

REPUBLIQUE ALGERIENNE POPULAIRE ET DEMOCRATIQUE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES.  
DEPARTEMENT DE CHIMIE.

N° D'ordre :  
Série :

Thèse de doctorat en Sciences

Présentée par

**Amel MESSAI**

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des matériaux

TITRE DE LA THESE :

**Synthèse, caractérisation, étude structurale  
et propriété de nouveaux composés hybrides  
organo-minéraux et complexes organométalliques  
à base d'acides aminés et d'amines**

Soutenue le 27/ 07 / 2010 devant la commission d'Examen

COMPOSITION DU JURY :

Pr.Abdelhamid Mousser	Université Mentouri-Constantine	Président
Pr.Nourredine Benali-Cherif	Centre Universitaire Abbas Laghrour-Khenchela	Directeur de Thèse
Pr.Dominique Luneau	Université de Lyon-France	Codirecteur de thèse
Pr.Ahcene Bouchamma	Université Larbi Ben Mhidi-Oum El Bouaghi	Examineur
Dr.Abdelkader Djelloul	Centre Universitaire Abbas Laghrour-Khenchela	Examineur
Pr.Ali Beilfiteh	Université Mentour- Constantine	Examineur

2009-2010

## *Dédicace*

*Je dédie cette thèse :*

*À mes parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études, et dans ce moment particulier de la thèse*

*À mon mari, qui m'a supporté tous les jours pendant ces trois années, cette thèse est un peu la tienne*

*À ma fille. La lumière de ma vie*

*À mes sœurs et à mes frères.*

## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPIA) au Centre Universitaire de Khenchela, et Laboratoire des multi matériaux et interface (LMI) à L'université Claude Bernard de Lyon.*

*Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude au Professeur Benali Cherif Nourredine pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, pour m'avoir encadré et permis de m'épanouir tant au niveau professionnel que privé. Pour sa disponibilité, sa rigueur, ses précieux conseils, son assistance, sa patience, je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée pendant toute la réalisation de ma thèse.*

*Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement au Professeur Dominique Luneau pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et avoir dirigé ma thèse. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie et son dynamisme pour faire de la recherche. Toutes ces qualités ainsi que son savoir dans des domaines scientifiques Très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail. C'est lui qui m'a donné goût à la chimie de coordination et au magnétisme pendant mon stage.*

*Je tiens à remercier monsieur le professeur Abdelhamid Mousser .pour présider ce travail et monsieurs les professeurs Ahcene Bouchamma, Ali Belfeiteh et également monsieur le docteur Abdelkader Djelloul pour le temps qu'ils m'ont accordé pour rapporter et examiné ce travail de thèse.*

*Tous mes remerciements à : Carmen Mena, Olga Iasco, Anna Borta, Ruben Vera, Françoise, Dr Earwann Jeanneau, Dr Guillaume Pillet, Dr jean-Bernard Tomasino. Pour leurs soutiens et leur gentillesse.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Ministère de l'Enseignement Supérieur Algérien pour son soutien financier.*

*Mes collègues et amies Souad Latreche , Hanane Lamraoui, Bouallegue Souad et Hanane boudebiza pour leurs encouragements.*

## SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	06
<b>Chapitre 1 : Les composés hybrides organo-minéraux</b> .....	10
<b>Partie 1 : La liaison hydrogène</b> .....	11
Introduction .....	12
I- Caractéristiques des liaisons hydrogènes .....	13
I-1) Liaison hydrogène à trois centres .....	13
I-2) liaison hydrogène chélate .....	13
I-3) Liaison hydrogène bifurquée .....	13
I-4) Liaison d'hydrogène à quatre centres .....	14
I-5) Liaison hydrogène Tandem .....	14
II- Différentes catégories .....	15
III- Construction des graphes des liaisons hydrogène (Théorie des Graphes).....	15
IV- Techniques Expérimentales dans l'Etude des liaisons hydrogènes .....	17
<b>Partie 2 : synthèse et caractérisation des nouveaux composés hybrides</b> .....	18
<b>1) Cytosinium hydrogenophosphate (CYTDIHYTE)</b> .....	19
1- Introduction.....	20
2- Partie expérimentale .....	21
2-a) Protonation du cation organique .....	21
3- Etude cristallographique.....	22
3-1- Enregistrement des intensités .....	22
3.3- Description de la structure .....	22
3-2- Résolution et affinement de la structure.....	22
3.3- Description de la structure .....	24
3.3- a) La partie anionique .....	25
3.3- b) La partie cationique .....	26
3.4- Les liaisons hydrogènes .....	26
3.5- Conclusion .....	28
<b>2) Créatininium perchlorate : CREAPER</b> .....	29
1- Introduction .....	30
2- Partie expérimentale .....	31
2-a- Synthèse .....	31
2-b- Protonation de la matrice organique .....	31

3- Etude cristallographique .....	33
3.1-Enregistrement des intensités .....	33
3.2- Résolution et affinement de la structure .....	33
3.3-Description de la structure .....	35
3.3- a) La partie anionique .....	36
3.3- b) La partie cationique .....	36
3.4- Les liaisons hydrogène .....	37
3.5- Conclusion .....	37
<b>3) 2-méthylanilinium hydrogénophosphite (2-MANHPX) .....</b>	<b>40</b>
1- Introduction .....	41
2-Partie expérimentale .....	41
2-a-Synthèse .....	41
2-b-Protonation du cation organique .....	41
3- Etude cristallographique .....	42
3.1-Enregistrement des intensités .....	42
3.2- Résolution et affinement de la structure .....	42
3.3-Description de la structure .....	44
3.3- a-La partie anionique .....	45
3.3- b- Les cations organiques $\text{NC}_7\text{H}_{10}^+$ .....	46
3.4- Les liaisons hydrogène .....	49
3.5- Conclusion .....	51
<b>4) Bis(4-Methyl anilinium hydrogenophosphate) (Bis-4-MANHPX) .....</b>	<b>52</b>
1-Introduction .....	53
2-Partie expérimentale .....	53
2-a-Protonation du cation organique .....	53
3- Etude cristallographique .....	54
3-1- Enregistrement des intensités .....	54
3-2- Résolution et affinement de la structure .....	54
3.3- Description de la structure .....	56
3.3- a- La partie anionique .....	57
3.3- b- Les cations organiques $\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$ .....	58
3.4- Les liaisons hydrogène .....	60
3.5- Conclusion .....	63
<b>Chapitre 2 : Les complexes organométalliques .....</b>	<b>64</b>

<b>Partie 1 : Généralités sur le magnétisme moléculaire</b> .....	62
Magnétisme moléculaire .....	63
Introduction .....	63
I- Origine du magnétisme .....	63
II- Les comportements magnétiques .....	64
II-1-Le diamagnétisme .....	64
II-2 Le paramagnétisme .....	65
a- Le ferromagnétisme .....	67
b- L'antiferromagnétisme .....	67
c- Le ferrimagnétisme.....	68
III-Approche théorique du magnétisme .....	69
III-1) Les interactions de Zeeman et d'échange (Heisenberg) .....	69
IV-Les matériaux magnétiques à base moléculaire .....	71
# Aimants à base des composés de coordination .....	72
a) Composés monométalliques (0D) .....	73
b) Composés monodimensionnels (1D) .....	73
c) Composés bidimensionnels (2D) .....	75
d) Composés tridimensionnels (3D) .....	76
V-Les molécules aimants ( composés finis) .....	78
<b>Partie 2 : synthèse et caractérisation des nouveaux complexes organométallique</b> .....	<b>81</b>
<b>I-Synthèse des complexes organométalliques</b> .....	<b>82</b>
<b>1) Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N,O) nickel(II)</b> .....	<b>83</b>
1-1-Introduction .....	84
1-2-Synthèse .....	84
1-3- Etude cristallographique .....	85
1-3. 1- Résolution et affinement de la structure .....	85
1-3. 2- Description de la structure .....	86
1.4- Conclusion .....	00
<b>2) Poly[(2-amino-3-hydroxypropianato) cuivre (II)]μ-2-amino-3-hydroxy proprianato [P-2AHCu]</b> .....	<b>90</b>
2-1-Synthèse .....	91
2-1-2-2- Etude cristallographique .....	91
2-2. a- Enregistrement des intensités .....	91
3.2.b. Résolution et affinement de la structure .....	91

2-2. 2- Description de la structure.....	93
2-3- Propriétés magnétiques de [P-2AHCu] .....	96
3.4- Conclusion .....	00
<b>II-Synthèse des bases de Schiff</b> .....	98
Introduction .....	98
1) 4-Méthyle-2-isopropyl-3-aza-6-one-hept-5-ène-1-oïque de Potassium (L1HK) .....	100
1-1-Synthèse .....	100
1-2- Discussion .....	100
2) 4-Méthyl-2-isobutyl-3-aza-6-one-hept-5-ène-1-oïque de Potassium (L2HK) .....	103
2-1-Synthèse .....	103
2-2- Discussion .....	103
3) 4-Méthyle-2-hydroxyméthyl-3-aza-6-one-hept-5-ène-1-oïque de Potassium (L3HK) .....	106
3-1-Synthèse .....	106
3-2- Discussion .....	106
4- Conclusion .....	00
<b>*Synthèse des complexes utilisant de ligands du type « base de Schiff »</b> .....	109
<b>3) Complexation avec le zinc (chaîne du zinc) [ZnSeracac]</b> .....	111
3-1- Synthèse .....	112
3.2-Etude cristallographique .....	112
3.2. a-Enregistrement des intensités .....	112
3.2-b- Résolution et affinement de la structure .....	113
3.3-Description de la structure .....	114
3.4- Conclusion .....	000
<b>4) Complexation avec le cuivre les mononucléaires du cuivre (mvalcu)</b> .....	117
4-1-Synthèse .....	118
4.2-Etude cristallographique .....	118
4-2-a- Résolution et affinement de la structure .....	118
4.3-Description de la structure .....	120
4.4- Conclusion .....	000
<b>5-Complexation avec le cuivre (chaîne du cuivre) (Ch-Culeuacac)</b> .....	123
5-1-Synthèse .....	124
5.2-Etude cristallographique .....	124
5.2. a-Enregistrement des intensités .....	124
5.2-b- Résolution et affinement de la structure .....	124

5.3-Description de la structure .....	126
5.4-Propriétés magnétiques du complexe .....	128
5.5- Conclusion .....	000
<b>6-Synthèse des tétra-nucléaires de cuivre (4-Cuvalacac) .....</b>	<b>130</b>
6-1-Synthèse .....	131
6.2-Etude cristallographique .....	131
6.2. a-Enregistrement des intensités .....	131
6.2. b- Résolution et affinement de la structure .....	133
6.3. Description de la structure .....	134
6-4-Propriétés magnétiques du complexe .....	137
<b>7-Synthèse des systèmes a valence mixte à base de cobalt (Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Co<sup>II</sup><sub>2</sub>) (4-Covalacac)..140</b>	
7-1-Synthèse .....	141
7-2-Etude cristallographique .....	142
7-2-a-Enregistrement des intensités .....	142
7-2-Description de la structure .....	144
7-4-Propriétés magnétiques du complexe (4-Covalacac) .....	148
7.5- Conclusion .....	000
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>150</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>154</b>

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Science de la matière aux possibilités multiples et science des substances situées aux limites du règne vivant, la chimie est aussi une science de transfert qui applique les méthodes rigoureuses de la physique aux problèmes de la biologie, et qui assure les liens et les interactions entre la recherche fondamentale et ses applications industrielles. Longtemps scindée en chimie générale, chimie minérale et chimie organique, la chimie d'aujourd'hui s'articule autour de quatre principaux secteurs : chimie moléculaire et biologique, chimie des matériaux, chimie des interfaces, outils et méthodes pour la chimie.

La chimie et la biologie font aujourd'hui partie de notre environnement quotidien, ces deux disciplines étant à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs. La chimie organique d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules biologiques, aux molécules inorganiques et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chimie supramoléculaire fondée sur des interactions diverses entre molécules et explique leurs propriétés.

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" sont l'objet d'un intérêt sans cesse croissant [1,2,3,4,5] permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique (ou d'une molécule), et certaines propriétés d'un polymère (ou d'une molécule organique). Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste.

Les applications de ces matériaux "nouveaux" couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique du solide [6,7]. Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio inorganiques.

---

[1]- Mazeaud, A., Dromzee, Y. & Thouvenot, R. (2000). *Inorg.Chem.* 39, 6152-6158.

[2]- Soghomonian, V., Chem, Q., Haushalter, R. C. & Zubieta, J. (1995). *Angew. Chem.* 107,229-232.

[3]- Mayer, C. R., Herson, P. & Thouvenot, R. (1999). *Inorg. Chem.* 38, 4159-4163.

[4]- Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J.Am. Chem. Soc.* 120,12000-12007.

[5]- Baker, L. -J., Bowmaker, G. A., Healy, P.C., Skelton, B. W. & White, A. H. (1992). *J. Chem.Soc.Dalton tras.* PP. 989-998.

[6]- Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. (1999). *Science*, 286, 945-947.

[7]- Hill, C. L. (1998). Chem. Rev.98, 1-2.

L'étude de ces structures est complexe, cependant, un des moyens utilisés est la Cristallographie. Les techniques de diffraction par rayons X permettent de donner des informations structurales précises sur ces divers complexes moléculaires. Ces techniques ont permis d'étudier certaines caractéristiques essentielles d'une protéine telles : la chaîne apolaire, les hélices alpha et les feuilletés bêta et les relations entre-elles c'est à dire la liaison hydrogène.

C'est dans ce cadre qu'on a réalisé la première partie de cette thèse qui est constituée de deux chapitres, dont le premier chapitre est dédié à un rappel théorique sur la liaison hydrogène. Le deuxième chapitre décrit la synthèse de quatre nouveaux matériaux semi-organiques à base d'acides aminés, ou amines et acides minéraux possédant des comportements physiques spécifiques pouvant résulter d'un couplage de propriétés (organiques-inorganiques), elle est consacrée à leur caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal. Dans cette partie nous présenterons aussi la description des liaisons hydrogène qui sont responsables de la stabilité et la cohésion de ces composés semi-organiques.

- Cytosinium dihydrogénophosphate (Messai. A., et al) Acta E
- Créatininium perchlorate (Messai. A., et al) Acta E
- 2-méthylanilinium dihydrogénophosphate
- bis 4-méthylanilinium dihydrogénophosphate.

L'immense majorité des molécules naturelles ou synthétiques sont à couche fermées (c'est-à-dire diamagnétique), curieusement la molécule la plus intéressante dans la vie, le dioxygène, est paramagnétique. Ajoutons à cela que la plus part des mécanismes du vivant (transport de l'oxygène, respiration, vitamine, et plus largement les métalloprotéines dans leur ensemble) utilisent des molécules paramagnétiques ; quoi de plus normal finalement pour l'homme d'avoir basé sa technologie de pointe sur de tels matériaux aimants. Si les domaines semblent a priori éloignés, ils sont en fait très proches : dans les deux cas, des ions métalliques sont judicieusement utilisés à des fins très précises<sup>[8,9]</sup>.

C'est dans ce cadre très général que s'inscrit le magnétisme, dont la branche plus spécifique qui nous intéresse est le magnétisme moléculaire qui utilise les principes de la chimie de coordination qui associe des métaux par l'intermédiaire de ligands organiques pour former des matériaux aux propriétés magnétiques intéressantes.

---

[8]- O. Kahn, L'Act. Chim. (Ec), 7, 1996, 62.

[9]- Numéro Spécial, L'Act. Chim. (Ec), 7, 2001, 19.

