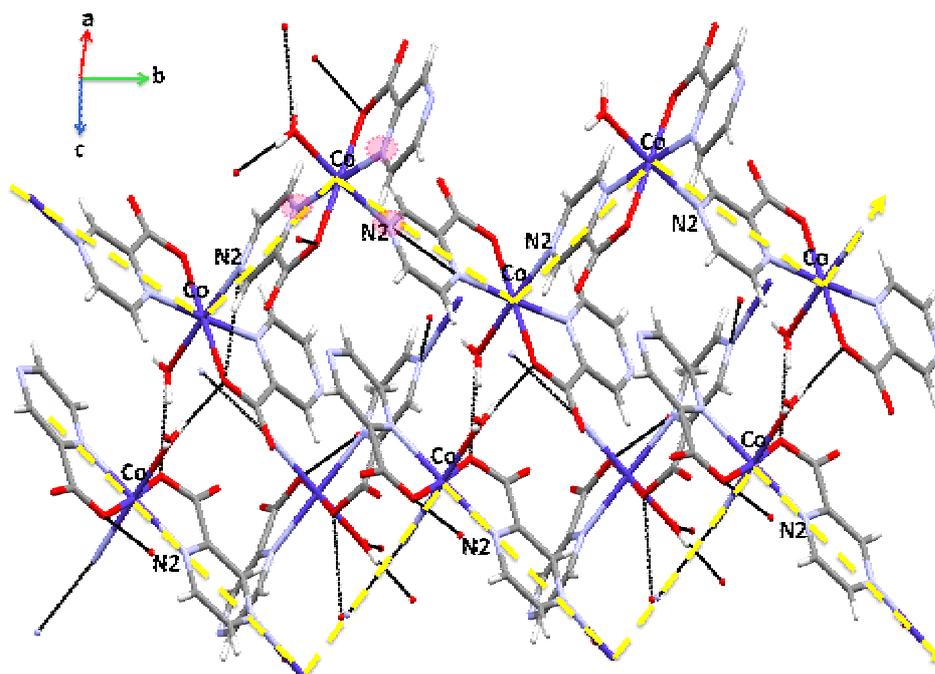
**Figure 17: Projections des octaèdres sur les plans (ab) et (ac)**

### II-3-3- Connectivité du métal :

Dans l'enchaînement du  $[\text{Co}(\text{prz})_2\text{H}_2\text{O}]$  (Figure 19), nous voyons clairement que l'atome de cobalt est lié à trois atomes d'azote, et cela de façon répétitive et identique, la molécule d'eau n'étant pas comprise dans l'enchaînement. Nous concluons donc que, le cobalt est de connectivité simple et d'ordre 3 dans la chaîne polymérique.

### II-4-Enchaînement bidimensionnel de la structure :

La structure du polymère  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{caprz})_2]_n$ , s'enchaîne selon les deux directions de l'espace sous forme de chaînes en zigzag parallèlement à l'axe b, à travers la liaison covalente Co-N2 pour former une structure bidimensionnelle. (Figure 19)



**Figure 19 :** Enchaînement bidimensionnel de la structure du polymère

### **II-4-1- Liaisons Hydrogène :**

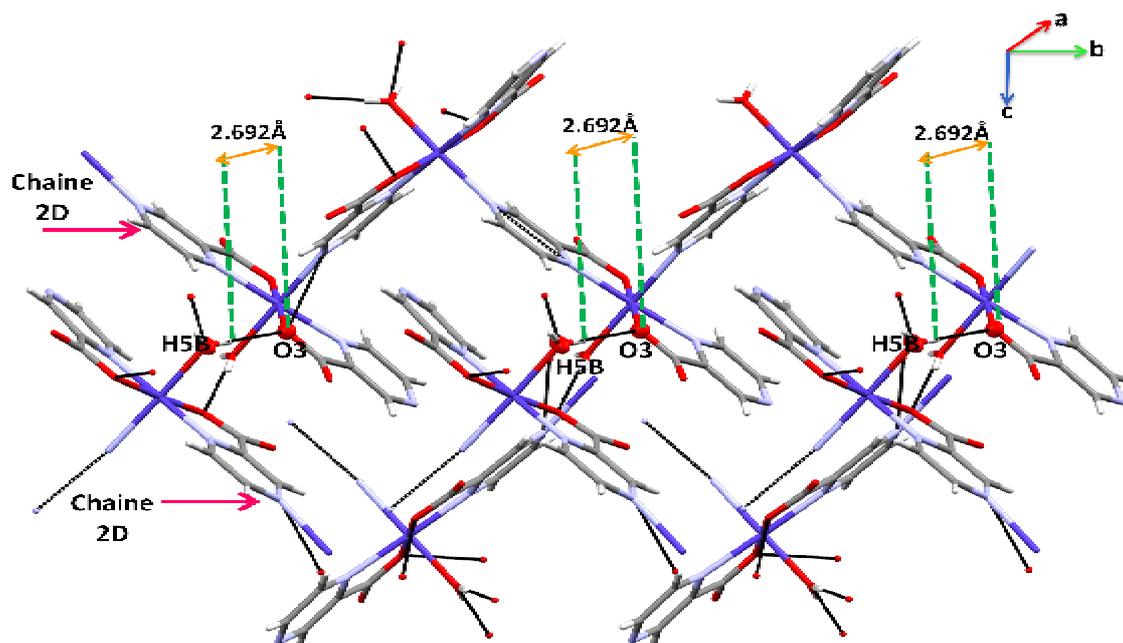
Le polymère a été analysé à l'aide du logiciel PLATON <sup>[29]</sup>, cinq liaisons hydrogène intramoléculaires sont observées : deux homonucléaires modérées de type O-H...O et trois hétéronucléaires faibles de types C-H...O.

Les valeurs des distances et angles ainsi que le type de liaisons présentes sont répertoriées dans le tableau 6 ci-dessous :

**Tableau 6:** Les liaisons hydrogène présentes dans la structure du polymère :

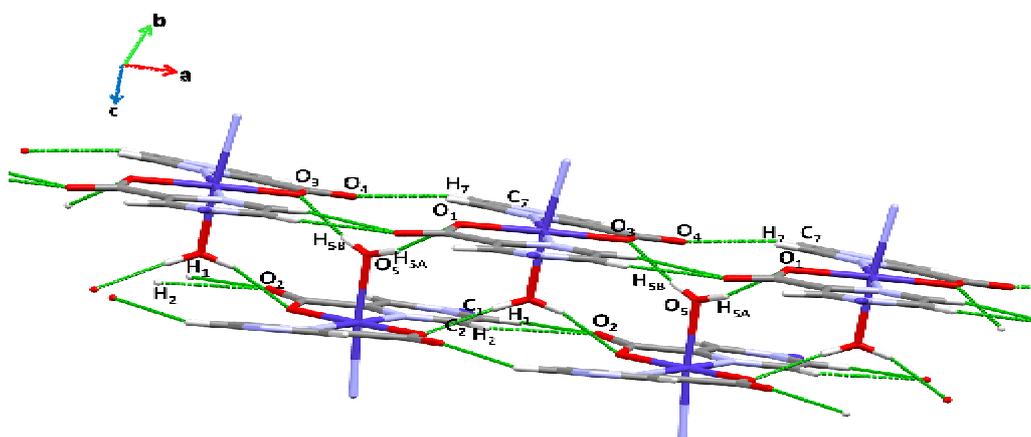
<b>D-H...A</b>	<b>D-H(Å)</b>	<b>H...A (Å)</b>	<b>D...A(Å)</b>	<b>D-H...A(°)</b>	<b>Symétrie de l'atome accepteur</b>
O <sub>5</sub> -H <sub>5A</sub> -O <sub>1</sub>	0.850	1.949	2.747(2)	163.59	-1.5+x,1.5-y,1-z
O <sub>5</sub> -H <sub>5B</sub> -O <sub>3</sub>	0.850	2.692	3.942(2)	173.26	-1/2+x,1,5-y,1-z
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	0.930	2.585	3.188(1)	122.91	-2+x,y,z
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	0.930	2.551	3.176(1)	124.87	1+x,y,z
C <sub>7</sub> -H <sub>7</sub> -O <sub>4</sub>	0.930	2.340	3.059(1)	133.81	1+x,y,z

La plus courte interaction de la liaison hydrogène H<sub>5B</sub>...O<sub>3</sub> entre deux chaînes en zigzag adjacentes est de 2,692Å, ce qui donne naissance à une structure tridimensionnelle. (Figure 20).



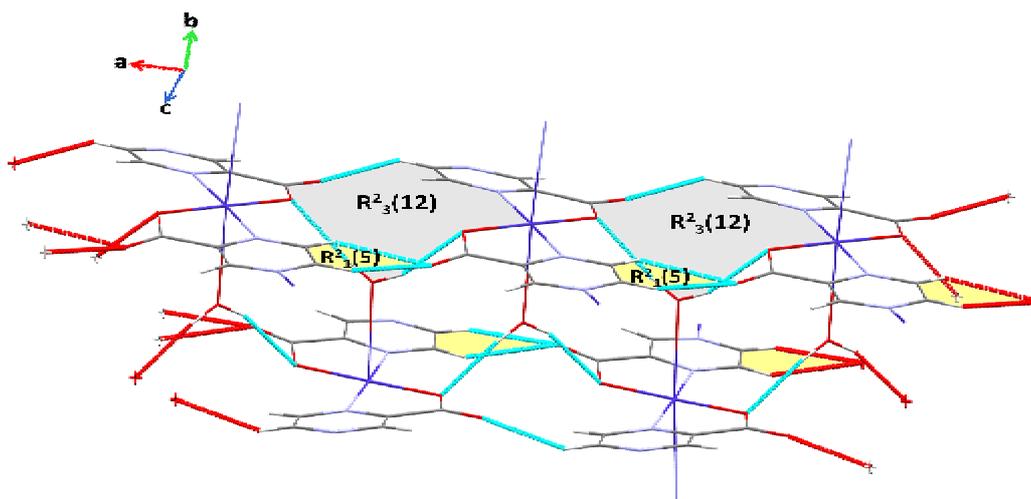
**Figure 20:** La plus courte interaction entre deux chaînes en zigzag adjacentes

La cohésion entre les chaînes polymériques bidimensionnelles est assurée par les liaisons hydrogène de type O-H...O. (Figure 21) Ces liaisons hydrogène renforcent le maintien et augmentent la stabilité des chaînes, ainsi que de la structure.



**Figure 21 :** Empilement de la structure et liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes C1-H1...O2, C2-H2....O2 et C7-H7....O4, O5-H5A....O1, O5-H5B....O3 donnent naissance à des cycles de motifs  $R^2_1(5)$  et  $R^2_3(12)$  respectivement (figure 22).



**Figure 21 :** Cycles  $R^2_1(5)$  et  $R^2_3(12)$  formés par les liaisons hydrogène

## **II-5- Conclusion :**

Nous avons synthétisé par voie hydrothermale un quatrième composé, l'analyse cristallographique par DRX sur un monocristal a révélée le groupe d'espèce, qui est le  $P2_12_12_1$  du système orthorhombique.

Le composé synthétisé est un polymère de coordination, dont l'unité asymétrique est constituée d'un métal de cobalt  $Co(+2)$ , chélaté de par et d'autre par deux ligands 2-Carboxypyrazinato en position *trans*, et lié en position axiale à une molécule d'eau.

La structure du polymère est une structure bidimensionnelle bâtie sur des liaisons covalentes.

Les chaînes bidimensionnelles sous forme de zigzag sont parallèle à l'axe b et la cohésion entre ses chaînes est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaires faibles et modérées de type C-H...O et O-H....O suivant la troisième direction de l'espace.

La plus courte interaction de liaison hydrogène entre deux chaînes voisines est de 2.692Å.

Ces liaisons hydrogène donnent naissance à des cycles de motifs  $R^2_1(5)$  et  $R^2_3(12)$ .

### Etude comparative entre [Cu(II)(H<sub>2</sub>O)Cl (caprz)]<sub>n</sub> et [Co(II)(H<sub>2</sub>O) (caprz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

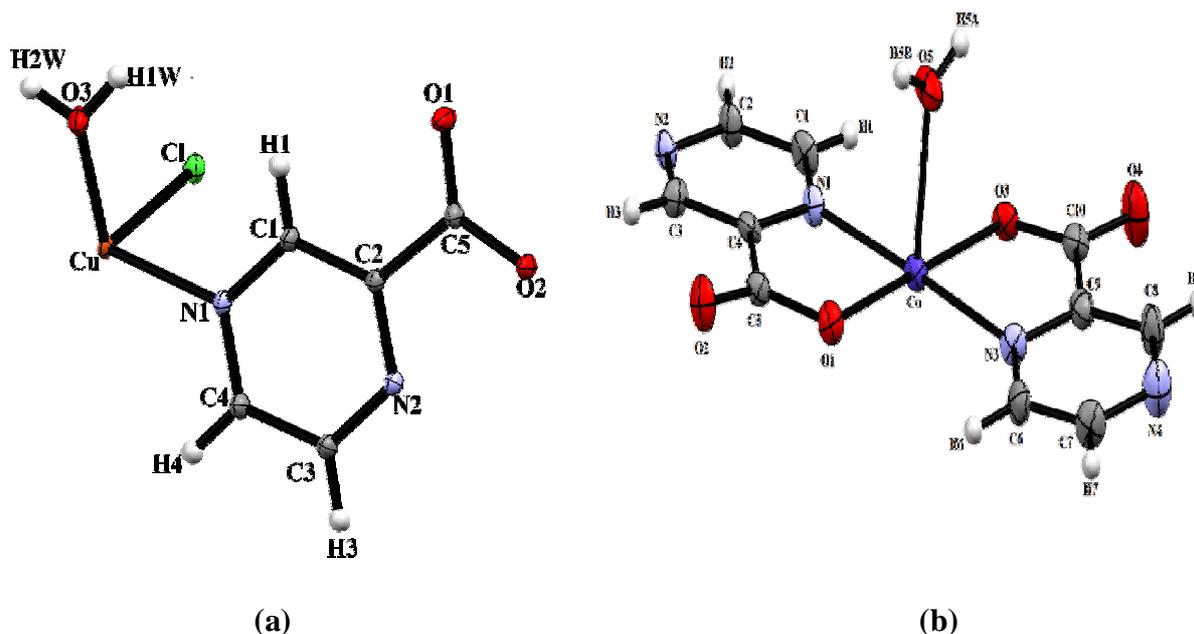
Comme les deux premières structures, nous avons essayé de comparer les deux derniers composés, vu la présence du même ligand.

La structure du deuxième polymère cristallise dans un système orthorhombique plus symétrique que celui du premier polymère qui est le monoclinique.

<b>[Cu(II)(μ<sub>3</sub>-capyz)(H<sub>2</sub>O)(Cl)]<sub>n</sub></b>	<b>[Co(II)(H<sub>2</sub>O) (caprz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub></b>
Formule chimique : C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl Cu	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Co
Système cristallin : Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace : P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Paramètres de maille : a = 5.5856 (3) Å b = 12.7236 (6) Å c = 11.0160 (5) Å β = 103.232° (1)	a = 7.7914 (2) Å b = 9.9662 (4) Å c = 15.1083 (6) Å
Mr = 241.11g/mole	Mr = 323.13g/mole
V = 762.11(6) Å <sup>3</sup>	V = 1173.17 (7) Å <sup>3</sup>
d = 2.101g/cm <sup>3</sup>	d = 1.829 g/cm <sup>3</sup>
Z = 4	Z = 4

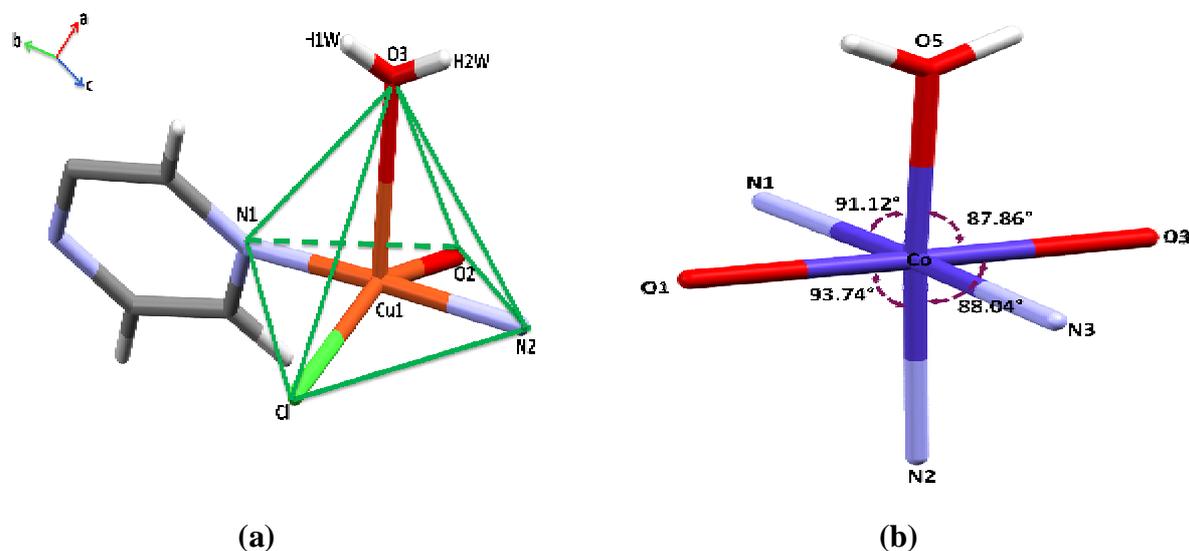
L'unité asymétrique dans le premier composé, est formée essentiellement par un ligand carboxypyrazinato, d'une molécule d'eau, d'un atome de chlore et un centre métallique Cu (figure 1a).

Dans le second, elle est constituée de deux ligands carboxypyrazinato, une molécule d'eau et un métal de Co (figure 1b).



**Figure 1** : Unités asymétriques des polymères  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu_2\text{-capyz})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]_n$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{caprz})_2]_n$

Le ligand carboxypyrazinato s'est lié au métal de cuivre de façon tridentate, en lui conférant une géométrie pyramidale à base carrée complétée par une molécule d'eau et un atome de chlore (figure 2a). Dans le deuxième composé, la présence de deux ligands a conduit à deux modes de coordination différents, l'un s'est lié au métal de Co de façon tridentate, et l'autre bidentate. Ceci a généré une géométrie octaédrique formée essentiellement par le ligand et une molécule d'eau (figure 2b).