La chimie de coordination offre un large panel de systèmes allant du système 3D aux clusters en passant par les systèmes bidimensionnels et monodimensionnels construits à partir de métaux 3d et 4f à différents degrés d'oxydation et différentes géométries associés par l'intermédiaire de ligands dia ou paramagnétiques.

Cependant, l'homme a besoin d'augmenter sa capacité à traiter beaucoup d'informations simultanément et rapidement. Il est donc indispensable de concevoir de nouveaux systèmes répondant à ces critères. Pour ce faire, la miniaturisation de la taille des particules est l'une des pistes suivie (approche dite «top-down»), cette méthode a permis d'accroître considérablement les capacités de traitement pendant plusieurs années. Cependant cette approche atteint sa limite, et depuis les années 1990, une autre alternative est envisagée, basée sur l'utilisation de molécules, cette approche dite «bottom-up» participe à l'évolution actuelle de «l'électronique moléculaire» et fait l'objet de nombreux travaux de recherche<sup>[10,11,12]</sup>. Les systèmes existant sont opaques, insolubles et la plus part des temps préparés suivant les principes de la chimie du solide (condition dures). L'un des enjeux du magnétisme moléculaire est la synthèse de nouveaux types d'aimants présentant des caractéristiques originales. En effet, leurs synthèses étant issues de la chimie douce, en solution et autorise une grande flexibilité qui doit permettre de modifier presque à l'infini les propriétés finales des matériaux<sup>[13]</sup>. Outre cette différence fondamentale avec les aimants conventionnels, les matériaux ainsi obtenus peuvent présenter des propriétés inconnues pour les aimants traditionnels comme un caractère isolant ou semi-conducteur, la transparence, un changement de couleur... Il est ainsi possible d'envisager une extension du champ des applications possibles à partir de ces composés.

C'est dans ce cadre qu'on a réalisé la deuxième partie qui se subdivise en deux chapitres ; dans le premier chapitre nous présentons les différents éléments théoriques indispensables pour comprendre et interpréter les différents comportements magnétiques existants ainsi que les approches synthétiques possibles. Dans le second chapitre nous montrons les résultats obtenus grâce à l'utilisation des ligands très simples de type acides aminés, et des bases de schiff d'acides aminés. Les différents complexes obtenus montrent la malléabilité des synthèses menées dans des conditions douces conduisant à une large gamme de produits différents.

---

[10]- S. K. Ritter, Sc. Techno., 82, 2004, 29

[11]- L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, Science, 383, 1996, 145

[12]- A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, Chem. Eur.J.,6,2000,1608

[13]- M. Verdager, Polyhedron, 20, 2001, 1115.

# **Partie I**

*Les composés hybrides organo-minéraux*

# **Chapitre 1**

## **La liaison hydrogène**



## Introduction

La liaison hydrogène est une interaction notée A-H...B qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H lié à un atome électronégatif B porteur d'un doublet électronique libre ou bien des électrons  $\Pi$  polarisables (accepteur).

La liaison hydrogène est formée lorsque l'électronégativité définie par Pauling (1939) de l'atome A relatif à l'atome d'hydrogène dans une liaison covalente A-B<sup>[14]</sup> incomplet.

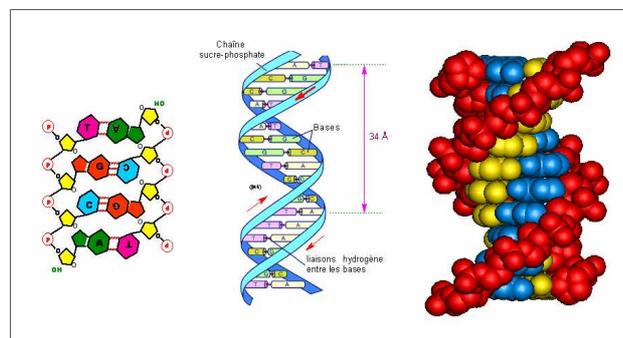
On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : A-H
- La distance Hydrogène-accepteur : H...B
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur A-H...B

Plus l'interaction H...B est forte plus l'angle A-H...B est grande et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit<sup>[15]</sup>.

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

Les liaisons hydrogène sont présentes dans de nombreux édifices macromoléculaires dont elles assurent la stabilité. La cohésion de la structure en double hélice de l'ADN est assurée par les liaisons hydrogène que forment entre elles les bases complémentaires de chaque brin<sup>[16]</sup> [figure (I.1)].



**Figure (I.1) Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN**

[14]-Pauling, L.(1931). The nature of the chemical bond.Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules.J.Am.Chem.Soc.57, 1367-1400.

[15]-Pauling, L.(1939). The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca : NY. Pp.2-3; P.29

[16]-Myers, J. K. Pace, C.N. (1996). Hydrog n Bonding Stabilizes Globular Proteins. Biophys. J. 71, 2033-2039.

### I-Caractéristiques des liaisons hydrogènes :

A l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi qu'une variété de forces intermoléculaires, dont les premiers sont les liaisons hydrogène <sup>[17]</sup>.

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

#### I-1) Liaison hydrogène à trois centres :

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes ; avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogènes, elle devrait être proche du plan de A, B1 et B2 ; et la somme des angles est proche de 360°. Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques ou  $r_1$  différent de  $r_2$  <sup>[18]</sup> [figure (I.2)].

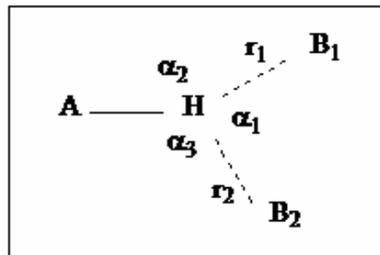


Figure (I.2): Liaison hydrogène à trois centres

#### I-2) liaison hydrogène chélate :

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes ; une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X <sup>[18-19]</sup> [figure (I.3)].

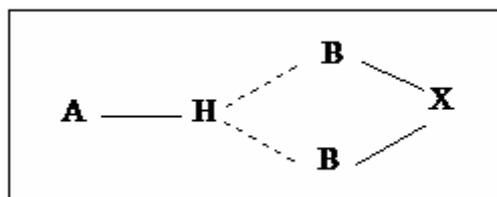


Figure (I.3) Liaison hydrogène chélate

#### I-3) Liaison hydrogène bifurquée :

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée, où ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de 50° <sup>[20]</sup> [figure (I.4)].

[17] Albrecht, G. and R. B. Corey. The crystal structure analysis of glycine. J Am Chem Soc 61:1087-103, 1939

[18] Arnett, E. M. and E. J. Mitchell. Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding. J Am Chem Soc 93: 4052-53, 1971

[19] Bagieu-Beucher, M. (1990). Acta Cryst. C46, 238-240.

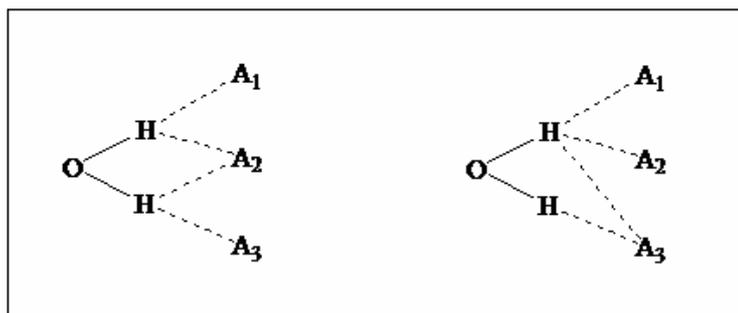
[20] Balis, M.E.

Nucleic acids. New

Elsevier 1968.

Antagonists and

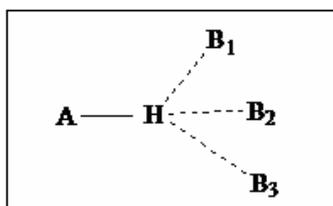
York: American



**Figure (I.4) : Liaison hydrogène bifurquée**

#### **I-4) Liaison d'hydrogène à quatre centres :**

Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs), sont rarement observées dans les structures cristalline (<5%). Les distances H...B sont généralement plus longues que les liaisons d'hydrogène à trois centres et tous les angles A-H...A<sub>i</sub> doivent être supérieurs à 90°<sup>[21]</sup> [figure (I.5)].

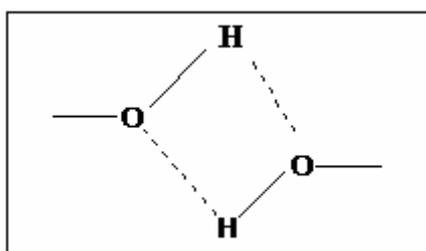


**Figure (I.5) : Liaison d'hydrogène à quatre centres**

#### **I-5) Liaison hydrogène Tandem :**

La liaison hydrogène tandem est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau ou les atomes d'hydrogène sont désordonnés [figure (I.6)].

Il existe une corrélation entre les liaisons et les angles, plus l'angle est large plus la liaison est courte. Par conséquent, les distances H...O peuvent varier de 1.6 à 3.0 Å<sup>[22]</sup>.



**Figure (I.6) : Liaison hydrogène Tandem**

[21]- Desiraju, G. R. & Steiner, T. (1999). The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press. pp.2-3; p. 24.

[22]-Pace, C. N., Shirley, B. A., McNutt, M. & Gajiwala, K. (1996). Forces Contributing to the Conformational Stability of Proteins. FASEB J. 10, 75-83.

## II- Différentes catégories :

Suivant les valeurs des trois variables : D-H, H...A et D-H...A, on peut classer les liaisons hydrogènes dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons moyennes et liaisons faibles [23] [Tableau (I.1)].

**Tableau (I.1) : propriétés des liaisons hydrogènes.**

	forte	moyenne	faible
Energie de liaison (Kcal/mol)	15-40	4-15	>4
Liaison H	[N...H...N] <sup>+</sup>	O-H...O=C	C-H...O
Exemple	P-OH...O=P	O-H...O-H	Os-H...O
Vibration $\nu$ en IR (déplacement)	> 25 %	5-25 %	> 5 %
Longueurs de liaison (Å°)	H-A D-H	H...A > D-H	H...A >> D-H
D-H	0.05-0.2	0.01-0.05	< ou = 0.01
D...H	2.2-2.5	2.5-3.2	3.0-4.0
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	2.0-3.0
Liaisons inférieures à l'interaction de Van der Waals	100 %	~100 %	30-80 %
L'angle (D-H...A) (°)	175-180	130-180	90-180

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals [24].

## III- Construction des graphes des liaisons hydrogène (Théorie des Graphes) :

Le rôle des liaisons hydrogène dans de l'empilement de motifs des molécules dans les cristaux, exige la compréhension de l'association des systèmes des liaisons hydrogène, c'est à dire la structure des liaisons hydrogène. Etter a proposé une méthode d'établissement d'un graphe de ces liaisons, cette méthode a été décrite et développée par Etter-McDonald et Bernstein en 1990, puis par Etter et Bernstein en 1991 et enfin par Bernstein et ses collaborateurs en 1995 [25, 26, 27,28,29].

[23]-Desiraju, G.R. and Steiner, T. (1999). The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press. P. 13.

[24]- Desiraju, G.R. (2002). Hydrogen Bridges in crystal Engineering : Interactions without Borders. Acc. Chem. Res.35. 565-573.

[25]-Etter, M. C. (1990). Decoding hydrogen-bond patterns. Chem. Res.23, 120-126.

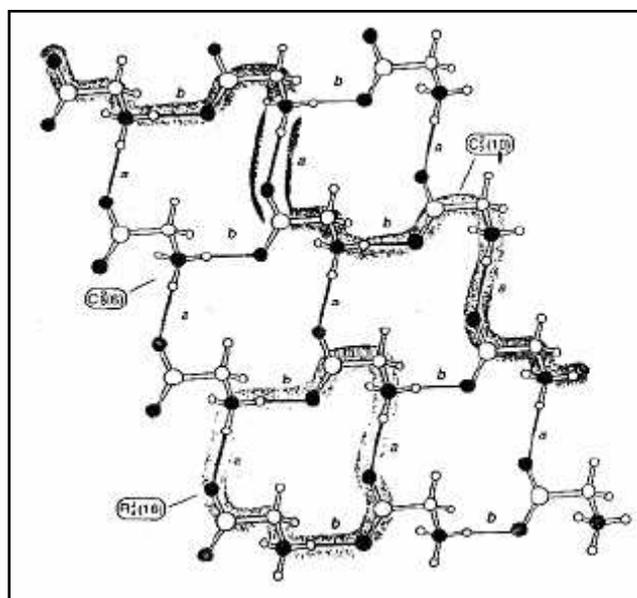
[26]- Etter, M. C., MacDonald, J. C. And Bernstein, J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen bond patterns in organic crystals. Acta Cryst. B46, 256-262.

- [27]- Etter, M. C. (1991). Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *J. Phys. Chem.*95, 4601-4610.  
 [28]-Bernstein, J. (1991). Polymorphism of L-glutamic acid. Decoding the  $\alpha$ - $\beta$  phase relationships using graph-set analysis. *Acta Cryst.* B47, 1004-1010.  
 [29]-Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. and Chang, N.-L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*34, 1555-1573.

La théorie des graphes (théorie de Bernsein) permet de décrire les réseaux de liaisons hydrogène présentes dans le cristal en utilisant des lettres et des chiffres<sup>[30]</sup>.  $G_d^a(n)$  La nomenclature et les principes de cette méthode sont :

- tous les modèles de liaison hydrogène sont désignés par : C pour les chaînes, R pour les cycles, D pour les complexes ou modèles finies et S pour les liaisons hydrogène intramoléculeaires.
- Le nombre de donneurs et accepteurs de liaison hydrogène sont notés respectivement (d) et (a).
- Le nombre d'atome noté (n) est appelé le degré du modèle.

Pour éviter les ambiguïtés dues à l'application de cette approche simple sur les modèles de liaison hydrogène, des niveaux plus hauts doivent être obtenus en combinant les différentes liaisons. Ces niveaux sont définis par des symboles :  $N_n(a,b,c,...)$  où n est le niveau et a, b, c, dénotent les différents types des liaisons hydrogène<sup>[31]</sup>. [Figure (I.7)]



**Figure (I.7) : Graphe montrant le niveau binaire de la  $\alpha$ -glycine<sup>[32]</sup>.**

[30]- Bernstein, J., and Davis, R. E.(1999). Graphe set Analysis of Hydrogen-Bond Motifs. In: Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies. (Eds. J.A.K. Howard et al.). Kluwer Academic Publishers: Netherlands.pp.275-290.

[31]- Bernstein, J., Etter, M. C. and Leiserowitz, L.(1994). The role of the hydrogen Bonding in Molecular Assemblies. In: Structure Correlation.(Eds. H.-B. Burgi and J.D. Dunitz). Volume 2. VCH : Weinheim.pp.431-507.

[32]-Davis, R. E. and Bernstein, J.(1998). Graph Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in Molecular Crystals. American Crystallographic Association. 33,7-19.

#### **IV- Techniques Expérimentales dans l'Étude des liaisons hydrogènes :**

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin, en association ou non avec d'autres molécules. En effet, la localisation des positions atomiques constituant un édifice moléculaire cristallin permet, d'une part, de décrire la géométrie d'une conformation stable du système en termes de longueur de liaison, d'angle de valence et d'angle de torsion.

D'autre part, l'examen des forces intermoléculaires (interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interaction  $\pi$ , contacts de van der waals...) assurant la cohésion cristalline fournit des interactions sur les liaisons faibles susceptibles d'être mises en jeu lors des différentes interactions intermoléculaires <sup>[33, 34]</sup>.