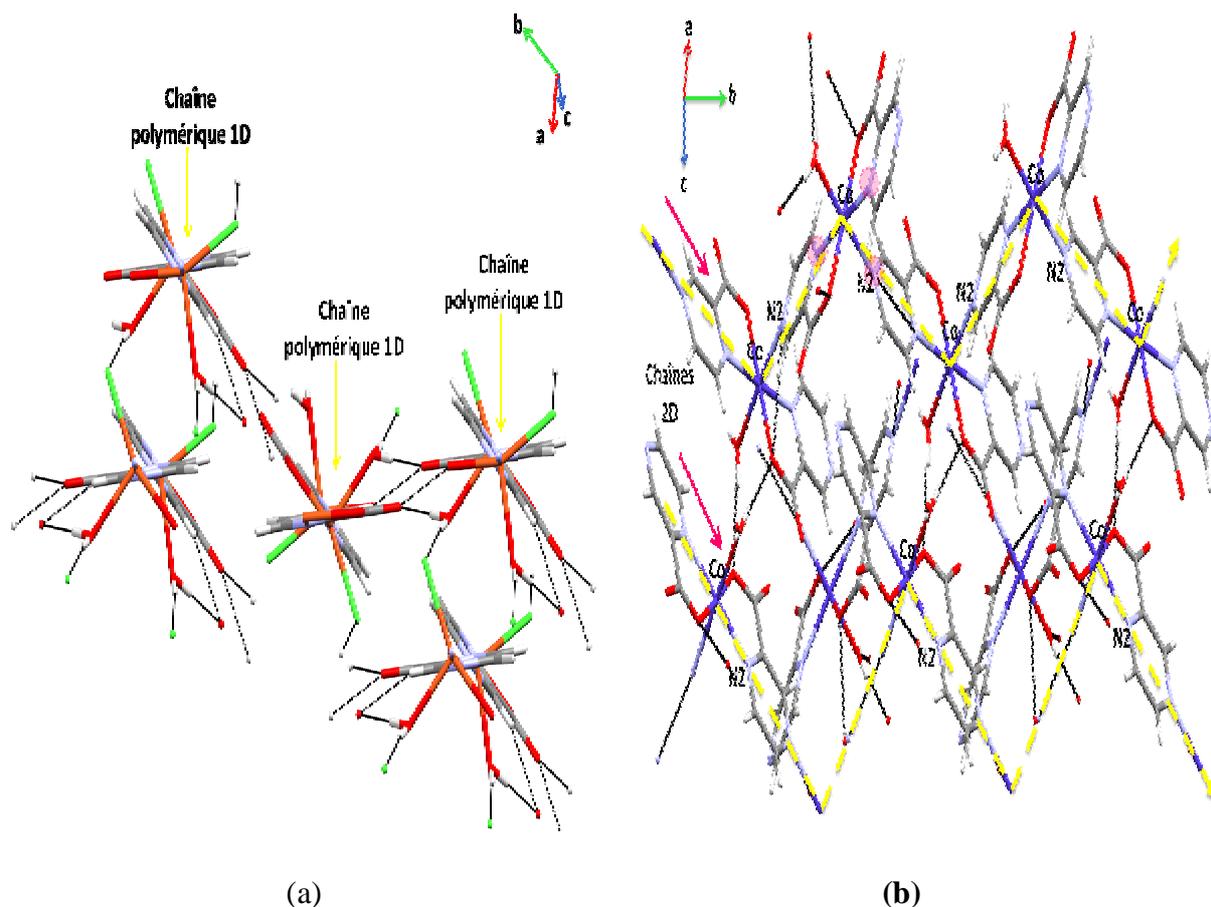
**Figure 2** : Sphère de coordination autour des métaux Cu et Co

Les distances et angles autour des métaux Cu et Co sont reportés dans le tableau suivant, où les valeurs dans les deux cas sont très proches les unes aux autres :

Distances et angles autour du Cu	Distances et angles autour du Co
Cu1-N1 = 2.0081(10) Å	Co-N1 = 2.145 (5) Å
Cu1-N2 = 2.0139(11) Å	Co-N3 = 2.123 (5) Å
Cu1-Cl = 2.2390(3) Å	Co-O1 = 2.040 (4) Å
Cu1-O2 = 1.9668(10) Å	Co-O3 = 2.047 (4) Å
Cu1-O3 = 2.1876 (10) Å	Co-O5 = 2.099 (4) Å
	Co-N2 = 2.193 (4) Å
O3- Cu1-N1 = 95.86°(4)	O1-Co-N3 = 97.97° (1)
O3- Cu1-N2 = 89.35°(4)	O3-Co-N2 = 88.04° (2)
O3- Cu1-Cl = 102.89°(3)	O1-Co-N2 = 93.74° (2)
O3- Cu1-O2 = 99.88°(4)	O5-Co-N1 = 91.12° (2)
O2-Cu-N2 = 82.09°(4)	O1-Co-N1 = 79.14° (2)
N2-Cu-Cl = 94.51°(4)	N2-Co-N3 = 90.82° (2)
N1-Cu-Cl = 91.79°(3)	O3-Co-N3 = 79.11° (2)
N1-Cu-O2 = 89.47°(4)	O3-Co-N1 = 103.53°(1)

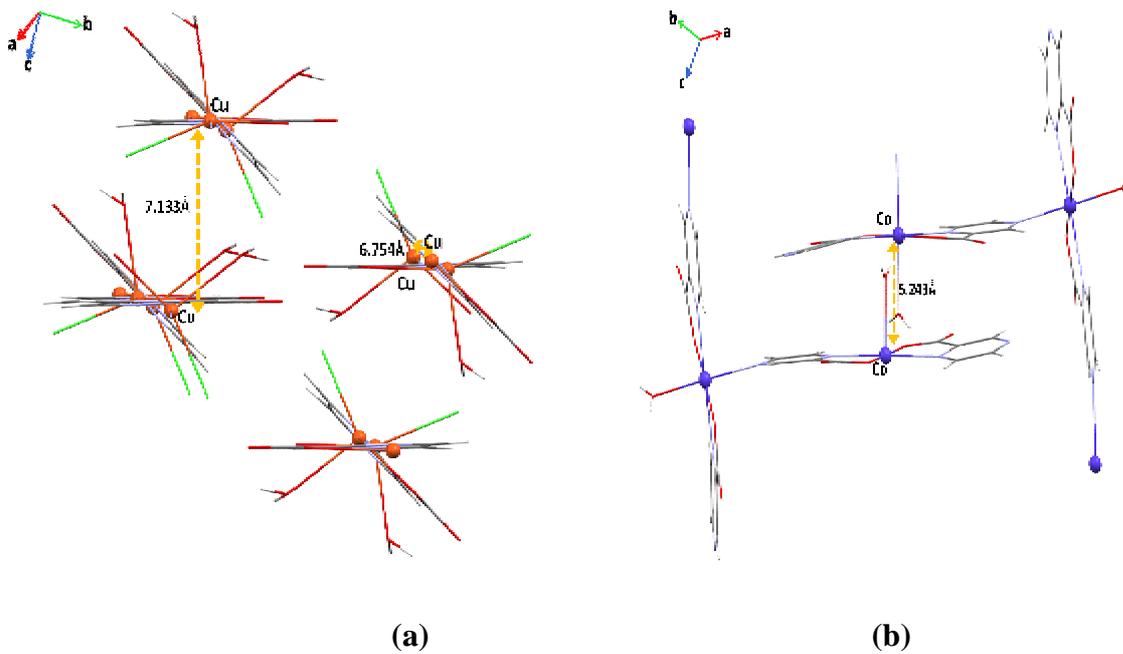
### **Empilement des structures:**

Dans les deux structures les deux composés se présentent sous forme de polymères unidimensionnel pour le premier composé  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu_2\text{capyz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_n$  et bidimensionnel pour le second composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{capyz})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ . Dans les deux cas la tridimensionnalité est assurée par des liaisons hydrogène faibles à modérées (figure 3).



**Figure 3 : Empilement des deux structures polymériques**

La plus courte distance Cu-Cu observée dans deux chaînes voisines est de 7,133Å, et Cu-Cu dans la même chaîne est de l'ordre de 6,754Å (figure 4a). Ces deux valeurs sont plus grandes de celle calculée entre Co-Co appartenant à deux chaînes adjacentes, qui vaut 5,243Å (figure 4b).



**Figure 4 :** Les plus courtes distances M-M dans deux chaînes adjacentes

### **Conclusion :**

Dans cette partie d'étude comparative, nous confirmons ce que nous avons vu dans le premier chapitre de la partie B, c'est-à-dire que la présence de deux ligands dans la dernière structure a une influence directe sur la dimensionnalité des structures. Dans le troisième composé le polymère est unidimensionnel, quand au dernier il est bidimensionnel.

## CONCLUSION GENERALE

Nous sommes parvenus à synthétiser, par voie hydrothermale et, étudier par diffraction des rayons X, quatre polymères de coordination, deux à base de zinc, le troisième à base de cuivre et le dernier avec du cobalt. Il s'agit de :

- § Catena[(chloro)-  $\mu_{1,2,4}$ - triazolato) zinc(II)]<sub>n</sub>,
- § Catena [(chloro)- bis-(  $\mu_{1,2,4}$ - triazolato) dizinc(II)]<sub>n</sub>,
- § Catena [aqua-chloro- $\mu^3$ -carboxypyrazinato) cuivre(II)]<sub>n</sub>,
- § Catena [aqua-chloro- bis-( carboxypyrazinato) cobalt(II)]<sub>n</sub>.
- § Nous nous sommes basés sur trois paramètres importants pour étudier ces polymères, à savoir :
  - ▶ Leur dimensionnalité structurale ;
  - ▶ La connectivité du métal dans l'enchaînement polymérique ;
  - ▶ L'empilement de la structure et éventuellement les liaisons hydrogène.