---

[33]-Kheiker, D. M. (1994). Experimental Technique of X-Ray Structure Analysis of Single Crystals. In: Fundamentals of Crystals. 2 e edition.(Ed. B. K. Vainshtein). Springer-Verlaa. p.278-283.

[34]-Monaco, H. L. and Artioli, G. (2002). Experimental methods in X-ray and neutron crystallography. In: Fundamentals of Crystallography. 2 e edition (Ed. C. Giacovazzo). Oxford University Press.pp.344-347.

## **Chapitre 2**

# **Synthèse et caractérisation des nouveaux composés hybrides**

**1) Cytosinium hydrogenophosphate  
(CYTDIHYTE)**

# 1) Cytosinium hydrogenophosphite [CYTDIHYTE]

## 1- Introduction

La cytosine est une base azotée de la famille des pyrimidines, entrant, entre autre, dans la structure de la Cytidine 5'-triphosphate (CTP), la Cytidine 5'-diphosphate(CDP), la Cytidine 5'-monophosphate (CMP) et des acides nucléiques. La synthèse par voie humide des composés hybrides à base de cytosine et de l'acide phosphoreux donne un nouveau composé hybride qui est le cytosinium dihydrogenophosphite. Une recherche bibliographique a mis en évidence quelques composés, à base de cytosinium qui sont: le cytosinium bisulfate<sup>[35]</sup>, le di(1-methylcytosinium) tetrachlorocobaltate (II) <sup>[36]</sup>, 2-(2-Pyridyl)pyridinium triiodide<sup>[37]</sup>, le bis(cytosinium) tetrachlorodimethylstannate(IV)<sup>[38]</sup>, le bis(1-methylcytosinium) tetrachlorocuprate(II) <sup>[39]</sup>, le 5-fluorocytosinium salicylate <sup>[40]</sup>, le cytosinium hydrochloride <sup>[41]</sup>, le cytosinium nitrate <sup>[42]</sup>, le bis(5-bromocytosinium) tetrachloropalladate(II) <sup>[43]</sup>, le tri dicytosinium tetrachlorozincate <sup>[44]</sup>, le bis(1-methylcytosinium) tetrachlorocuprate <sup>[45]</sup>, le cytosinium hemitetrachlorozincatecytosine <sup>[46]</sup> et le cytosinium dihydrogenmonophosphate <sup>[47]</sup>.

Le Cytosinium dihydrogenophosphite cristallise dans le groupe d'espace P1 du système triclinique, avec des paramètres de maille :  $a = 4.5625(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.4739(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.5933(6) \text{ \AA}$  et  $\alpha = 92.934(4)^\circ$ ,  $\beta = 91.236(4)^\circ$ ,  $\gamma = 98.627(5)^\circ$ .

---

[35]- M.A. Bensegueni, A. Cherouana, L.Benjeddou, C. Lecomte, S.Dahaoui; *Acta Cryst.* (2009). C65, o607-o611

[36]- Hillgeris, E. C. & Lippert, B. (1994). *Acta Cryst.* C50, 670-671.

[37]- Fialho De Assis, E., Howie, A. & Wadell, L. (1996). *Acta Cryst.* C52, 955-957.

[38]- Casellato, U., Ettorre, R. & Graziani, R., (1993). *Acta Cryst.* C49, 956-957.

[39]- Valle, G., Ettorre, R. & Peruzzo, V. (1995). *Acta Cryst.* C51, 2273-2275.

[40]- Parabakaran, P., Murugesan, S., Muthiah, P. T., Bocelli, G ; & Righi, L. (2001) ; *Acta Cryst.* E57, o933-o936.

[41]- Neil. S. M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1079-1082.

[42]- Cherouana, A., Benali-Cherif, N & Bendjeddou, L. (2003). *Acta Cryst.* (2003). E59, o180-o182.

[43]- Casellato, U., Ettorre, R. & Graziani, R., (1993). *Acta Cryst.* C49, 956-957.

[44]- Bourne, P. E. & Taylor, M. R. (1983). *Acta Cryst.* C39, 430-432.

[45]- Ogawa, K., Nishitani, K., Fujiwara, T., Shirotake, S. & Tomita, K.-L. (1979). *Acta Cryst.* B35, 965-967

[46]- Fujinami, F., Ogawa, K., Arakawa, Y., Shirotake, S., Fujii, S. & Tomita, K.-I. (1979). *Acta Cryst.* B35, 968-970.

[47]- Bagieu-Beucher, M. (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-240.

## 2-Partie expérimentale :

A une quantité de cytosine préalablement dissoute dans de l'eau distillée est rajoutée l'acide phosphoreux (1M) avec une stoechiométrie 1/1, l'évaporation lente à température ambiante conduit, quelques jours après, à des cristaux cubique jaunes.

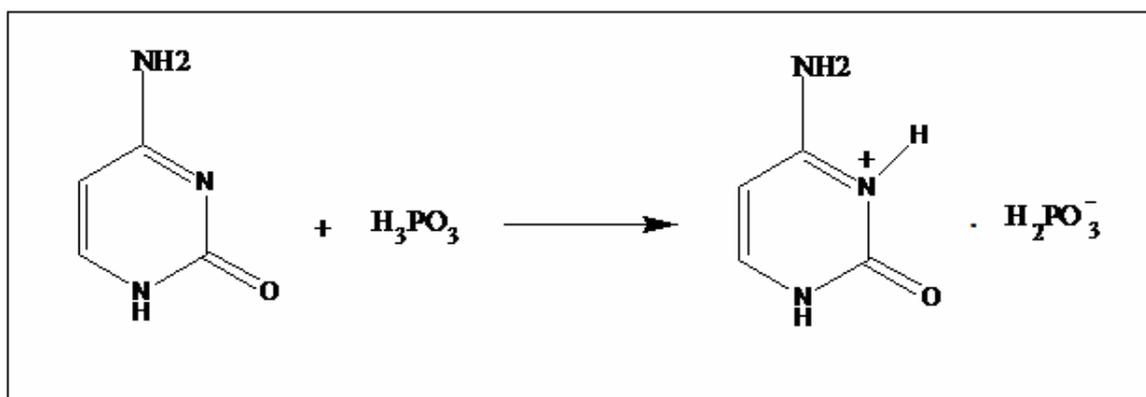


Schéma (1.1) : Synthèse du [CYTDIHYTE]

### 2-a) Protonation du cation organique :

L'utilisation de l'acide phosphoreux fort laisse prévoir une libération de protons ce qui induit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur les sites susceptible d'accepter un proton à savoir l'atome d'azote -N<sub>1</sub> ou -N<sub>8</sub>.

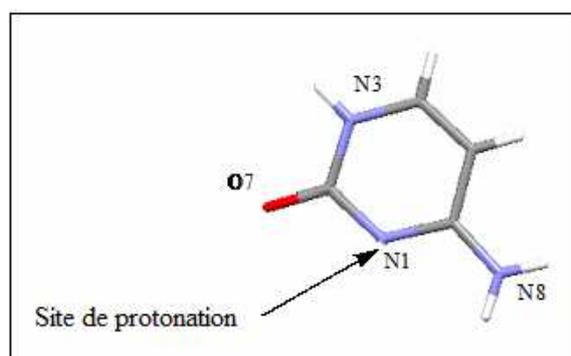


Figure (1.1) : Site de protonation de la cytosine

La recherche bibliographique sur des composés hybrides ayant comme matrice organique la cytosine, a révélé que cette dernière est toujours monoprotinée au niveau de l'atome N(1). Une étude comparative des distances et angles de liaison du composé étudié avec la structure du

cytosinium nitrate, et cytosinium perchlorate a été établie, on remarque que le cation cytosinium présente des distances et angles de liaisons comparables [Tableau (1.1)].

**Tableau (1.1) : Comparaison des distances (Å) et angles (°) de liaisons du cation organique cytosinium : Présent travail, cytosinium nitrate, et cytosinium perchlorate**

Distance (Å)	Cytosinium dihydrogenophosphate : (présent travail)	Cytosinium perchlorate	Cytosinium nitrate
O7-C2	1.220(3)	1.212(3)	1.2084(18)
N3-C4	1.354(3)	1.361(3)	1.3510(19)
N3-C2	1.389(3)	1.377(3)	1.3799(19)
N1-C6	1.358(4)	1.356(3)	1.355(2)
N1-C2	1.362(4)	1.358(3)	1.3670(18)
N8-C4	1.321(3)	1.304(3)	1.310(2)
C4-C5	1.414(4)	1.421(3)	1.415(2)
C6-C5	1.349(4)	1.343(3)	1.339(2)
Angle (°)			
C4-N3-C2	123.8(2)	125.26(19)	125.29(12)
C2-N1-C6	122.8(2)	123.3(2)	122.86(13)
N8-C4-N3	119.0(2)	119.7(2)	118.85(13)
N8-C4-C5	119.0(2)	123.2(2)	123.60(14)
N3-C4-C5	122.7(3)	117.1(2)	117.55(13)
C6-C5-C4	118.4(2)	118.3(2)	118.11(14)
O7-C2-N1	123.7(2)	124.3(2)	123.60(13)
O7-C2-N3	121.1(2)	121.2(2)	122.19(13)
N1-C2-N3	121.1(2)	114.50(18)	114.21(12)
C5-C6-N1	115.2(2)	121.6(2)	121.97(14)
	121.5(2)		

### 3- Etude cristallographique:

#### 3-1- Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $0.7-27.9^\circ$  sur un monocristal de dimensions  $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ . La détermination initiale de la maille a été faite sur les dix premières images, sur les 1500 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h : -6 \rightarrow 5, k : -8 \rightarrow 8, l : -8 \rightarrow 8$ ) et 1430 avec  $I > 2 \sigma(I)$  sont utilisées pour la résolution structurale. Les données cristallographiques sont présentées dans le **tableau (1.2)**.

#### 3-2- Résolution et affinement de la structure :

L'ensemble des données de diffraction de CYTDIHYTE ont été traitées à l'aide du programme WinGX dans le groupe d'espace P1 du système triclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le **Tableau (1.3)**.

Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 3.2\%$  et pondéré  $R_w = 8.4\%$  avec une estimée de la variance de 1.13.

**Tableau 1.2 :** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

**Données cristallographiques:**

*Crystal data*

$C_4H_6N_3O^+ \cdot H_2PO_3^-$	$Z = 1$
$Mr = 193.10$	$F000 = 100$
Triclinic, $P1$	$D_x = 1.668 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 4.5625 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation
$b = 6.4739 (4) \text{ \AA}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 6.5933 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 0.7\text{--}27.9^\circ$
$\alpha = 92.934 (4)^\circ$	$\mu = 0.34 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 91.236 (4)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$\gamma = 98.627 (5)^\circ$	Cubique, jaunâtre
$V = 192.21 (2) \text{ \AA}^3$	$0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$

**Condition d'enregistrement:**

Radiation source: fine-focus sealed tube

Monochromator: graphite  $\theta_{\max} = 28.0^\circ$

$T = 293 \text{ K}$   $\theta_{\min} = 3.2^\circ$

Absorption correction: none  $h = -6 \rightarrow 5$

1500 measured reflections  $k = -8 \rightarrow 8$

1500 independent reflections  $l = -8 \rightarrow 8$

1430 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

**Affinement:**

Raffinement on  $F^2$   $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$R = 0.035$   $\Delta\rho_{\max} = 0.25 \text{ e \AA}^{-3}$

$wR = 0.084$   $\Delta\rho_{\min} = -0.33 \text{ e \AA}^{-3}$

$S = 1.13$

### 3.3- Description de la structure :

La détermination structurale du composé CYTDIHYTE a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation organique  $(C_4H_6N_3O)^+$  protoné, et d'un anion minéral  $(H_2PO_3)^-$ . La jonction entre les cations et les anions est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O [figure (1.2)].

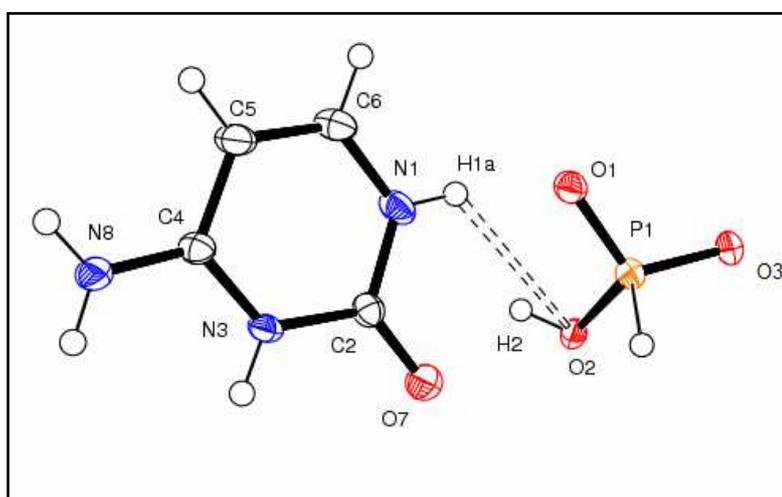
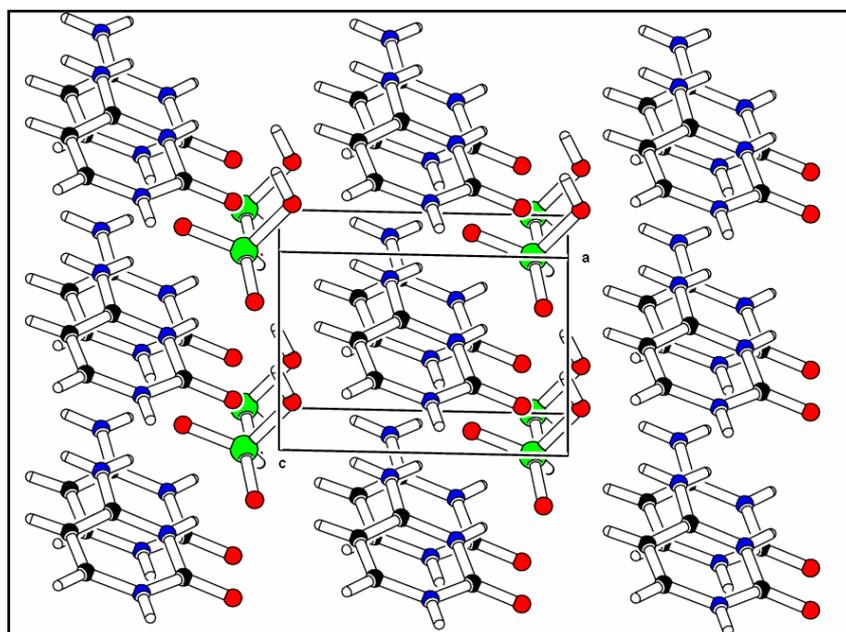


Figure (1.2) : Ortep de l'unité asymétrique de CYTDIHYTE

La figure (1.3) montre que la structure étudiée est formée par une alternance des couches anioniques et de couches cationiques. . Des liaisons hydrogènes reliant ces entités assurent le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel.