Les deux premiers polymères, ne se différencient que par la présence d'un métal de zinc, et d'un ligand triazole en plus dans le second par rapport au premier.

- § L'analyse par diffraction des rayons X, a révélé que les deux premiers composés cristallisent respectivement dans les systèmes monoclinique et orthorhombique avec les groupes d'espace  $P2_1/n$  et  $Pnma$ . Les mêmes systèmes cristallins sont observés au niveau des deux autres polymères avec le même groupe d'espace  $P2_1/n$  pour le troisième et  $P2_12_12_1$  pour le quatrième.
- § Le mode de liaison du (1,2,4 triazole) avec le métal dans les deux premiers polymères, est identique tridentate de type  $\mu_{1,2,4}$ .
- § Le métal de zinc dans la première structure possède une géométrie tétraédrique formée essentiellement par les trois atomes d'azote du ligand triazole, et un atome de chlore, alors que dans le second composé la présence de deux ligands et deux métaux, confère deux géométries différentes : une géométrie tétraédrique pour le deuxième zinc identique à celle du composé précédent et une géométrie octaédrique complétée par l'atome de chlore et cinq atomes d'azote.
- § Le polymère dans le premier composé est bidimensionnel et la tridimensionnalité est atteinte via des liaisons hydrogène faibles essentiellement de type C-H...Cl. Cependant, dans le cas du deuxième composé la structure est plus solide et plus

stable car la tridimensionnalité est assurée par des liaisons covalentes donnant naissance à un polymère 3D.

§ Nous avons effectué une comparaison entre les deux composés, et avons conclu que la présence du métal et du ligand en plus dans la deuxième structure, a permis d'augmenter sa dimensionnalité de 2D à 3D, avec une connectivité simple autour du métal de l'ordre de 3 dans le premier, et mixte dans le second de l'ordre de 6 et 3.

Les deux derniers composés, ont été synthétisés avec le même ligand, il s'agit du carboxypyrazinato, la différence réside dans les métaux : cuivre dans le troisième et cobalt dans le quatrième.

§ L'unité asymétrique du troisième composé, est constituée d'un ligand carboxypyrazinato, d'une molécule d'eau, d'un atome de chlore, ainsi qu'un ion métallique  $\text{Cu}^{2+}$  alors que le dernier composé est formé par deux ligands, une molécule d'eau, et un métal de cobalt.

§ le ligand carboxypyrazinato s'est coordiné aux différents métaux de façon tridentate avec le cuivre, tridentate et bidentate avec le cobalt, donnant ainsi naissance à des structures respectivement unidimensionnelle et bidimensionnelle.

§ Le métal de cuivre adopte une géométrie pyramidale à base carrée, complétée par une molécule d'eau, un oxygène de la fonction carboxylique et l'atome de chlore, ainsi que deux atomes d'azote du ligand.

§ Dans le dernier composé, la géométrie octaédrique du cobalt, est formée essentiellement par trois ligands, et une molécule d'eau.

§ Les deux métaux cuivre et cobalt, possèdent la même connectivité, simple et d'ordre 3

§ Le polymère est du type 1D dans le cas du troisième composé et l'empilement tridimensionnel est assuré par des liaisons hydrogène intramoléculaires faibles et modérées.

§ L'empilement de la dernière structure, est assuré par des chaînes polymériques bidimensionnelles, et la jonction entre ces chaînes est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaires faibles, modérées et fortes.

Nous avons effectué une comparaison, entre les deux derniers composés, et nous avons conclu que : la présence du deuxième ligand dans le dernier composé a une influence directe sur la dimensionnalité du polymère.

# ANNEXE I

COMPSE CATENA[Zn<sup>II</sup>

Cl- ( $\mu_{1,2,4}$  triazole)]<sub>n</sub>

§ **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	$U_{eq} [\text{Å}^2]$
Zn1	0.454649 (17)	0.080797 (10)	0.685455 (11)	0.00923 (3)
Cl1	0.18863 (4)	0.05305 (3)	0.82927 (3)	0.01711 (5)
N3	0.65646 (13)	0.22718 (8)	0.78675 (9)	0.01140 (12)
N2	0.87244 (13)	0.40915 (8)	0.83618 (9)	0.01082 (12)
N1	0.84079 (14)	0.35187 (8)	0.97352 (9)	0.01192 (12)
C2	0.71175 (16)	0.24401 (9)	0.93896 (10)	0.01361 (15)
C1	0.75981 (15)	0.33201 (9)	0.72796 (10)	0.01240 (14)

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

Atomes	x	y	z	$U_{eq} [\text{Å}^2]$
H1	0.7526	0.3486	0.6213	0.015
H2	0.6636	0.1852	1.013	0.016

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Zn1	0.01185 (5)	0.00820 (5)	0.00720 (5)	0.00026 (3)	0.00003 (3)	-0.00065 (3)
Cl1	0.01703 (9)	0.01999 (10)	0.01547 (9)	-0.00133 (7)	0.00625 (7)	0.00064 (8)
N3	0.0148 (3)	0.0101 (3)	0.0088 (3)	-0.0018 (2)	0.0000 (2)	-0.0004 (2)
N2	0.0143 (3)	0.0097 (3)	0.0081 (3)	-0.0017 (2)	0.0005 (2)	0.0007 (2)
N1	0.0169 (3)	0.0109 (3)	0.0074 (3)	-0.0028 (2)	-0.0001 (2)	0.0010 (2)
C2	0.0193 (4)	0.0119 (3)	0.0090 (3)	-0.0051 (3)	0.0001 (3)	0.0005 (3)
C1	0.0161 (4)	0.0117 (3)	0.0089 (3)	-0.0027 (3)	0.0003 (3)	-0.0002 (3)

§ Tableau 4: Distances interatomiques (Å)

Zn1—N2 <sup>i</sup>	2.0029 (8)	N2—N1	1.3758 (11)
Zn1—N3	2.0024 (8)	N2—Zn1 <sup>iii</sup>	2.0029 (8)
Zn1—N1 <sup>ii</sup>	2.0039 (8)	N1—C2	1.3205 (12)
Zn1—Cl1	2.2197 (2)	N1—Zn1 <sup>iv</sup>	2.0039 (8)
N3—C2	1.3446 (12)	C2—H2	0.930 (16)
N3—C1	1.3462 (12)	C1—H1	0.936 (16)
N2—C1	1.3221 (12)		

§

§ Tableau 5 : Les angles de liaison (°)

N2 <sup>i</sup> —Zn1—N3	110.27 (3)	N1—N2—Zn1 <sup>iii</sup>	124.81 (6)
N2 <sup>i</sup> —Zn1—N1 <sup>ii</sup>	107.24 (3)	C2—N1—N2	106.20 (7)
N3—Zn1—N1 <sup>ii</sup>	106.41 (3)	C2—N1—Zn1 <sup>iv</sup>	125.81 (6)
N2 <sup>i</sup> —Zn1—Cl1	113.00 (2)	N2—N1—Zn1 <sup>iv</sup>	127.96 (6)
N3—Zn1—Cl1	106.31 (2)	N1—C2—N3	112.14 (8)
N1 <sup>ii</sup> —Zn1—Cl1	113.42 (2)	N1—C2—H2	124.4 (10)
C2—N3—C1	103.47 (7)	N3—C2—H2	123.4 (10)
C2—N3—Zn1	125.14 (6)	N2—C1—N3	112.01 (8)
C1—N3—Zn1	131.33 (6)	N2—C1—H1	123.5 (10)
C1—N2—N1	106.18 (7)	N3—C1—H1	124.5 (10)
C1—N2—Zn1 <sup>iii</sup>	128.95 (6)		

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

ANNEXE II

COMPOSE

CATENA[ZN<sup>II</sup>Cl- $\mu$ 1,2,4  
triazole)]<sub>2n</sub>

**Tableau1 : Positions des atomes et facteurs d'agitation thermiques isotropes  
(avec  $U_{(eq)}$  défini comme  $1/3$  du tenseur  $U_{ij}$ )**

	x	y	z	$U_{iso}*/U_{eq}$
Zn1	0.02693 (4)	0.2500	0.734054 (18)	0.00849 (8)
Zn2	0.38705 (5)	0.7500	0.577796 (18)	0.01105 (8)
Cl	0.69004 (11)	0.7500	0.57182 (5)	0.02346 (17)
N3	0.3194 (2)	0.58468 (18)	0.63673 (10)	0.0127 (3)
N6	-0.2934 (3)	0.2500	0.52854 (13)	0.0118 (4)
N2	0.3721 (2)	0.40821 (18)	0.71177 (10)	0.0111 (3)
N1	0.1967 (2)	0.40297 (18)	0.68947 (9)	0.0110 (3)
N5	-0.3250 (3)	0.2500	0.65493 (14)	0.0122 (4)
N4	-0.1461 (3)	0.2500	0.63856 (14)	0.0115 (4)
C1	0.4399 (3)	0.5169 (2)	0.67933 (12)	0.0134 (3)
H1	0.5575	0.5439	0.6852	0.016*
C2	0.1701 (3)	0.5098 (2)	0.64513 (12)	0.0137 (4)
H2	0.0617	0.5307	0.6225	0.016*
C4	-0.1320 (4)	0.2500	0.56321 (16)	0.0132 (5)
H4	-0.0243	0.2500	0.5371	0.016*
C3	-0.4072 (4)	0.2500	0.58845 (16)	0.0143 (5)
H3	-0.5303	0.2500	0.5833	0.017*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Zn1	0.00763 (14)	0.00979 (14)	0.00807 (14)	0.000	0.00001 (10)	0.000
Zn2	0.01668 (16)	0.00890 (14)	0.00757 (14)	0.000	-0.00136 (11)	0.000
Cl	0.0177 (3)	0.0287 (4)	0.0240 (4)	0.000	-0.0003 (3)	0.000
N3	0.0150 (8)	0.0115 (7)	0.0116 (7)	0.0000 (6)	-0.0020 (6)	0.0016 (6)
N6	0.0133 (10)	0.0135 (10)	0.0085 (9)	0.000	-0.0006 (8)	0.000
N2	0.0084 (7)	0.0123 (7)	0.0124 (7)	-0.0011 (6)	0.0004 (6)	0.0017 (6)
N1	0.0079 (7)	0.0132 (7)	0.0118 (7)	0.0003 (6)	-0.0005 (6)	0.0019 (6)

N5	0.0089 (10)	0.0176 (11)	0.0100 (10)	0.000	-0.0010 (8)	0.000
N4	0.0093 (10)	0.0153 (11)	0.0100 (10)	0.000	0.0000 (8)	0.000
C1	0.0125 (8)	0.0124 (8)	0.0154 (8)	-0.0015 (7)	-0.0012 (7)	0.0035 (7)
C2	0.0121 (8)	0.0147 (9)	0.0144 (8)	0.0004 (7)	-0.0025 (7)	0.0040 (7)
C4	0.0125 (12)	0.0171 (12)	0.0099 (11)	0.000	0.0002 (10)	0.000
C3	0.0122 (12)	0.0219 (14)	0.0089 (11)	0.000	0.0000 (10)	0.000

**Tableau 3: Distances interatomiques (Å)**

Zn1—N4	2.117 (2)	N6—Zn2 <sup>v</sup>	1.989 (2)
Zn1—N1	2.1303 (17)	N2—C1	1.321 (3)
Zn1—N1 <sup>i</sup>	2.1303 (17)	N2—N1	1.377 (2)
Zn1—N2 <sup>ii</sup>	2.1714 (17)	N2—Zn1 <sup>iv</sup>	2.1714 (17)
Zn1—N2 <sup>iii</sup>	2.1714 (17)	N1—C2	1.328 (3)
Zn1—N5 <sup>iv</sup>	2.239 (2)	N5—C3	1.317 (4)
Zn2—N6 <sup>v</sup>	1.989 (2)	N5—N4	1.376 (3)
Zn2—N3 <sup>vi</sup>	2.0019 (17)	N5—Zn1 <sup>iii</sup>	2.239 (2)
Zn2—N3	2.0019 (18)	N4—C4	1.322 (4)
Zn2—C1	2.2817 (9)	C1—H1	0.9300
N3—C1	1.352 (3)	C2—H2	0.9300
N3—C2	1.354 (3)	C4—H4	0.9300
N6—C3	1.353 (4)	C3—H3	0.9300
N6—C4	1.357 (4)		

**Tableau 4 : Les angles de liaison (°)**

N4—Zn1—N1	94.57 (7)	C4—N6—Zn2 <sup>v</sup>	137.3 (2)
N4—Zn1—N1 <sup>i</sup>	94.57 (6)	C1—N2—N1	106.21 (16)
N1—Zn1—N1 <sup>i</sup>	90.78 (9)	C1—N2—Zn1 <sup>iv</sup>	124.74 (14)
N4—Zn1—N2 <sup>ii</sup>	90.83 (7)	N1—N2—Zn1 <sup>iv</sup>	127.62 (13)

N1—Zn1—N2 <sup>ii</sup>	174.56 (7)	C2—N1—N2	106.22 (16)
N1 <sup>i</sup> —Zn1—N2 <sup>ii</sup>	88.11 (6)	C2—N1—Zn1	133.76 (14)
N4—Zn1—N2 <sup>iii</sup>	90.83 (6)	N2—N1—Zn1	119.84 (12)
N1—Zn1—N2 <sup>iii</sup>	88.11 (6)	C3—N5—N4	106.0 (2)
N1 <sup>i</sup> —Zn1—N2 <sup>iii</sup>	174.56 (7)	C3—N5—Zn1 <sup>iii</sup>	122.12 (19)
N2 <sup>ii</sup> —Zn1—N2 <sup>iii</sup>	92.50 (9)	N4—N5—Zn1 <sup>iii</sup>	131.87 (18)
N4—Zn1—N5 <sup>iv</sup>	171.93 (9)	C4—N4—N5	106.6 (2)
N1—Zn1—N5 <sup>iv</sup>	91.10 (6)	C4—N4—Zn1	137.5 (2)
N1 <sup>i</sup> —Zn1—N5 <sup>iv</sup>	91.10 (6)	N5—N4—Zn1	115.91 (17)
N2 <sup>ii</sup> —Zn1—N5 <sup>iv</sup>	83.60 (6)	N2—C1—N3	112.54 (18)
N2 <sup>iii</sup> —Zn1—N5 <sup>iv</sup>	83.60 (6)	N2—C1—H1	123.7
N6 <sup>v</sup> —Zn2—N3 <sup>vi</sup>	113.05 (6)	N3—C1—H1	123.7
N6 <sup>v</sup> —Zn2—N3	113.05 (6)	N1—C2—N3	112.10 (18)
N3 <sup>vi</sup> —Zn2—N3	109.92 (10)	N1—C2—H2	123.9
N6 <sup>v</sup> —Zn2—Cl	108.11 (8)	N3—C2—H2	123.9
N3 <sup>vi</sup> —Zn2—Cl	106.11 (5)	N4—C4—N6	111.9 (3)
N3—Zn2—Cl	106.11 (5)	N4—C4—H4	124.0
C1—N3—C2	102.93 (17)	N6—C4—H4	124.0
C1—N3—Zn2	121.34 (14)	N5—C3—N6	112.7 (3)
C2—N3—Zn2	135.69 (14)	N5—C3—H3	123.6
C3—N6—C4	102.7 (2)	N6—C3—H3	123.6
C3—N6—Zn2 <sup>v</sup>	120.0 (2)		

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

N6 <sup>v</sup> —Zn2—N3—C1	134.34 (16)	N1 <sup>i</sup> —Zn1—N4—C4	-45.58 (5)
N3 <sup>vi</sup> —Zn2—N3—C1	-98.31 (17)	N2 <sup>ii</sup> —Zn1—N4—C4	-133.75 (5)
Cl—Zn2—N3—C1	16.01 (17)	N2 <sup>iii</sup> —Zn1—N4—C4	133.75 (5)
N6 <sup>v</sup> —Zn2—N3—C2	-42.7 (2)	N5 <sup>iv</sup> —Zn1—N4—C4	180.000 (2)
N3 <sup>vi</sup> —Zn2—N3—C2	84.6 (2)	N1—Zn1—N4—N5	-134.42 (5)

Cl—Zn2—N3—C2	-161.0 (2)	N1 <sup>i</sup> —Zn1—N4—N5	134.42 (5)
C1—N2—N1—C2	-0.3 (2)	N2 <sup>ii</sup> —Zn1—N4—N5	46.25 (5)
Zn1 <sup>iv</sup> —N2—N1—C2	-167.03 (14)	N2 <sup>iii</sup> —Zn1—N4—N5	-46.25 (5)
C1—N2—N1—Zn1	-175.99 (13)	N5 <sup>iv</sup> —Zn1—N4—N5	0.000 (3)
Zn1 <sup>iv</sup> —N2—N1—Zn1	17.2 (2)	N1—N2—C1—N3	0.1 (2)
N4—Zn1—N1—C2	32.4 (2)	Zn1 <sup>iv</sup> —N2—C1—N3	167.35 (13)
N1 <sup>i</sup> —Zn1—N1—C2	127.00 (18)	C2—N3—C1—N2	0.1 (2)
N2 <sup>ii</sup> —Zn1—N1—C2	-154.8 (6)	Zn2—N3—C1—N2	-177.78 (14)
N2 <sup>iii</sup> —Zn1—N1—C2	-58.3 (2)	N2—N1—C2—N3	0.4 (2)
N5 <sup>iv</sup> —Zn1—N1—C2	-141.9 (2)	Zn1—N1—C2—N3	175.21 (14)
N4—Zn1—N1—N2	-153.34 (14)	C1—N3—C2—N1	-0.3 (2)
N1 <sup>i</sup> —Zn1—N1—N2	-58.70 (16)	Zn2—N3—C2—N1	177.13 (15)
N2 <sup>ii</sup> —Zn1—N1—N2	19.5 (8)	N5—N4—C4—N6	0.0
N2 <sup>iii</sup> —Zn1—N1—N2	115.97 (12)	Zn1—N4—C4—N6	180.0
N5 <sup>iv</sup> —Zn1—N1—N2	32.41 (14)	C3—N6—C4—N4	0.0
C3—N5—N4—C4	0.0	Zn2 <sup>v</sup> —N6—C4—N4	180.0
Zn1 <sup>iii</sup> —N5—N4—C4	180.0	N4—N5—C3—N6	0.0
C3—N5—N4—Zn1	180.0	Zn1 <sup>iii</sup> —N5—C3—N6	180.0
Zn1 <sup>iii</sup> —N5—N4—Zn1	0.0	C4—N6—C3—N5	0.0
N1—Zn1—N4—C4	45.58 (5)	Zn2 <sup>v</sup> —N6—C3—N5	180.0