### Figure (1.3) : Vue en perspective de la structure CYTDIHYTE

#### 3.3- a) La partie anionique :

L'atome de phosphore possède un environnement pseudo tétraédrique formé par deux atomes d'oxygène terminaux O2 et O3, un groupement hydroxyle H<sub>1A</sub>—O<sub>1</sub> et l'atome hydrogène H<sub>9</sub>. La longueur de la liaison P<sub>1</sub>—O(T) sont de **1.498(2)** Å et **1.5114(18)** Å pour les oxygènes terminaux O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> respectivement. En revanche, pour l'oxygène O<sub>1</sub> du groupement hydroxyle H<sub>1A</sub>—O<sub>1</sub>, la valeur observée est plus longue, (**1.5655(18)** Å). La valeur maximale de l'angle de liaisons O—P<sub>1</sub>—O dans le tétraèdre est observée pour les oxygènes terminaux (O<sub>2</sub>—P<sub>1</sub>—O<sub>3</sub> : 114.99 (10) °) ; et la valeur moyenne des angles de liaisons <HO—P—O>, est de 110,50(10) °.

Les distances et les angles de liaisons dans le groupement H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>. [Tableau (1.3)] sont identiques à ceux déjà rencontrés dans d'autres hydrogènephosphite connus [48,49].

Tableau (1.3): Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

P1	O1	O2	O3	H9
O1	<b>1.5655(18)</b>	2.549	2.536	2.335
O2	112.60(10)	<b>1.498(2)</b>	2.595	2.194
O3	108.41(11)	114.99(10)	<b>1.5114(18)</b>	<b>2.320</b>
H9	99.9(14)	110.0(14)	109.9(13)	<b>1.301(16)</b>

Les tétraèdres de phosphate sont reliés le long de la direction **a**, pour générer des chaînes anioniques infinies, de formule [(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>n-</sup>, via des liaisons hydrogène de type O—H...O. Les entités anioniques se déploient en files parallèlement à la direction **a** en formant ainsi des couches anioniques Figure (1.4) ; les anions des phosphites sont regroupés par paires [figure (1.5)].

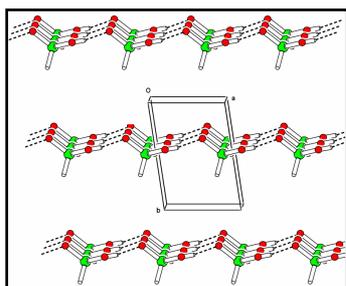


Figure (1.4): Projection sur le plan (ab) des paires d'anions formant les plans anioniques.

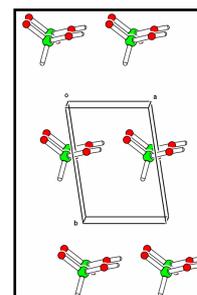


Figure (1.5): Regroupement des anions par paires suivant le plan (ab).

- [48]- Lee, G. C. Y. & Prestegard, J. H. & Chan, S., (1972). I. J. Am. Chem. SOC. 94, 951.  
 [49]- Topal, M. D. & Fresco, (1976). J. R. Nature. 260, 285.

### 3.3- b) La partie cationique :

La cytosine (Keto tautomère du 4-amino, 2-hydroxy pyrimidine) est une molécule plane Présentant un système cyclique conjugué.

L'angle dièdre observé entre le groupement amine et la pyrimidine du cation organique cytosinium est de  $-179.76^\circ$  (2) (ou 0.25), ce qui montre que l'entité cationique est quasiment plane.

Les entités cationiques sont regroupées par paires selon la direction (ox) ; inclinées de  $45^\circ$  du plan (bc) .

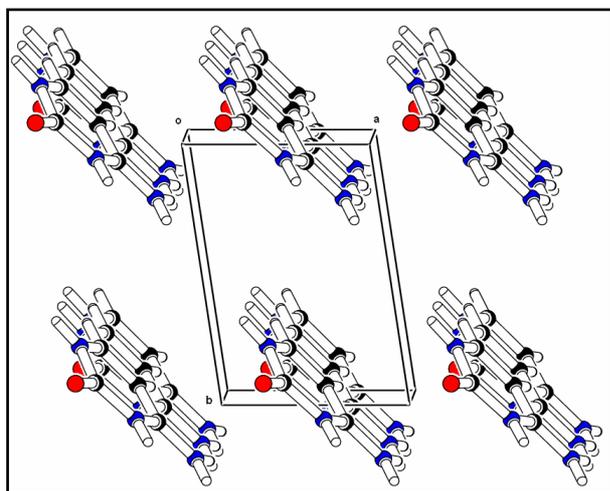


Figure (1.6): Projection sur le plan (ab) des paires des cations formant les plans canioniques.

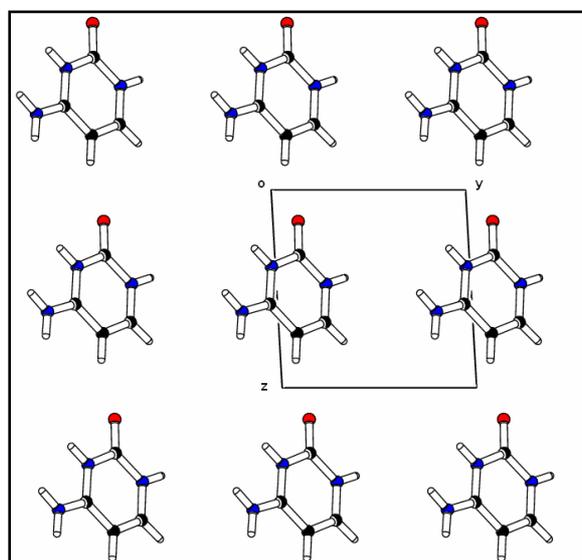


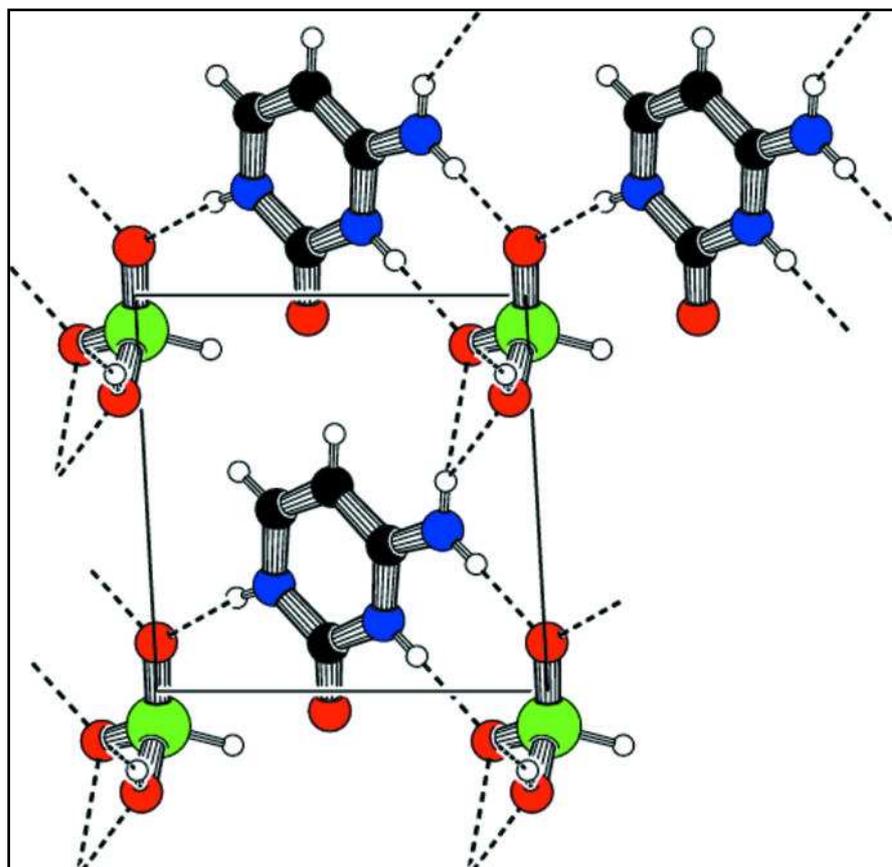
Figure (1.7): Projection sur le plan (bc) des cations cytosinium.

### 3.4- Les liaisons hydrogènes:

La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène qui relie les groupements phosphites et les cations cytosinium [figure (1.8)].

Le composé CYTDIHYTE présente trois types de liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de la structure. De fortes interactions par pont hydrogène ( $O_2 \dots O_3 = 2.542$  (3) Å) sont observées entre les groupements  $H_2PO_3^-$  et forment ainsi des dimères de formule  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$  ;  $NH_2$  forme avec les anions phosphites des faibles liaisons hydrogène type (N...O) . En effet la

cohésion de la structure est assurée par une forte liaison hydrogène qui relie l'atome d'azote N1 de la partie cationique et l'atome d'oxygène (O<sub>2</sub>) de la partie anionique (N<sub>1</sub>...O<sub>2</sub> = **2.713 (3) Å**).



**Figure (1.8) : Le réseau de liaisons hydrogène dans le composé CYTDIHYTE selon une Projection de la structure selon l'axe (ox)**

Les liaisons hydrogène caractéristiques de ce composé sont reportées dans le **tableau (1.4)**.

le

**Tableau (1.4) : Liaisons hydrogène dans le composé**

D-D...A	D-H(A°)	H...A	D...A(A°)	D-H...A(°)
N1—H1...O2i	0.86	1.86	<b>2.713 (3)</b>	170
O1—H1A...O3ii	0.82	1.75	<b>2.542 (3)</b>	163
N3—H3...O3iii	0.86	1.94	2.797 (3)	157
N8—H7...O2iii	0.86	1.89	2.750 (3)	178
N8—H8...O1ii	0.86	2.29	3.034 (3)	145
N8—H8...O3ii	0.96	2.44	3.153 (3)	141

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

### **3.4- Conclusion :**

Après avoir synthétisé un nouveau composé hybride formé d'une entité organique le cytosinium et une entité minérale à savoir le dihydrogenmonophosphate, on a réalisé une étude structurale détaillée afin d'étudier la conformation et les différentes interactions intra et intermoléculaires.

La structure de ce composé est formée par une alternance de cations et d'anions, donnant naissance ainsi à des couches cationiques et anioniques.

La cohésion dans l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes fortes, modérées et faible, de type N-H...O.

**2) Créatininium perchlorate :**  
**(CREAPER)**

## 2) Créatininium perchlorate : [CREAPER]

### 1- Introduction :

La créatine est une substance qui provient de la dégradation de la créatinine. Cette dernière est un constituant de nombreux tissus ; et essentiellement les muscles squelettiques, elle joue le rôle de stocke d'énergie produite par la dégradation des glucides ; une partie de phosphocréatine est perdue régulièrement par transformation lente et spontanée en créatinine ; donc la créatinine est un métabolite des protéines musculaires d'importance majeure pour la production énergétique dans les muscles <sup>[50,51]</sup>, cet métabolite est essentiellement éliminé dans l'urine ; et sa valeur est un bon reflet du niveau fonctionnel rénal ; si sa concentration augmente dans le sang l'élimination rénale est perturbée et on parle alors d'insuffisance rénale.

La créatinine est largement étudiée en médecine et en biologie, cependant une recherche bibliographique sur des structures de composés comportant cette molécule a mis en évidence quelque composés récemment étudiés qui sont : *Hydroxonium creatinium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3 O^2, N, O^6$ )cobaltate(II) trihydrate* <sup>[52]</sup>, *Hydroxonium creatinium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3 O^2, N, O^6$ )nickelate(II) trihydrate* <sup>[53]</sup>, *Bis(creatininium) tetrachloridocadmate(II)* <sup>[54]</sup>, *Creatininium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)chromate(III) pyridine-2,6-dicarboxylic acid hexahydrate* <sup>[55]</sup>, *Chain and ring motifs in bis(creatininium) sulfate* <sup>[56]</sup>, *Creatininium hydrogen oxalate monohydrate* <sup>[57]</sup>, *Bis(creatininium) 2,5-dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylate* <sup>[58]</sup>, *Creatininium benzoate* <sup>[59]</sup>, *Creatininium dihydrogenarsenate* <sup>[60]</sup>, *Hydrogen bonding in creatinium nitrate* <sup>[61]</sup>, *Creatininium dipicolinate monohydrate* <sup>[62]</sup>.

---

[50]- S.A.Bahadur, R.K. Rajaram, M. Nethaji, S.Z. Netarajan ; *Kristallogr.* 93.(1993). 208 .

[51]-B. Sridhar, N. Srinivasan and R. K. rajaram. *Acta Cryst.* (2001). E57, o1004-o1006.

[52]- S.A.Bahadur,R.S.Kann; B.Sridhar. *Acta Cryst.* (2007). E63, o2387-o2389.

[53]-A.Attar Gharamelki, H.Aghabazorg, Z.Derikvand, M.Yousfi; *Acta Cryst.* (2009). E65, m826-m827.

[54]- S. Boufas , T.N.Mouas, P.Bénard-Rocherullé; *Acta Cryst.* (2009). E65, m930-m931.

[55]-H.Aghaborzarg ; Z.Derikvand, M.M.Olmstead,J. Attar Gharamalki; *Acta Cryst* (2009). E65, m826-m827.

[56]- S.A.Bahadur , M. Rajalakshmi, S. Athimoolam, R.S. Kannan, V. Ramakrishnan; *Acta Cryst.* (2007). E63, o4195.

[57]- S.A.Bahadur,R. S. Kannan, B. Sridhar; *Acta Cryst.* (2007). E63, o2387-o2389.

[58]- M. Tabatabaee,M. Ghassemzadeh, P. Jafari, H.R. khavasi ;*Acta Cryst.* (2007). E63, o1001-o1002.

[59]- S.A.Bahadur,S. Sivapragasam, R.S.Kennan, B. Sridhar; *Acta Cryst.* (2007). E63, o1714-o1716.

[60]-H. S. Wilkinson, W.T.A.Harison ; *Acta Cryst.* (2005). E61, m1228-m1230.

[61]-F. Berrah, H. Lamraoui, N. Benalicherif ; *Acta Cryst.* (2005). E61, o210-o212.

[62]-A. Moghimi, M.A. Sharif, H.Aghabozorg; *Acta Cryst.* (2004). E60, o1790-o1792.

## 2- Partie expérimentale

### 2-a-Synthèse

Les cristaux du complexe **Créatininium perchlorate**  $[(C_4H_8N_3O)^+, (ClO_4)^-]$  ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse 1:1 de la créatinine ( $C_4H_7N_3O$ ) et d'acide perchlorique ( $HClO_4$ ) à température ambiante, deux semaines plus tard des cristaux transparents sont formés.

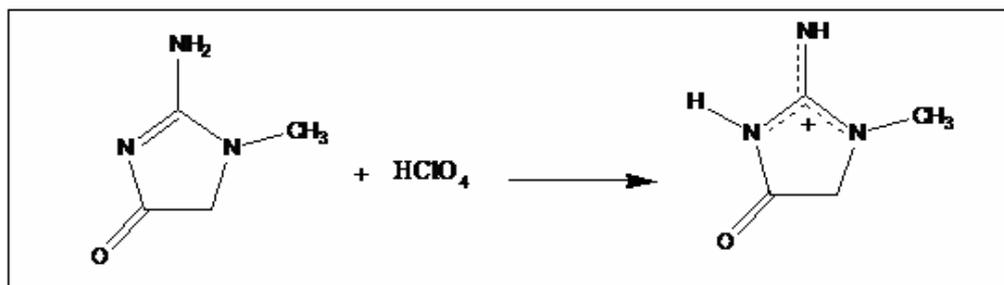


Schéma (2.1) : Synthèse du [CREAPER]

### 2-b-Protonation de la matrice organique

Bien que possédant quatre sites susceptibles d'être protoné, la créatinine ne peut ; en réalité, accepter de proton que sur l'atome d'azote du groupement imine. Cela a été démontré par une étude réalisée par Kotsyubysky et al. [63] ; dans laquelle un calcul par la méthode DFT des énergies de stabilité des différentes formes tautomériques du cation créatininium a montré que la protonation est plus probable sur le site  $N_1$  dont l'énergie de stabilité est la plus basse.

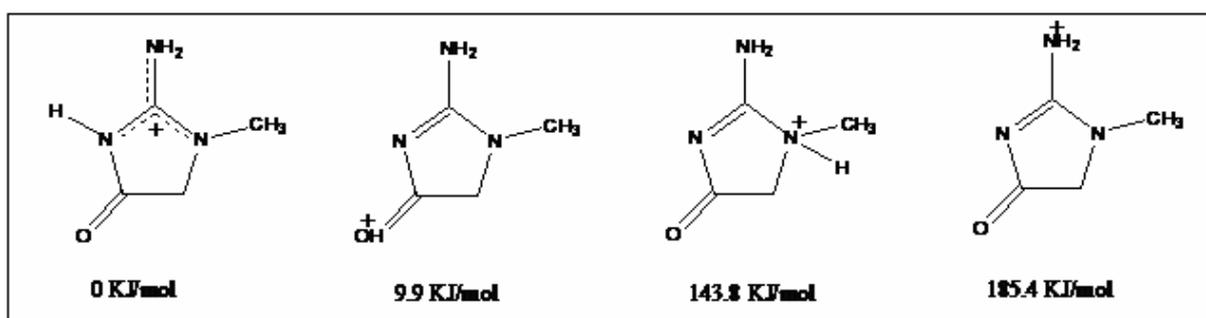
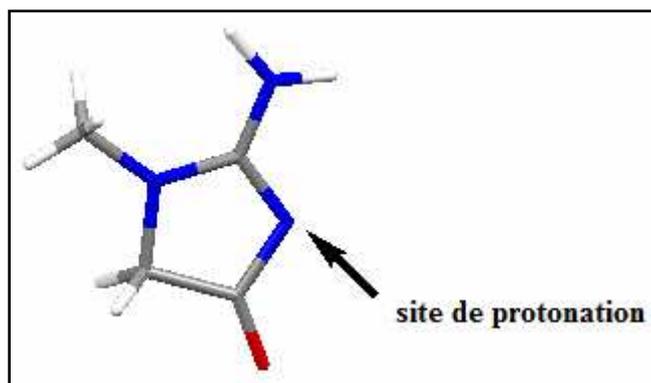


Figure (2.1)

Les énergies de stabilité des formes tautomérique pour le cation créatininium

Ainsi une étude RMN  $H^1$ ,  $C^{13}$  et  $N^{14}$  d'une solution acide de la créatinine a montré aussi que la protonation s'effectue sur le site  $N_1$ .

[63]- Kotsyubynskyy, D., Molchanov, S. & Gryff-Keller, A. (2004). Pol. J. Chem. 78, 239–248.



**Figure (2.2) : Site de protonation de la créatinine**

De plus une étude comparative des distances et angles des liaisons de notre composé avec les structures du créatininium nitrate prouve la présence des valeurs comparables.

**Tableau (2.1) : Comparaison des distances (Å) et angles (°)**

Distances	Créatininium perchlorate (Présent travail)	Créatininium nitrate
O5-C5	1.2054(15)	1.197(5)
N1-C2	1.3618(16)	1.361(4)
N1-C5	1.3760(17)	1.389(5)
N2-C2	1.3109(16)	1.305(4)
N3-C2	1.3144(16)	1.312(4)
N3-C3	1.4492(17)	1.455 (5)
N3-C4	1.426(16)	1.460(4)
C4-C5	1.5104(19)	1.497(6)
Angle (°)		
C2-N1-C5	109.94(10)	111.4(3)
C2-N3-C3	126.03(11)	126.5(3)
C2-N3-C4	123.73(11)	123.3(3)
N2-C2-N3	126.82(12)	126.6(4)
N2-C2-N1	122.14(12)	123.1(3)
N3-C2-N1	111.03(11)	110.3(3)
N3-C4-C5	102.76(10)	103.6(3)
O5-C5-N1	125.50(13)	126.0(4)
O5-C5-C4	128.89(13)	129.3(3)
N1-C5-C4	105.61(11)	104..6(3)

### **3- Etude cristallographique**

#### **3.1-Enregistrement des intensités**

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.1 x 0.1x 0.1mm<sup>3</sup>) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K $\alpha$  de Mo. ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Les mesures ont été effectuées dans un domaine en  $\theta$  allant de 2.0 à 26.0°

Les données cristallographiques sont présentées dans le **Tableau (2.2)**.

#### **3.2- Résolution et affinement de la structure :**

La structure de **CREAPER** a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX où nous avons utilisés le programme Sir 2004 pour déterminer le modèle structural, ainsi les positions des atomes de C, N, O et Cl ont été trouvées en premier. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de cartes Fourier différence, lors de l'affinement de la structure en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes non hydrogène par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL.97. Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenus les facteurs de reliabilité R = 8.43% et R<sub>w</sub> = 11.02% avec une estimée de la variance de 1.06.

## Tableau 2.2. Données Cristallographiques

### Données Cristallographiques

$(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O})^+$ ,  $(\text{ClO}_4)^-$

Mr = 213.58

Monoclinique

$P2_1/n$

$a = 5.8023 (3) \text{ \AA}$

$b = 20.7782 (13) \text{ \AA}$

$c = 7.3250 (4) \text{ \AA}$

$\beta = 107.947 (4)^\circ$

$V = 840.14 (8) \text{ \AA}^3$

Z = 4

$D_x = 1.689 \text{ mg m}^{-3}$

radiation  $K\alpha$  du Mo  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Maille à partir de 4863 réflexions

$\mu = 0.45 \text{ mm}^{-1}$

T = 293 K

prismatique, incolore

0.1 x 0.1 x 0.1 mm

### Condition d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD

□ scans

4080 réflexions mesurées

1587 réflexions indépendantes

1209 réflexions  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.126$

$\theta = 2.0\text{-}26.0^\circ$

$h = -7 \rightarrow 6$

$k = -23 \rightarrow 25$

$l = -9 \rightarrow 9$

### Affinement:

Affinement en  $F^2$

R=0.075

$\omega R = 0.230$

S = 1.05

119 paramètres

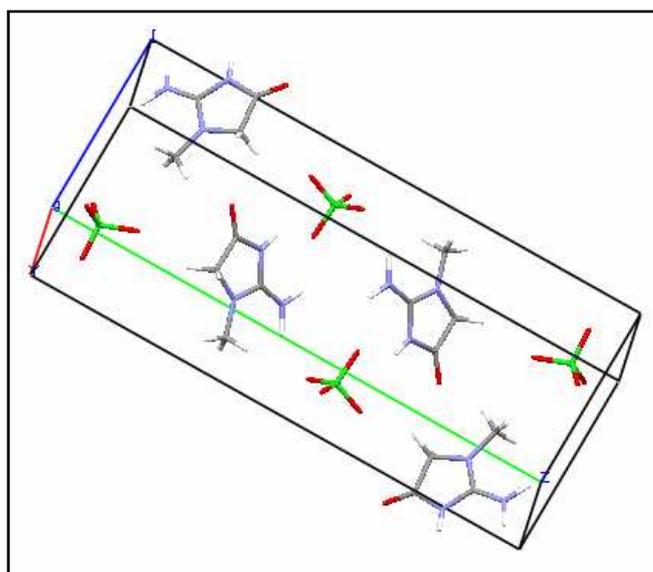
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.020$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.39 \text{ e\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.41 \text{ e\AA}^{-3}$

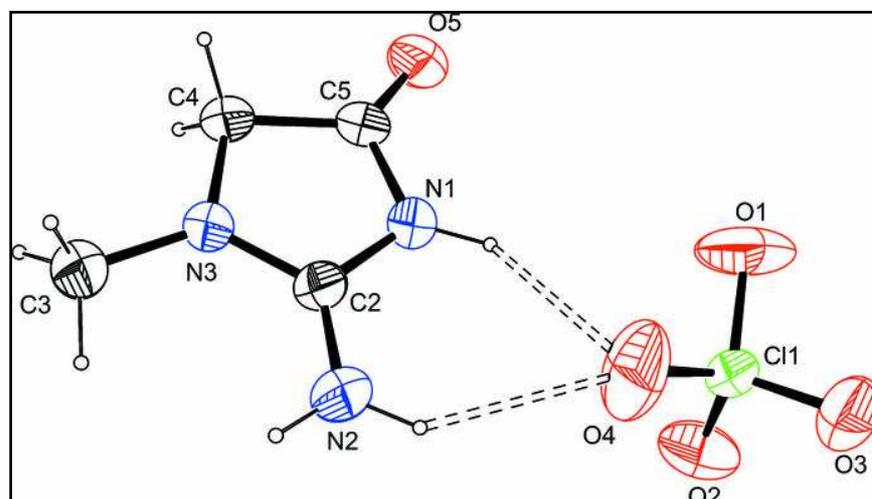
### 3.3-Description de la structure :

La maille élémentaire du composé créatinium perchlorate  $[(C_4H_8N_3O)^+, (ClO_4)^-]$  contient quatre unités asymétriques dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle riche en liaisons hydrogène.



**Figure (2.3) : Maille élémentaire du composé créatinium perchlorate**

La structure étudiée est formée par une entité cationique monoprotonée, qui est la créatininium  $(C_4H_8N_3O)^+$  et une entité anionique, qui est l'ion perchlorate  $(ClO_4)^-$ , la jonction entre les cations et les anions est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O.



## Figure (2.4) : Ortep de l'unité asymétrique de [CREAPER]

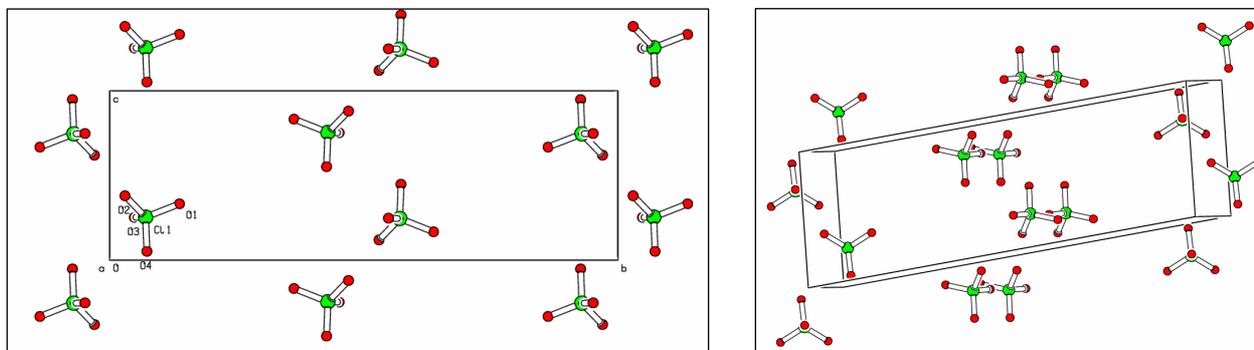
### 3.3- a) La partie anionique :

L'atome de chlore Cl se trouve en position générale et forme avec les atomes d'oxygènes un tétraèdre régulier, avec des distances Cl-O et angles de liaisons O-Cl-O comparables avec ceux relevés de la littérature<sup>[26,27,28]</sup>. Et qui ont respectivement une moyenne de 1.4017(3) Å et 109.47(3) °. [Tableau (2.3)].

Tableau 2.3. Distances P-O (Å) et Angles de liaisons O-P-O (°)

Cl1	O1	O2	O3	O4
O1	<b>1.409(3)</b>	2.307(50)	2.285(58)	2.272(76)
O2	109.2(2)	<b>1.409(3)</b>	2.3131(53)	2.322(63)
O3	109.5(3)	110.7(3)	<b>1.393(3)</b>	2.277(80)
O4	106.8(3)	111.8(3)	108.8(3)	<b>1.396(4)</b>

La projection des perchlorates dans le plan (bc) montre leur distribution en zig-zag suivant l'axe a. L'entité anionique se déploie en files le long de l'axe b à 1/3 et 2/3 pour former des doubles chaînes ainsi que des couches anioniques. On remarque aussi que ces anions minéraux se regroupent par paires [figure (2.5 :a, b)].



Fig(2.5) :a- Projection de l'entité anionique  
Suivant le plan (bc)

b- Regroupement des ions perchlorates  
par paire

### 3.3- b) La partie cationique :

La créatinine est une molécule plane cyclique ; l'angle dièdre observé entre deux plans est de 3.04 °, ce qui montre que l'entité cationique est quasiment plane.

### 3.4- Les liaisons hydrogène :

Les projections de la structure suivant les trois directions principales [figures (2.6), (2.7), (2.8)] ; montrent la complexité du réseau de liaison hydrogène qui assure la cohésion de cette structure.

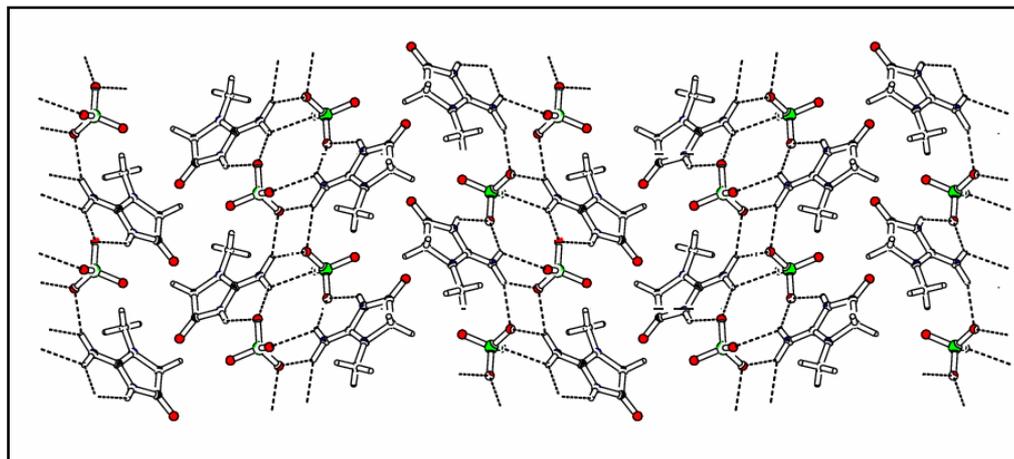


Figure (2.6) : Projection de la structure du composé créatinium perchlorate suivant l'axe (a)