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

# ANNEXE III



**Tableau1 : Positions des atomes et facteurs d'agitation thermiques isotropes  
(avec  $U_{(eq)}$  défini comme  $1/3$  du tenseur  $U_{ij}$ )**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Cu1	0.94336 (3)	0.223981 (13)	0.661364 (15)	0.00797 (6)
Cl2	0.66618 (6)	0.09750 (3)	0.59390 (3)	0.01269 (8)
O3	1.2695 (2)	0.13529 (9)	0.75432 (10)	0.0134 (2)
H1W	1.2596	0.0828	0.7932	0.020*
H2W	1.3657	0.1202	0.7149	0.020*
N2	0.5712 (2)	0.27385 (9)	1.00435 (11)	0.0084 (2)
H2	0.4926	0.2818	1.0644	0.010*
C1	0.8167 (3)	0.17086 (11)	0.90011 (13)	0.0098 (2)
H1	0.9010	0.1068	0.8944	0.012*
N1	0.8143 (2)	0.24717 (10)	0.81499 (11)	0.0091 (2)
C5	0.6921 (3)	0.10451 (11)	1.09509 (13)	0.0107 (2)
C2	0.6969 (2)	0.18542 (11)	0.99566 (12)	0.0088 (2)
C3	0.5677 (3)	0.34909 (11)	0.92049 (13)	0.0107 (2)
H3	0.4784	0.4120	0.9247	0.013*
C4	0.6946 (3)	0.33616 (11)	0.82623 (13)	0.0105 (2)
H4	0.6959	0.3918	0.7689	0.013*
O2	0.5796 (2)	0.13281 (8)	1.17806 (10)	0.0126 (2)
O1	0.7963 (2)	0.01969 (9)	1.09058 (11)	0.0178 (2)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.00982 (9)	0.00914 (9)	0.00642 (9)	-0.00115 (5)	0.00489 (6)	-0.00055 (5)
Cl2	0.01250 (15)	0.01399 (16)	0.01308 (15)	-0.00421 (11)	0.00606 (11)	-0.00340 (11)
O3	0.0124 (5)	0.0164 (5)	0.0132 (5)	0.0027 (4)	0.0066 (4)	0.0051 (4)
N2	0.0096 (5)	0.0100 (5)	0.0067 (5)	0.0002 (4)	0.0042 (4)	-0.0004 (4)
C1	0.0113 (6)	0.0107 (6)	0.0087 (6)	0.0010 (5)	0.0047 (5)	0.0003 (4)

N1	0.0096 (5)	0.0111 (5)	0.0077 (5)	-0.0007 (4)	0.0042 (4)	-0.0005 (4)
C5	0.0123 (6)	0.0119 (6)	0.0093 (6)	0.0013 (5)	0.0052 (5)	0.0021 (5)
C2	0.0096 (6)	0.0098 (6)	0.0076 (5)	0.0005 (4)	0.0035 (4)	0.0005 (4)
C3	0.0139 (6)	0.0099 (6)	0.0097 (6)	0.0012 (5)	0.0054 (5)	0.0003 (5)
C4	0.0127 (6)	0.0110 (6)	0.0089 (6)	0.0004 (5)	0.0045 (5)	0.0008 (4)
O2	0.0178 (5)	0.0121 (5)	0.0107 (4)	0.0029 (4)	0.0090 (4)	0.0019 (4)
O1	0.0245 (6)	0.0144 (5)	0.0189 (5)	0.0089 (4)	0.0142 (5)	0.0061 (4)

**Tableau 3: Distances interatomiques (Å)**

Cu1—O2 <sup>i</sup>	1.9670 (11)	C1—N1	1.3477 (18)
Cu1—N1	2.0074 (12)	C1—C2	1.3828 (18)
Cu1—N2 <sup>i</sup>	2.0169 (12)	N1—C4	1.3349 (18)
Cu1—O3	2.1877 (11)	C5—O1	1.2325 (18)
Cu1—Cl2	2.2388 (4)	C5—O2	1.2741 (17)
N2—C3	1.3275 (18)	C5—C2	1.5078 (19)
N2—C2	1.3413 (17)	C3—C4	1.3945 (19)
N2—Cu1 <sup>ii</sup>	2.0169 (12)	O2—Cu1 <sup>ii</sup>	1.9670 (11)

**Tableau 4: Les angles de liaison (°)**

O2 <sup>i</sup> —Cu1—N1	89.48 (5)	N1—C1—C2	120.24 (13)
O2 <sup>i</sup> —Cu1—N2 <sup>i</sup>	82.08 (4)	C4—N1—C1	118.17 (12)
N1—Cu1—N2 <sup>i</sup>	170.75 (5)	C4—N1—Cu1	119.14 (10)
O2 <sup>i</sup> —Cu1—O3	99.86 (5)	C1—N1—Cu1	122.16 (10)
N1—Cu1—O3	95.88 (5)	O1—C5—O2	126.25 (13)
N2 <sup>i</sup> —Cu1—O3	89.33 (4)	O1—C5—C2	118.78 (12)
O2 <sup>i</sup> —Cu1—Cl2	156.96 (4)	O2—C5—C2	114.96 (12)
N1—Cu1—Cl2	91.78 (4)	N2—C2—C1	121.27 (13)
N2 <sup>i</sup> —Cu1—Cl2	94.52 (4)	N2—C2—C5	115.10 (12)
O3—Cu1—Cl2	102.89 (3)	C1—C2—C5	123.62 (12)

C3—N2—C2	118.67 (12)	N2—C3—C4	120.27 (13)
C3—N2—Cu1 <sup>ii</sup>	129.44 (10)	N1—C4—C3	121.32 (13)
C2—N2—Cu1 <sup>ii</sup>	111.51 (9)	C5—O2—Cu1 <sup>ii</sup>	116.01 (9)

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

# ANNEXE IV



**Tableau1 : Positions des atomes et facteurs d'agitation thermiques isotropes  
(avec  $U_{(eq)}$  défini comme  $1/3$  du tenseur  $U_{ij}$ )**

	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Co	0.07608 (9)	0.63638 (7)	0.58869 (4)	0.0217 (2)
O1	0.3077 (5)	0.7065 (4)	0.6314 (2)	0.0269 (9)
O2	0.4326 (5)	0.8700 (4)	0.7094 (2)	0.0361 (9)
O3	-0.1495 (5)	0.5628 (4)	0.5390 (2)	0.0274 (9)
O4	-0.2612 (6)	0.4195 (5)	0.4414 (3)	0.0505 (13)
O5	0.0830 (6)	0.7689 (4)	0.4808 (2)	0.0359 (10)
H5A	-0.0080	0.7647	0.4537	0.054*
H5B	0.1693	0.8148	0.4758	0.031 (19)*
N1	-0.0051 (6)	0.7945 (5)	0.6754 (3)	0.0251 (10)
N2	-0.0486 (6)	0.9953 (5)	0.8008 (3)	0.0251 (10)
N3	0.1682 (6)	0.4805 (5)	0.5055 (3)	0.0269 (11)
N4	0.2357 (7)	0.2952 (6)	0.3713 (4)	0.0454 (15)
C1	-0.1613 (7)	0.8338 (6)	0.7002 (4)	0.0285 (15)
H1	-0.2574	0.7932	0.6754	0.034*
C2	-0.1821 (8)	0.9350 (6)	0.7629 (4)	0.0296 (13)
H2	-0.2925	0.9611	0.7787	0.036*
C3	0.1065 (7)	0.9593 (5)	0.7729 (3)	0.0277 (14)
H3	0.2023	1.0035	0.7952	0.033*
C4	0.1294 (7)	0.8568 (6)	0.7108 (3)	0.0228 (11)
C5	0.3076 (7)	0.8121 (5)	0.6836 (3)	0.0236 (12)
C6	0.3268 (8)	0.4404 (6)	0.4861 (4)	0.0336 (14)
H6	0.4184	0.4751	0.5182	0.040*
C7	0.3592 (7)	0.3486 (6)	0.4194 (4)	0.0361 (13)
H7	0.4722	0.3238	0.4081	0.043*
C8	0.0750 (8)	0.3344 (6)	0.3913 (4)	0.0395 (16)
H8	-0.0163	0.2988	0.3594	0.047*
C9	0.0415 (8)	0.4249 (6)	0.4572 (4)	0.0307 (14)
C10	-0.1402 (8)	0.4705 (6)	0.4801 (4)	0.0302 (14)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co	0.0153 (4)	0.0270 (4)	0.0227 (3)	0.0003 (3)	0.0012 (3)	-0.0005 (3)
O1	0.018 (2)	0.035 (2)	0.0280 (19)	-0.0001 (18)	0.0041 (16)	-0.0020 (17)
O2	0.016 (2)	0.050 (2)	0.042 (2)	-0.007 (2)	0.0037 (18)	-0.011 (2)
O3	0.0168 (19)	0.033 (2)	0.032 (2)	0.0033 (17)	0.0002 (16)	-0.0002 (17)
O4	0.020 (2)	0.069 (3)	0.062 (3)	-0.004 (2)	-0.005 (2)	-0.022 (3)
O5	0.026 (2)	0.044 (2)	0.038 (2)	-0.016 (2)	-0.009 (2)	0.0108 (17)
N1	0.017 (2)	0.029 (2)	0.029 (2)	-0.004 (2)	0.000 (2)	-0.001 (2)
N2	0.018 (3)	0.030 (2)	0.027 (2)	-0.002 (2)	-0.003 (2)	-0.0021 (19)
N3	0.014 (2)	0.030 (3)	0.037 (3)	0.001 (2)	0.003 (2)	-0.001 (2)
N4	0.028 (3)	0.054 (4)	0.053 (3)	0.006 (3)	0.000 (3)	-0.019 (3)
C1	0.011 (3)	0.045 (4)	0.029 (3)	0.001 (3)	0.002 (2)	-0.001 (3)
C2	0.018 (3)	0.036 (3)	0.035 (3)	0.001 (3)	-0.002 (3)	-0.006 (3)
C3	0.026 (4)	0.030 (3)	0.027 (3)	0.005 (3)	0.005 (3)	0.000 (2)
C4	0.022 (3)	0.029 (3)	0.018 (2)	0.005 (3)	-0.003 (2)	0.004 (2)
C5	0.019 (3)	0.028 (3)	0.024 (3)	0.002 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)
C6	0.029 (3)	0.030 (3)	0.042 (3)	-0.005 (3)	-0.008 (3)	-0.004 (2)
C7	0.019 (3)	0.042 (3)	0.048 (3)	0.003 (3)	0.004 (3)	-0.003 (3)
C8	0.028 (3)	0.045 (4)	0.045 (4)	0.000 (3)	-0.010 (3)	-0.014 (3)
C9	0.032 (4)	0.032 (3)	0.028 (3)	-0.001 (3)	-0.001 (3)	0.002 (2)
C10	0.030 (3)	0.032 (3)	0.029 (3)	0.003 (3)	-0.001 (3)	0.003 (2)

**Tableau 3: Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ )**

Co—O1	2.040 (4)	N2—C2	1.331 (7)
Co—O3	2.046 (4)	N2—Co <sup>II</sup>	2.193 (4)
Co—O5	2.098 (4)	N3—C6	1.331 (8)
Co—N3	2.123 (5)	N3—C9	1.347 (7)
Co—N1	2.144 (5)	N4—C7	1.318 (8)

Co—N2 <sup>i</sup>	2.193 (4)	N4—C8	1.346 (8)
O1—C5	1.315 (6)	C1—C2	1.393 (8)
O2—C5	1.197 (6)	C3—C4	1.398 (8)
O3—C10	1.283 (7)	C4—C5	1.515 (8)
O4—C10	1.220 (7)	C6—C7	1.384 (8)
N1—C4	1.330 (7)	C8—C9	1.368 (8)
N1—C1	1.332 (7)	C9—C10	1.527 (8)
N2—C3	1.330 (7)		

**Tableau 4 : Les angles de liaison (°)**

O1—Co—O3	176.62 (16)	C6—N3—C9	115.9 (5)
O1—Co—O5	90.40 (16)	C6—N3—Co	131.6 (4)
O3—Co—O5	87.88 (16)	C9—N3—Co	112.0 (4)
O1—Co—N3	97.97 (16)	C7—N4—C8	116.0 (5)
O3—Co—N3	79.11 (16)	N1—C1—C2	120.7 (5)
O5—Co—N3	89.56 (17)	N2—C2—C1	121.9 (6)
O1—Co—N1	79.40 (16)	N2—C3—C4	121.7 (5)
O3—Co—N1	103.53 (17)	N1—C4—C3	120.7 (5)
O5—Co—N1	91.09 (17)	N1—C4—C5	118.4 (5)
N3—Co—N1	177.29 (19)	C3—C4—C5	120.9 (5)
O1—Co—N2 <sup>i</sup>	93.75 (16)	O2—C5—O1	125.5 (5)
O3—Co—N2 <sup>i</sup>	88.03 (16)	O2—C5—C4	121.0 (5)
O5—Co—N2 <sup>i</sup>	175.74 (19)	O1—C5—C4	113.5 (5)
N3—Co—N2 <sup>i</sup>	90.82 (18)	N3—C6—C7	121.9 (6)
N1—Co—N2 <sup>i</sup>	88.73 (16)	N4—C7—C6	122.3 (6)
C5—O1—Co	117.6 (3)	N4—C8—C9	122.2 (6)
C10—O3—Co	117.6 (4)	N3—C9—C8	121.7 (6)
C4—N1—C1	118.0 (5)	N3—C9—C10	115.8 (5)
C4—N1—Co	110.9 (4)	C8—C9—C10	122.5 (5)

C1—N1—Co	131.1 (4)	O4—C10—O3	126.0 (6)
C3—N2—C2	116.9 (5)	O4—C10—C9	119.0 (5)
C3—N2—Co <sup>ii</sup>	120.2 (4)	O3—C10—C9	115.0 (5)
C2—N2—Co <sup>ii</sup>	122.8 (4)		

**Codes de Symétrie:** (i)  $-x, y-1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x, y+1/2, -z+3/2$ .

# *REFERENCES*

## REFERENCES

- [1]. F. Wöhler, *Poggendorf Ann Phys.*, vol. 12, p. 253, 1928.
- [2]. G. M. Whiteside, J. P. Seto, *Science.*, vol. 254, p. 1312, 1991.
- [3]. J. M. Lehn, *Pure. Appl. Chem*, vol. 50, p. 871, 1978.
- [4].
- (a). M. Eddaoudi, D. C. Moler & al, *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, p. 319, 2001.
- (b). K. Umemoto, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, p. 7150, 2000.
- (c). M. Fujita et S. Nagao & al, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, p. 1649, 1995.
- (d). Y. Cui, H. L. Ngo & al, *Chem Comm*, p. 944, 2003.
- (e). N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin & al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, p. 583, 2002.
- [5]. K. J. Bording et Li. B. Q. Shi & al, *Physical. Review. Letters*, vol. 90, p. 22, 2003.
- [5a]. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nat. Mater.*, 2, 190. , 2003.
- [6]. Y. Sun, G. Xia & al, *Science*, vol. 298, p. 5601, 2002.
- [7]. Y. Y. Yu, S. S. Chang & al, *J. Phys. Chem.*, vol. B 101, p. 34, 1997.
- [8]. S. Dalai, *J. Phys. Sci.*, vol. 15, p. 223 230, 2011.
- [9]. N. R. Jana, L. Gearheart & al, *Chem. Commun.*, p. 617, 2001.
- [10]. P. N. Njoki, A. Jacob, & al, *J. Phys. Chem. B*, vol. 45, p. 110, 2006.
- [11]. F. Kim, S. Connor & al, vol. 28, p. 43, 2004.
- [12]. D. Seo, C. I. Yoo & al, *Angew. Chem.Int. Ed.*, vol. 47, p. 763, 2008.
- [13]. S. R. Batten, S. Neville & al., *RSC Publ.*, 2009.
- [13a]. S.-I. Ohkoshi, K.-I. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nat. Mater.*, 3, 857, 2004.

[13b]. Y. Sato, S.-i. Ohkoshi, K.-i. Arai, M. Tozawa, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14590, 2003.

[13c]. Z. Lu, X. Wang, Z. Liu, F. Liao, S. Gao, R. Xiong, H. Ma, D. Zhang, D. Zhu, *Inorg.*

*Chem.*, **45**, 999, 2006.

[13d]. H. Ahari, C. L. Bowes, T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov and D.

Young, *Adv. Mater.*, **7**, 375, 1995.

[13e]. J. Pang, E. J.-P. Marcotte, C. Seward, R. Stephen Brown, S. Wang, *Angew. Chem., Int.*

*Ed.*, **40**, 4042, 2001.

[13f]. Y. Bai, G.-j. He, Y.-g. Zhao, C.-y. Duan, D.-b. Dang, Q.-j. Meng, *Chem. Commun.*, **1530**, 2006.

[14]. S. R. Batten, N. R. Champness, & al., *Crystengcomm*, vol. **14**, p. 3001, 2012.

[15]. IUPAC, *Coord. Polym. Met. Org. Framew. Terminol. Nomencl. Guidel. 2009*.

[16]. S. Dalai, *J. Phys. Sci.*, vol. **15**, p. 223–230, 2011.

[17]. R. Bressat, B. Claudel & al., *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, vol. **60**, p. 1265, 1963.

[18]. T. Eicher; S. Hauptmann & al., *Wiley-VCH*, 2003.

[19]. M. Amrani-Hemaimi, C. Cerny & al., *J. Agric. Food Chem.*, vol. **43**, p. 2818–2822, 1995.

[20]. G. Aromía, L. A. Barriosa & al., *Coord. Chem. Rev.*, vol. **255**, p. 485–546, 2011.

[21].

(a) M. Munakata, L.P. Wu & al., *Inorg. Chem.*, vol. 36, p. 5416, 1997.

(b) Y.-B. Dong, M. D. Smith & al, *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 1943, 2000.

[22].

(a) T. Kajiwara, T. Ito & al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 3351, 1998.

(b) T. Kajiwara, J.V. Folgado & al, *Polyhedron*, vol. 9, p. 2699, 1990.

(c) S. Wocadlo, W. Massa, *Inorg. Chim. Acta.*, vol. 207, p. 199, 1993.

[23].