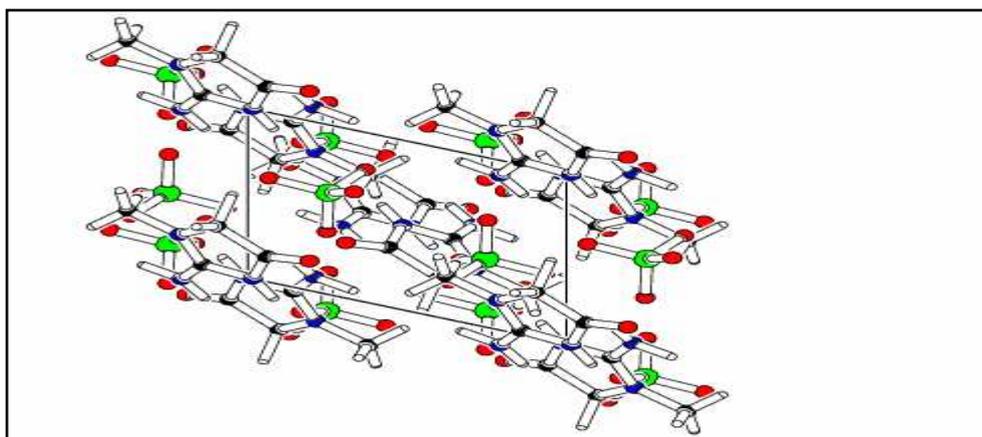
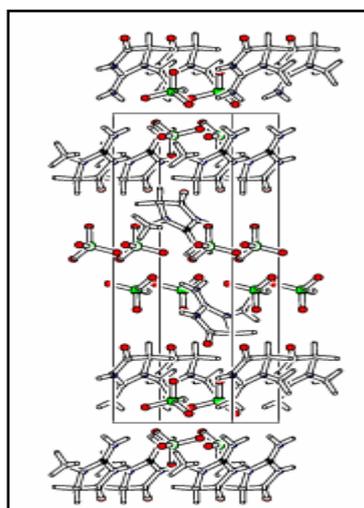
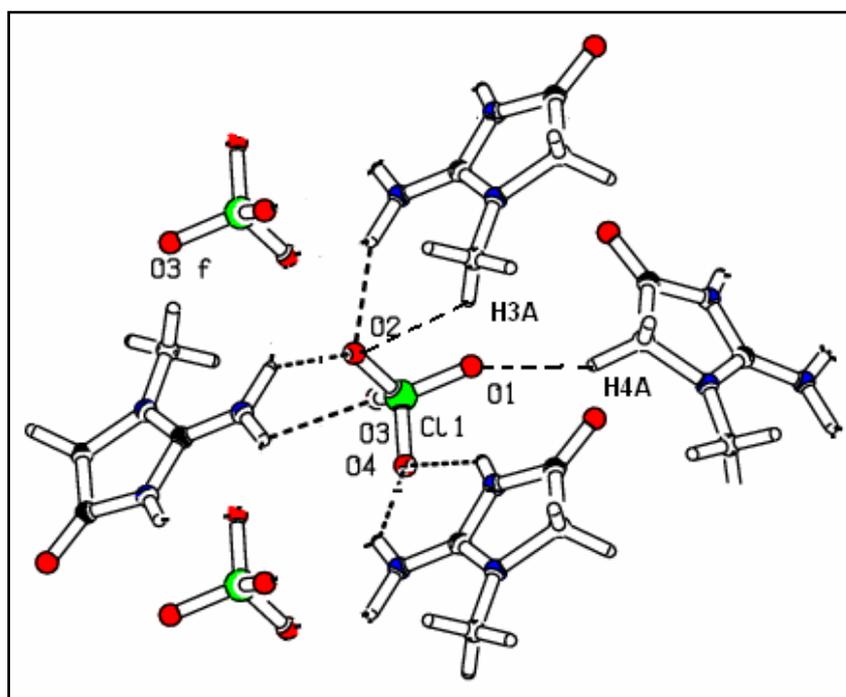


Figure (2.7) : Projection de la structure du composé créatinium perchlorate suivant l'axe (b)



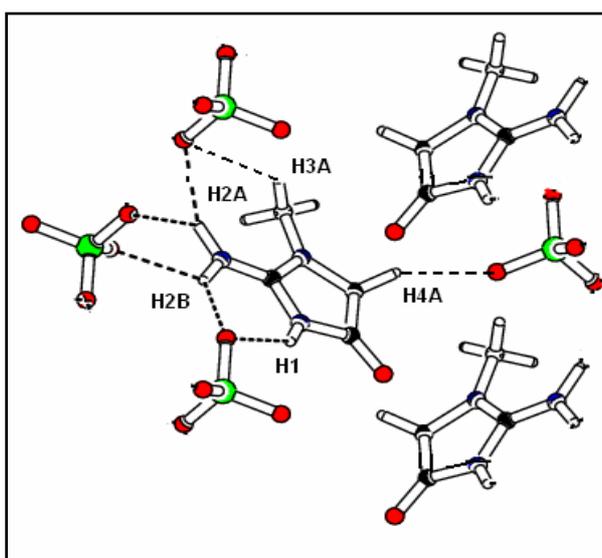
**Figure (2.8) : Projection de la structure du composé créatinium perchlorate suivant l'axe (c)**

L'ion perchlorate est entouré de quatre entités cytosinium et deux autres ions perchlorate, suite à l'existence de sept interactions intermoléculaires de type N-H...O et C-H...O. On remarque que l'atome O(2) est engagé dans deux liaisons hydrogène type N-H...O et une liaison type C-H...O, l'atome O(4) participe avec deux liaisons hydrogène type N-H...O, alors que les atomes O(3) et O(1) participent à une seule interaction type N-H...O ; C-H...O successivement. La plus forte liaison hydrogène est observée entre N(1) H(1) et l'atome d'oxygène O(4) [Figure (2.9)].



**Figure (2.9): Les différentes interactions intermoléculaires avec l'anion perchlorate ClO<sub>4</sub>**

Alors que l'entité cationique du composé étudié est entouré de quatre ions perchlorate et deux ions cytosinium ; sept interactions N-H...O et C-H...O, interaction cation-



suite à l'existence de interactions intermoléculaires de type on n'observe aucune interaction cation-

**Figure (2.10): Les différentes interactions intermoléculaires avec le cation cytosinium**

L'ensemble des liaisons hydrogènes est reporté dans le **tableau (4.3)**.

**Tableau (2.4) :** La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D-D...A	D-H (Å°)	H...A	D...A (Å°)	D-H...A(°)
N1—H1...O4	0.86	2.18	2.905 (5)	142
N2—H2B...O4	0.86	2.33	3.044 (6)	141
N2—H2A...O2i	0.86	2.31	3.077 (6)	148
N2—H2A...O2ii	0.86	2.52	3.186 (5)	136
N2—H2B...O3iii	0.86	2.39	2.947 (5)	123
C3—H3A...O2ii	0.96	2.51	3.455 (5)	168
C4—H4A...O1iv	0.97	2.43	3.284 (5)	147

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

### 3.5- Conclusion :

Au cours de ce travail, nous avons synthétisés un nouveau composé hybride de formule  $C_4H_8N_3O^+.ClO_4^-$ , ayant comme cation organique la créatininium et anion minéral le perchlorate ; le **créatininium perchlorate [CREAPER]** est bâti sur la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles anion-cation, de type N...H...O et C...H...O.

**3) 2-méthylanilinium  
hydrogénophosphate (2-MANHPX)**

### 3) 2-méthylanilinium hydrogénophosphite [2-MANHPX]

#### 1- Introduction :

Dans le cadre de recherche sur de nouveaux composés hybrides organo-minéraux à base des amines, le composé 2-méthylanilinium hydrogénophosphite (2-MANHPX) a été synthétisé. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1ca$  du système orthorhombique avec quatre motifs par maille, et des paramètres:  $a = 7.4152 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.8984 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.0184 (5) \text{ \AA}$ .

#### 2-Partie expérimentale :

##### 2-a-Synthèse :

A une quantité d'O-toluidine préalablement dissoute dans de l'eau distillée, et sous agitation durant 15 mn est rajoutée goutte-à-goutte une quantité d'acide phosphoreux (1M). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante, subissant une évaporation lente, quelques jours après, des cristaux prismatiques incolores se sont formés.

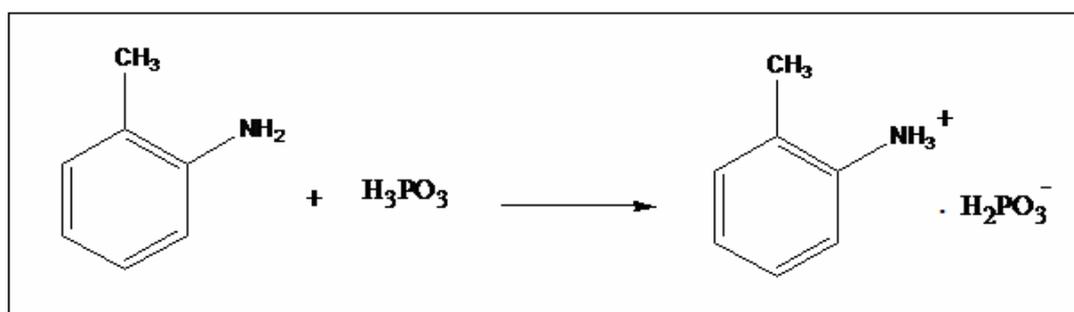
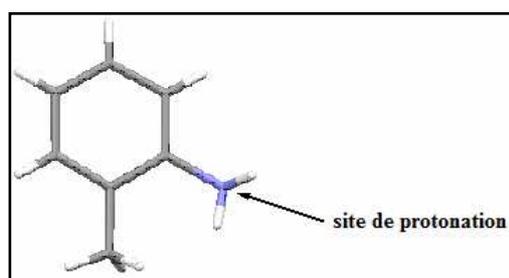


Schéma (3.1) : Synthèse du [2-MANHPX]

##### 2-b-Protonation du cation organique :

L'utilisation de l'acide phosphoreux laisse prévoir une libération des protons, ce qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le seul site susceptible d'accepter un proton à savoir le groupement amine  $-\text{NH}_2$ . [Figure (3.1)].



### **Figure (3.1) : Protonation de la 2-méthylanilinium**

#### **3- Etude cristallographique :**

##### **3.1-Enregistrement des intensités :**

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.2 x 0.1 x 0.1 mm<sup>3</sup>) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K $\alpha$  de Mo. ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) à température ambiante. Les mesures ont été effectuées dans un domaine en  $\theta$  allant de 2.3 à 27.9°. Les données cristallographiques sont présentées dans le **Tableau (3.1)**.

##### **3.2- Résolution et affinement de la structure :**

La structure est résolue par les méthodes directes dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>ca du système orthorhombique en utilisant le programme Sir 2004. L'affinement final en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a conduit aux facteurs de fiabilité non pondéré et pondéré suivants : R = 0.0388 ; R<sub>w</sub> = 0.118 et avec une estimée de la variance GOF = 1.165, Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées à partir des sections de série de Fourier différence.

A ce stade d'affinement une Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ( $\Delta \rho_{\text{max}} = 0.378 \text{ e \AA}^{-3}$ ).

**Tableau 3.1.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

**Crystal data**

$C_6H_{10}N^+ \cdot H_2PO_3^-$	$Z = 4$
$Mr = 189.2$	$F000 = 400$
Orthorhombique, $P2_1ca$	$D_x = 1.36 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 7.4152 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation
$b = 8.8984 (3) \text{ \AA}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 14.0184 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 2.3\text{--}27.9^\circ$
$V = 924.98 (1) \text{ \AA}^3$	$\mu = 0.266 \text{ mm}^{-1}$
	$T = 293 \text{ K}$
	Prismatique, incolore
	$0.2 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$

**Condition d'enregistrement :**

Radiation source: fine-focus sealed tube

Monochromator: graphite

$T = 293 \text{ K}$

Absorption correction: EXTI

$h = -9 \rightarrow 9$

2189 measured reflections

$k = -11 \rightarrow 11$

2076 independent reflections

$l = -18 \rightarrow 18$

1952 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

**Affinement:**

Refinement on  $F^2$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.0236$

$R = 0.038$

$\Delta\rho_{\max} = 0.378 \text{ e \AA}^{-3}$

$wR = 0.1186$

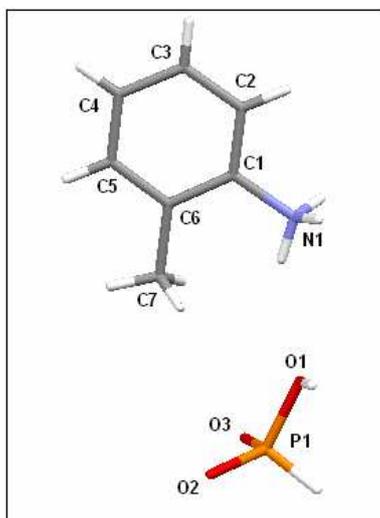
$\Delta\rho_{\min} = -0.513 \text{ e \AA}^{-3}$

$S = 1.165$

111 paramètres

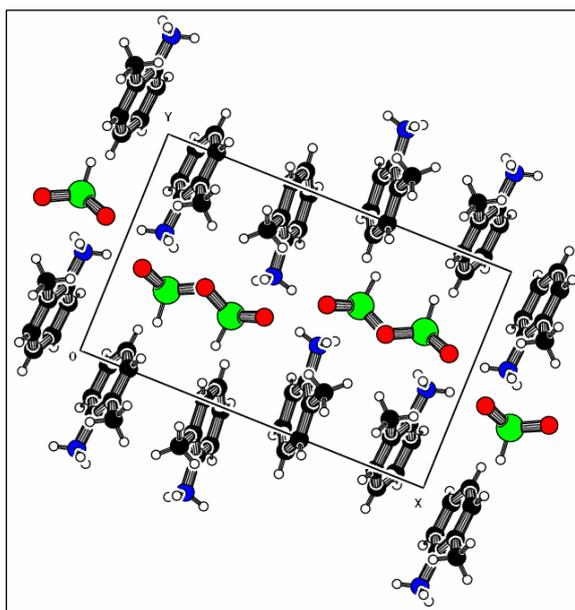
### 3.3-Description de la structure :

La détermination structurale du composé [2-MANHPX] a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation organique (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N)<sup>+</sup> et d'un anion minéral (H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.



**Figure (3.2) :L'unité Asymétrique du Composé [2-MANHPX]**

Ce composé contient quatre unités asymétriques par maille, la structure ainsi formée se développe en couches parallèles le long de l'axe *b*. Des liaisons hydrogènes reliant ces entités assurent le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel [Figure (3.3)].



**Figure (3.3) : Projection sur le plan (ab) de la structure du composé [2-MANHPX]**

### 3.3- a) La partie anionique :

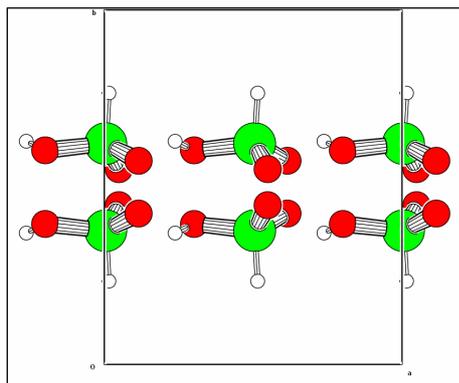
L'atome de phosphore possède un environnement pseudo tétraédrique formé par deux atomes d'oxygène terminaux O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>, un groupement hydroxyle H<sub>1</sub>—O<sub>1</sub> et l'atome hydrogène H. La longueur de la liaison P<sub>1</sub>—O(T) est de **1.5040 (18) Å** et **1.4981 (17) Å** pour les oxygènes terminaux O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> respectivement. pour O<sub>1</sub> du groupement hydroxyle H<sub>1</sub>—O<sub>1</sub>, la valeur observée est plus longue, [**1.5654 (19) Å**]. La valeur maximale de l'angle de liaisons O-P<sub>1</sub>-O dans le tétraèdre est observée pour les oxygènes terminaux (O<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> : 116.62 (11)) ; quant à la valeur moyenne des angles de liaisons <HO-P-O>, elle est de 109.15°.

Les distances et les angles de liaisons dans le groupement H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup> . [Tableau (3.2)] sont identiques à ceux déjà rencontrés dans d'autres hydrogénéphosphites connus <sup>[64-65]</sup>.

**Tableau 3.2:** Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup> .

P1	O1	O2	O3	H
O1	<b>1.5654 (17)</b>			
O2	112.42 (11)	<b>1.5040 (18)</b>		
O3	107.34(11)	116.62(11)	<b>1.4981 (19)</b>	
H	100.83	109.15	109.05	<b>1.2751 (5)</b>

Les anions **hydrogénéphosphites H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>** se regroupent par paires liées par un miroir donnant ainsi naissance à des doubles chaînes qui se déploient le long de l'axe a à b [figure (3.4)].