(a) A. Kamiyama, T. Noguchi & al., *Angew. Chem. Int Ed. Engl.*, vol. 39, p. 3130, 2000.

(b) L. Zhao, Z. Q. Xu & al., , *Chem Int Ed Engl*, vol. 39, p. 3134, 2000.

[24]. J.-C. Trombe, J.-F. Petit & al., *Inorg Chem Acta*, vol. 167, p. 69, 1990.

[25]. J. D. Price, A. K. Powell & al., *Polyhedron*, vol. 18, p. 2499, 1999.

[26]. A. Riman, J. Ann & al., *Chim. Sci. Mat.*, vol. 27, p. 15, 2002.

[27]. Sur le web : CRISMAT UMR 6508 : Laboratoire de cristallographie et sciences des

matériaux de Caen, article 476. Perez Olivier, 2008.

[28]. W. Clegg Alexander, J. Blake & al., *ActaCryst.*, vol. B, 2001.

[29]. J. G. M. Sheldrik, *ActaCryst.*, vol. B 64, p. 112–122, 2008.

[30]. B. Sridhar, N. Srinivasan & al., *Actacrys.t*, vol. 58, p. 0779 078, 2002.

[31]. A. Altomare, G. Cascarano & al, *J. Appl. Cryst.*, vol. 26, p. 343–350., 1993.

[32]. Crystal Structure Refinement - A Crystallographer's Guide to SHELXL by

Peter Müller, Regine Herbst-Irmer, Anthony Spek, Thomas Schneider and Michael

Sawaya, 2006.

- [33]. D.W. Bruce, D. O'Hare, *Inorg. Mater. Wiley Chichester UK.*, 1992.
- [34]. K.T. Potts, *Chem. Rev.*, vol. 61, p. 87–127, 1961.
- [35]. J.A. Bladin, *Berichte*, vol. 18, p. 1544–1551, 1985.
- [36]. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, vol. 30, p. 565, 1997.
- [37]. G.Aromí, L. A. Barrios & al., *Coord. Chem. Rev.*, vol. 255, p. 485–546, 2011.
- [38]. W. Zhou, B. Liu & al., *Chin. J. Struc. Chem.*, vol. 26, p. 703, 2007.
- [39]. H. Park, G. Krigsfeld & al., vol. 7, p. 1343, 2007.
- [40]. J. Krober I. Bkouche-Waksman, *Inorg. Chim. Acta.*, vol. 230, p. 159, 1995.
- [41]. L.R. Groeneveld, G. Vos & al., *Acta. Cryst.*, vol. B 38, p. 2248, 1982.
- [42]. N. H. Ray, N. H., *Inorg. Polym. Acad. Press.*, 1978.
- [43]. Pauling. L. The nature of the chemical bond. Ithaca, NY: Cornell University Press,  
1939.
- [44]. PLATON, A. L. Spek - 40M – version: 310310, (c) 1980–2010.
- [45]. M. C. Etter, M. C., *Accts. Chem. Res.*, vol. 23, p. 120–26, 1990.
- [46]. J. Bernstein, R. E. Davis & al., *Chang. Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, vol. 34,  
p. 1555–73, 1995.
- [47]. J. Bernstein, R. E. Davis & al., *Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 34, p. 1555–1573,  
1995.
- [48]. B. J. Hathaway, *Compr. Coord. Chemistry*, vol. 15, p. 533, 1988.
- [49]. R. P. Eckberg, W. E. Hatfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 616, 1975.
- [50]. D. B. Brown, J. W. Hall & al., *Inorg. Chem.*, vol. 16, p. 2675, 1977.

- [51]. J. Dariet, M. S. Haddad & al., *Inorg. Chem.*, vol. 18, p. 2679, 1979.
- [52]. M. Julve, G. De Munno, & al., *Inorg. Chem.*, vol. 27, p. 3160, 1988.
- [53]. P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 106, p. 221, 1990.
- [54]. A. Santoro, A. D. Mighell & al., *Acta. Cryst.*, vol. B 26, p. 979, 1970.
- [55]. R. C. E. Belford, D. E. Fenton & al., *Chem. Soc. Dalton Trans.*, vol. 17, 1974.
- [56]. B. Morosin, R. C. Hughes, & al, *Acta. Cryst.*, vol. B 31, p. 762, 1975.
- [57]. Th. Fetzner, A. Lentz, *Naturforsch*, vol. 44b, p. 553, 1989.
- [58]. T. Otieno, S. J. Rettig & al., *J. Inorg. Chem.* , vol. 32, p. 1607, 1993.
- [59]. T. Otieno, S. J. Rettig & al, *J. Chem.*, vol. 67, p. 1964, 1989.
- [60]. M. A. S. Goher, M. A. M. Abu Youssef & al., *Polyhedron.*, vol. 08, p. 2294, 2203, 1998.
- [61]. C.J. O'Connor, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, vol. 20, p. 545, 1981.

## 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 Constantine 1. Il s'agit de la synthèse par voie hydrothermale de polymères de coordination à base d'un ligand organique et d'un métal de transition.

Nous sommes parvenus à synthétiser les quatre composés suivants :

- ▶ Catena[(chloro)-  $\mu_{1,2,4}$ - triazolato) zinc(II)]<sub>n</sub>,
- ▶ Catena [(chloro)- bis-(  $\mu_{1,2,4}$ - triazolato) dizinc(II)]<sub>n</sub>,
- ▶ Catena [aqua-chloro- $\mu^3$ -carboxypyrazinato) cuivre(II)]<sub>n</sub>,
- ▶ Catena [aqua-chloro- bis-( $\mu^3$ -carboxypyrazinato) cobalt(II)]<sub>n</sub>.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X, des quatre polymères nommés ci-dessus a révélé :

- qu'ils cristallisent respectivement avec les groupes d'espaces des systèmes :  $P2_1/n$  du système monoclinique,  $Pnma$  du système orthorhombique,  $P2_1/n$  (monoclinique) et  $P2_12_12_1$  du système orthorhombique.
- que les ligands triazole et le carboxypyrazine sont des ligands radicalaires X.
- que le ligand triazole s'est lié au métal Zn de façon tridentate, et ce dans les deux premiers composés, générant ainsi des structures différentes : bidimensionnelle et tridimensionnelle respectivement.
- que le ligand carboxypyrazine s'est coordonné aux différents métaux de cuivre et cobalt de façon tridentate et bidentate, respectivement, donnant naissance à une structure tridimensionnelle et bidimensionnelle.
- que l'empilement bi-ou tridimensionnel des structures se fait sous formes de couches bidimensionnelles, chaînes unidimensionnelles et chaînes bidimensionnelles.
- que l'empilement des couches et / ou des chaînes est assuré par des liaisons covalentes, et la jonction entre ses chaînes ou couches est assurée par des liaisons hydrogène faibles, modérées et fortes, sauf pour le deuxième polymère où ces dernières étaient absentes.

## 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 Constantine 1.*

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

*These syntheses allowed us to obtain the next four compounds:*

- ▶ *Catena[(chloro)-  $\mu_{1,2,4}$  triazolato] zinc(II)]<sub>n</sub>,*
- ▶ *Catena [(chloro)- bis-(  $\mu_{1,2,4}$  triazolato) dizinc(II)]<sub>n</sub>,*
- ▶ *Catena [aqua-chloro- $\mu^3$ -carboxypyrazinato] cuivre(II)]<sub>n</sub>,*
- ▶ *Catena [aqua-chloro- bis-( $\mu^3$ -carboxypyrazinato) cobalt(II)]<sub>n</sub>.*

*The structural analysis by x-ray diffraction of polymers named above revealed that:*

- *they crystallize respectively with groups of field systems:  $P2_1/n$  of monoclinic system,  $Pnma$  of orthorhombic system,  $P2_1/n$  (monoclinic) et  $P2_12_12_1$  (orthorhombic).*
- *that the triazole and pyrazinecarboxylato ligands are radical ligands X.*
- *the ligand 1,2,4 triazolato is bonded to the metal by three N atoms, booth in the first two compounds, to generate respectively a two, three-dimensional networks.*
- *The pyrazinecarboxylato is bonded to different metals Cu and Co respectively, by three and two atoms, to generate a three, two dimensional networks.*
- *the junction between layers is assured by low, moderate and strong hydrogen bonds.*

## ملخص

تم إنجاز هذا العمل بمخبر الأبحاث (مخبر الأبحاث للكيمياء المحيطة و الجزيئات التركيبية) و بمعهد الكيمياء التابع لجامعة قسنطينة 1.

هذا العمل هو التركيب بطريقة هيدروحرارية للبوليمرات التنسيقية المتكونة من يغند عضوي و معدن إنتقالي. لقد إستطعنا تركيب 4 مركبات تنسيقية:

- ▶ *Catena[(chloro)-  $\mu_{1,2,4}$ - triazolato) zinc(II)]<sub>n</sub>*
- ▶ *Catena [(chloro)- bis-(  $\mu_{1,2,4}$ - triazolato) dizinc(II)]<sub>n</sub>*
- ▶ *Catena [aqua-chloro- $\mu^3$ -carboxypyrazinato) cuivre(II)]<sub>n</sub>*
- ▶ *Catena [aqua-chloro- bis-( $\mu^3$ -carboxypyrazinato) cobalt(II)]<sub>n</sub>*

قمنا عن طريق الأشعة السينية بتحليل للبولي مرات و استنتجنا

أن:

من جهة أخرى اليغند *1,2,4 triazole* مرتبط بالمعدن عن طريق 3 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.