**Figure (3.4) : Projection de l'entité anionique suivant le plan (ab)**

[64]- Lee, G. C. Y. & Prestegard, J. H. & Chan, S., (1972). I. J. Am. Chem. SOC. 94, 951.

[65]- Topal, M. D. & Fresco, (1976). J. R. Nature. 260, 285.

Les tétraèdres de phosphite, s'enfilent en zigzag le long de la direction  $c$ , à  $a = 1/3$  et  $a = 2/3$ , pour générer des chaînes anioniques infinies, de formule  $[(H_2PO_3)_n]^{n-}$ , via des liaisons hydrogène de type O-H...O. Les entités anioniques se déploient en files parallèlement à la direction  $a$  en formant ainsi des doubles couches anioniques [figure (3.5)].

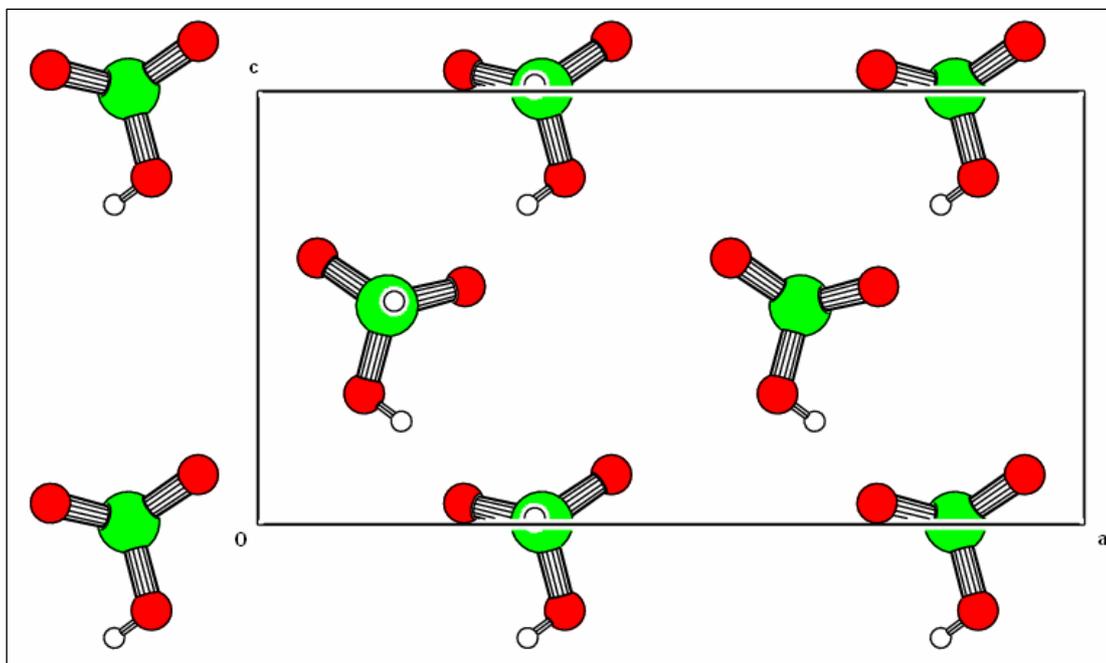


Figure (3.5) : Projection de l'entité anionique suivant le plan (ac)

### 3.3- b) Les cations organiques $NC_7H_{10}^+$ :

Le cycle aromatique est caractérisé par des longueurs de liaisons C-C variant de **1.373(5)** à **1.400(4)** Å avec une valeur moyenne  $\langle C-C \rangle = 1,38$  (4) Å comparable à celles de la littérature [66].

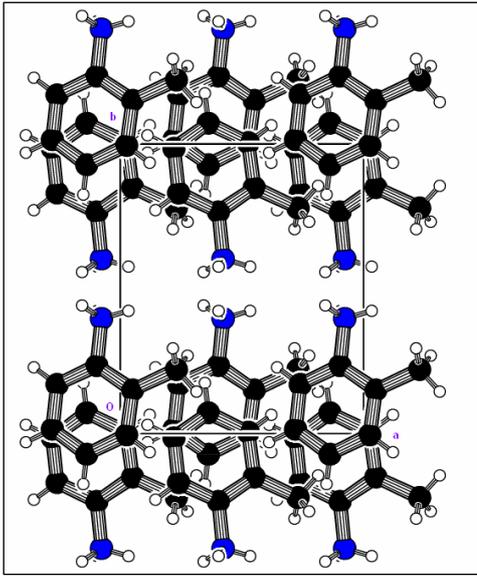
Les angles de liaison entre les différents carbones du cycle benzénique varient de **116.7(2)°** à **122.5(2)°**; cette dernière valeur est observée pour le carbone porteur du groupement ammonium (C6-C1-C2). La valeur moyenne des angles internes du cycle est de 119.99 (2)°. La longueur de liaison C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (**1.457(2)** Å) est considérablement supérieure à la liaison C-NH<sub>2</sub> (1.378-1.380 Å) citée dans la littérature [66]. Prouvant ainsi la protonation de l'amine.

[66]-Alleaume, M., Salas-Cimingo, G. & Decap, J. (1966). C. R. Acad. Sci. Ser. C, 262.

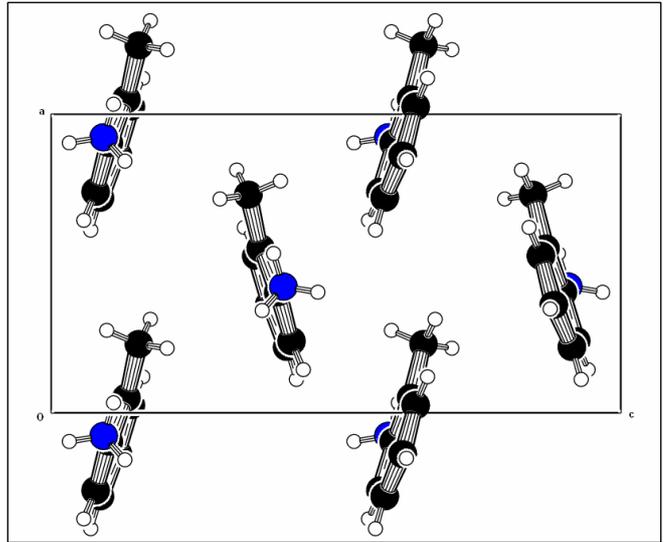
**Tableau 3.3 : Les distances (Å) et les angles (°) dans le cation 2-methylanilinium**

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	
C1	C2	1.393(3)	
C2	C3	1.400(4)	
C3	C4	1.389(5)	
C4	C5	1.373(5)	
C5	C6	1.387(4)	
C6	C1	1.379(3)	
C1	N1	1.457(2)	
C2	C7	1.502(4)	
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
C1	C2	C3	116.7(2)
C2	C3	C4	121.3(3)
C3	C4	C5	120.1(3)
C4	C5	C6	120.1(3)
C5	C6	C1	119.2(3)
C6	C1	C2	122.5(2)
C1	C2	C7	122.4(2)
C3	C2	C7	120.8(3)
C2	C1	N1	118.7(2)
C6	C1	N1	118.8(2)

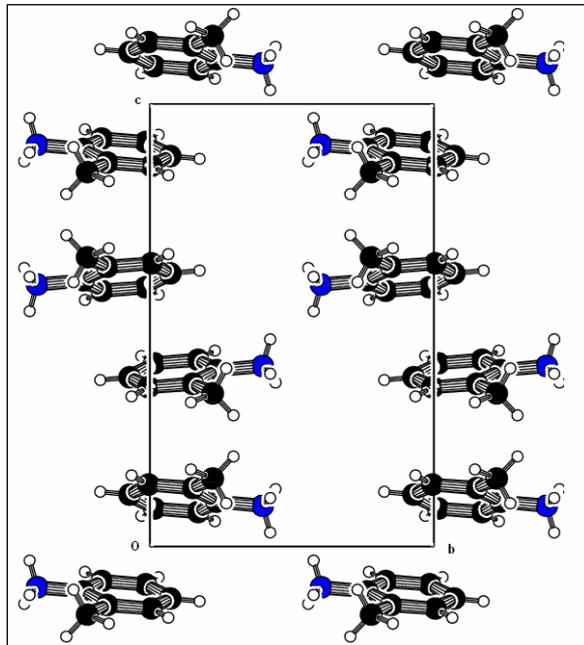
Les doubles couches sont constituées par deux cations organiques qui se regroupent par paire suite à l'existence d'un plan de symétrie. Ces entités cationiques se développent le long de l'axe c et s'enfilent en zigzag suivant la direction a [**Figure (3 .6)**].



**Projection de l'entité anionique  
suivant le plan (ab)**



**Projection de l'entité anionique  
suivant le plan (ac)**



**Projection de l'entité anionique suivant le plan (bc)**

**Figure (3.6) : Projection de l'entité anionique selon les trois axes**

### 3.4- Les liaisons hydrogène :

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O [figure (3.7)].

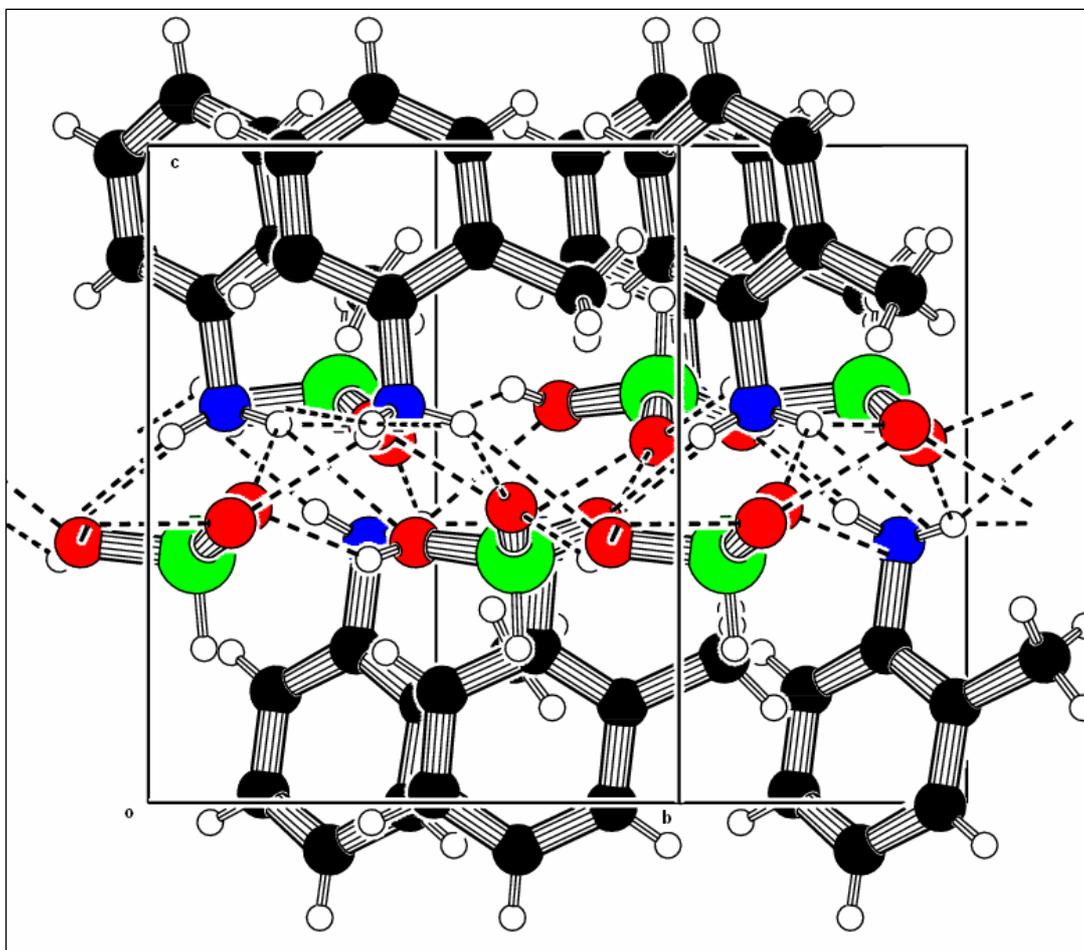


Figure (3.7) : Réseau de liaisons hydrogène dans [2-MANHPX]

Dans la structure cristalline de 2-MANHPX, il y a deux types de liaisons hydrogène « *N-H...O* et *O-H...O*. » ; une interaction fortes de type *OH...O* et cinq interactions modérées de type *N-H...O*. Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont groupés dans le **tableau (3.4)**.

Tableau 3.4 : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O1--H1..O2(i)	0.8200	1.8900	2.568(3)	139.00
N1-- H1A.. O2	0.8900	2.2700	2.758(3)	115.00
N1-- H1A.. O1 (ii)	0.8900	2.5700	3.399(3)	156.00
N1 -- H1B.. O3(i)	0.8900	2.2100	2.789(3)	123.00
N1-- H1C.. O1 (iii)	0.8900	2.3900	3.223(3)	157.00
N1-- H1C.. O3	0.8900	2.1400	2.723(3)	123.00

Les coordonnées asymétriques (i)  $-1/2+x,y,1/2-z$ , (ii)  $1/2+x,y,1/2-z$ , (iii)  $x,1-y,1/2+z$ .

Le 2-méthylanilinium est engagée dans cinq interactions via leur groupement d'ammonium avec les oxygènes de l'hydrogénephosphite.

Alors que l'anion *hydrogenephosphite* établit deux liaisons hydrogène de type  $N-H...O$  avec le cation 2-méthylanilinium et une liaison forte de type  $O-H...O$  avec l'anion B ; alors que l'anion B établit trois liaisons hydrogène de type  $N-H...O$  avec les deux cations (A, B) et deux liaisons de type  $O-H...O$  avec l'anion A. [figure (3.8)].

Les tétraèdres  $H_2PO_3^-$  forment des chaînes de formule  $[H_2PO_3^-]_n$ , via des liaisons hydrogène fortes  $O-H...O$  de **2.568(3) Å**, pour former des chaines le long de l'axe c.

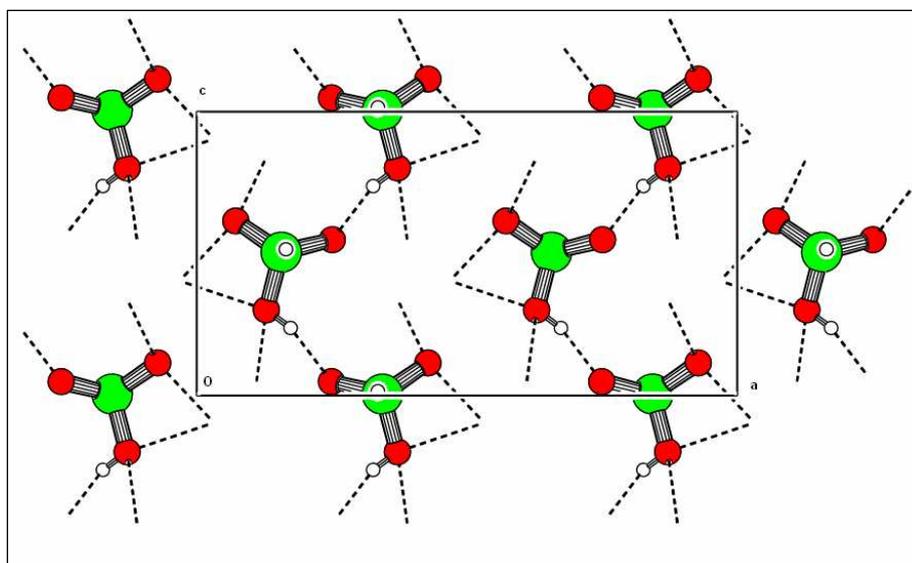


Figure (3.8) : Vue PLUTON des liaisons Hydrogène au sein de l'anion dihydrogénephosphate

### **3.5- Conclusion :**

Nous avons synthétisé un nouveau composé hybride qui est le 2-méthylanilinium hydrogénophosphate [2-MANHPX]. Ce composé est formé d'une entité cationique et une entité anionique. La structure est formée par une alternance d'anions et de cations, donnant naissance ainsi à des couches anioniques et des couches cationiques.

L'étude des liaisons hydrogène a mis en évidence la présence de deux types de liaisons hydrogène fortes à savoir N-H...O, O-H...O et un type de liaison hydrogène faible N-H...O.

**4) Bis (4-Methyl anilinium  
hydrogenophosphate) (Bis-4-MANHPX)**

#### 4) 4) Bis (4-Methyl anilinium hydrogenephosphyte) [Bis-4-MANHPX]

##### 1-Introduction :

Dans le cadre de recherche de nouveaux composés hybrides organo-minéraux à base des amines, le composé bis (4-méthylanilinium hydrogénophosphate) [Bis-4-MANHPX] a été synthétisé. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec un deux motif par maille, et des paramètres :  $a = 9.36400(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.55700(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.36900(4) \text{ \AA}$  ;  $\alpha = 69.8830^\circ$ ,  $\beta = 77.4430^\circ$ ,  $\gamma = 83.0050^\circ$ .

##### 2-Partie expérimentale :

Le composé étudié a été obtenu par évaporation lente d'une solution aqueuse du p-toluidine, d'acide phosphoreux préalablement maintenue à une température ambiante dans un rapport de 1/1. Des cristaux prismatiques incolores du Bis (4-méthyle anilinium) se forme après quelques jours.

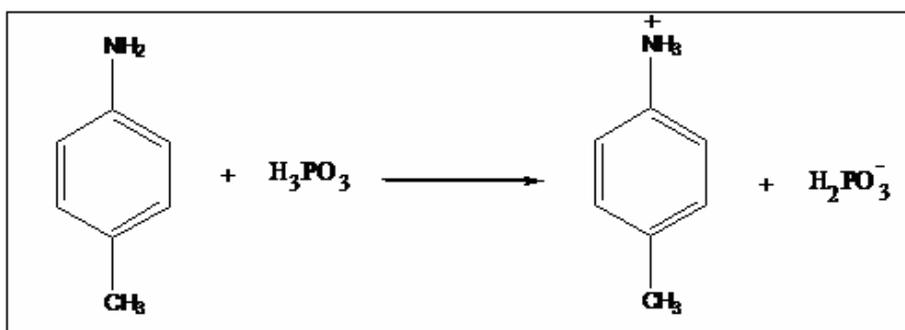


Schéma (4.1) : Synthèse du [Bis-4-MANHPX]

##### 2-a-Protonation du cation organique :

L'utilisation de l'acide phosphoreux laisse prévoir une libération des protons, ce qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le seul site susceptible d'accepter un proton à savoir le groupement amine –NH<sub>2</sub> [Figure (4.1)].

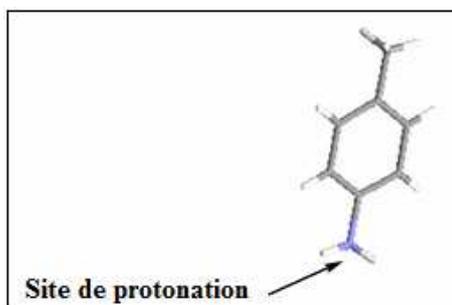


Figure (4.1) : Site de protonation de la 4-méthyle aniline

### 3- Etude cristallographique:

#### 3-1- Enregistrement des intensités :

La collection des données a été réalisée sur un monocristal de dimensions (0.2 x 0.15 x 0.1 mm) à 298 K sur un diffractomètre KappaCCD utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire de  $\theta$  allant de 1.94 à 27.82°. Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont présentés dans le **tableau (4.1)**.

#### 3-2- Résolution et affinement de la structure :

La structure du composé [**Bis-4-MANHPX**] est résolue par les méthodes directes dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique en utilisant le programme Sir 2004.

L'affinement final en tenant compte des facteurs d'agitation thermiques anisotropes a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré suivants :  $R = 0.0773$   $R_w = 0.2605$  et avec une estimée de la variance  $GOF = 1.05$ .

Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées à partir des sections de série de Fourier différence.

A ce stade d'affinement une Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ( $\Delta\rho_{\max} = 0.5393 \text{ e.\AA}^{-3}$ )

**Tableau 4.1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement**

### Données cristallographiques:

#### Crystal data

$C_7H_{10}N^+, H_2PO_3^-$	$Z = 1$
$Mr = 189.15$	
Triclinique, $P-1$	$D_x = 1.349 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 9.36400(3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation
$b = 9.55700(3) \text{ \AA}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 11.36900(3) \text{ \AA}$	$\theta = 1.94 - 27.82^\circ$
$\alpha = 69.8830^\circ$	$\mu = 0.34 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 77.4430^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$\gamma = 83.0050^\circ$	prismatique, incolore
$V = 931.28(0) \text{ \AA}^3$	0.2 x 0.15 x 0.1 mm

#### Condition d'enregistrement :

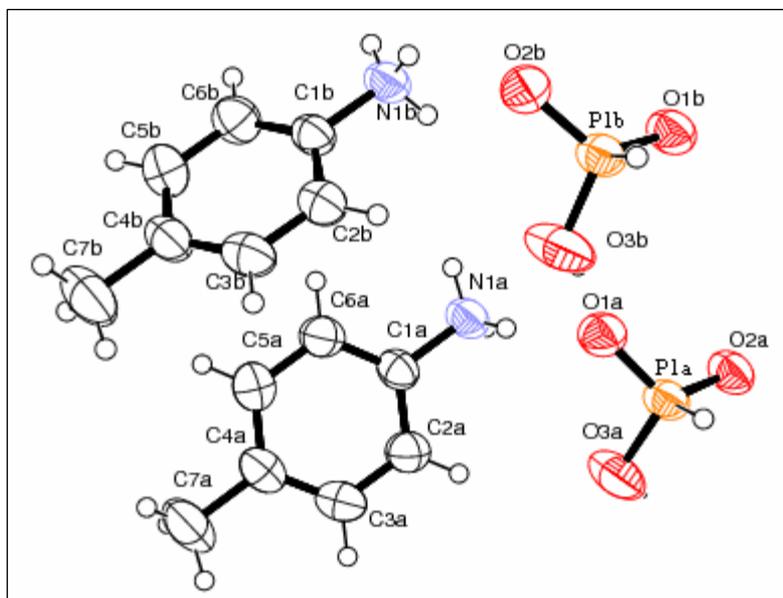
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{int} = 0.052$
Monochromator: graphite	
$T = 293 \text{ K}$	
Absorption correction: none	$h = -12 > 12$
6692 measured reflections	$k = -12 > 11$
2788 independent reflections	$l = -14 > 12$
<b>2788</b> reflections with $I > 2\sigma(I)$	

#### Affinement:

Raffinement on $F^2$	$(\Delta/\sigma)_{max} < 0.0593$
$R = 0.0773$	$\Delta\rho_{max} = 0.539 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR = 0.2605$	$\Delta\rho_{min} = -0.534 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1.050$	
219 paramètres	

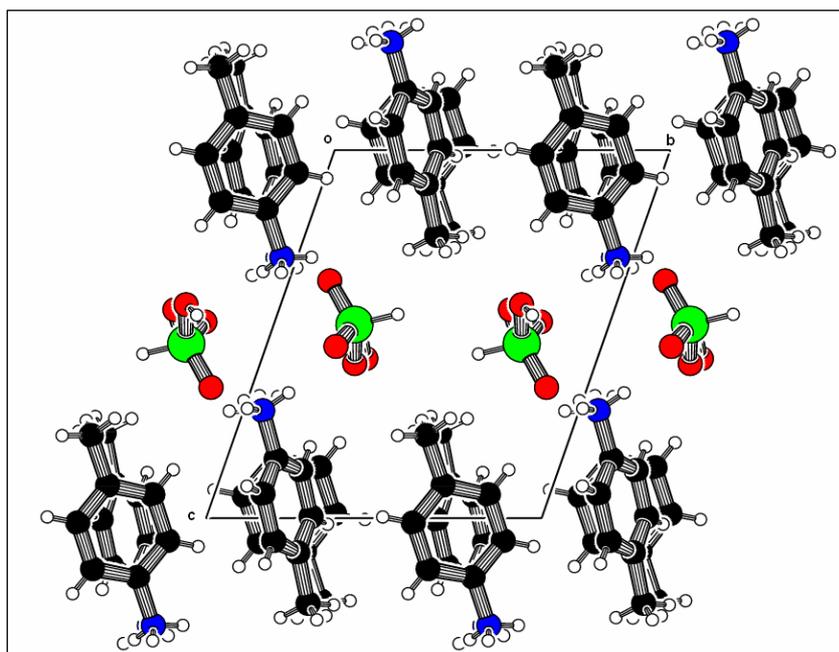
### 3. 3- Description de la structure :

La figure (4.2), montre que la structure moléculaire du composé [Bis-4-MANHPX] est formée de deux cations 4-anilinium  $[C_7H_7N_3]^+$  et de deux anions hydrogène phosphite.



**Figure (4.2) : L'unité asymétrique du composé [Bis-4-MANHPX]**

L'empilement cristallin du composé se présente comme une alternance de plans cationiques et de plans anioniques [Figure (4.3)].



**Figure (4.3) :**

**Projection sur le plan (ab) de la structure du composé [Bis-4-MANHPX]**

Ces plans, se développant suivant l'axe *a* et sont générés par l'assemblage par l'assemblage de cations 4-méthyle anilinium, et d'anions hydrogènephosphite. Chaque plan de cations est formé de doubles

chaînes à  $a = 0$  et  $a = 1$  se développant le long de l'axe  $c$ . Chaque plan d'anions est constitué d'hydrogènephosphite à  $c = 1/2$ .

### 3.3- a-La partie anionique :

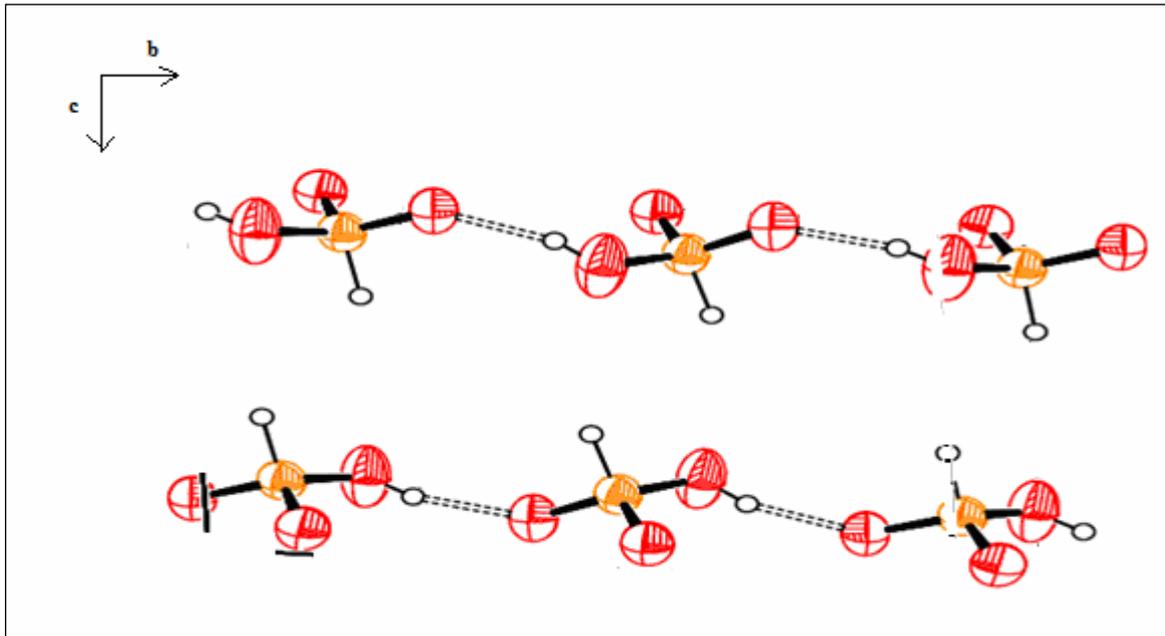
Les deux anions hydrogènephosphite sont constitués d'un atome de phosphore  $P_1(A, B)$  entouré par deux atomes d'oxygène,  $O_1(A, B)$  et  $O_2(A, B)$ , un groupement hydroxyle  $O_3-H(A, B)$  et un atome d'hydrogène  $H_2P(A, B)$ , dans une configuration tétraédrique décrite dans le **Tableau (4.2)**.

Dans cette structure les atomes d'oxygène  $O_3(A, B)$  peuvent être considérés comme des donneurs d'hydrogène, et les oxygènes terminaux  $O_1(A, B)$  et  $O_2(A, B)$  comme des accepteurs d'hydrogène. Ces propriétés expliquent les différences significatives entre les distances  $P-O(A, B)$  dans le tétraèdre. En effet, les distances  $P-O(T)(A, B)$  relatives aux oxygènes terminaux sont courtes (1.4997 (17) et 1.4968 (17) (Å)) par rapport à la distance  $P-O_3H(A, B)$  1.5491(26) et 1,5417(26) Å.

**Tableau 4.2: Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement  $H_2PO_3^-$  dans le composé [Bis-4-MANHPX]**

<b>P1 (A, B)</b>	<b>O1 (A, B)</b>	<b>O2 (A, B)</b>	<b>O3 (A, B)</b>	<b>H2P (A, B)</b>
<b>O1 (A, B)</b>	<b>1.5025 (18)</b> <b>1.4993 (16)</b>	2.538 () 2.526()	2.542 () 2.541 ()	2.278 2.276
<b>O2 (A, B)</b>	115.60 (11) 115.11 (11)	<b>1.4969 (16)</b> <b>1.4943 (19)</b>	2.448 () 2.456 ()	2.187 2.192
<b>O3 (A, B)</b>	106.70 (13) 113.35 (13)	113.11 (13) 107.93 (12)	<b>1.5491 (26)</b> <b>1.5417 (26)</b>	2.326 2.257
<b>H2P (A, B)</b>	102.00 110.00	109.00 104.00	109.00 106.00	<b>1.2971 (7)</b> <b>1.2800 (8)</b>

Les ions hydrogènephosphite  $H_2PO_3^-$  sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène cristallographiquement symétriques de type  $P-O...H-O-P$ . Chaque groupement est connecté à ses deux voisins par une liaison hydrogène forte  $O3A...O2B = 2.511(3)$  Å et  $O3B...O1A = 2.522(3)$  Å pour former des chaînes le long de l'axe  $b$  [**Figure (4.4)**].



**Figure (4.4) : Enchaînement des anions hydrogèphosphite  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ .**

### 3.3- b- Les cations organiques $\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$ :

Les cations organiques sont situés entre les chaînes des dimères  $[(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)]^{2-}$  formées par les groupements  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  suivant la direction de l'axe a ;

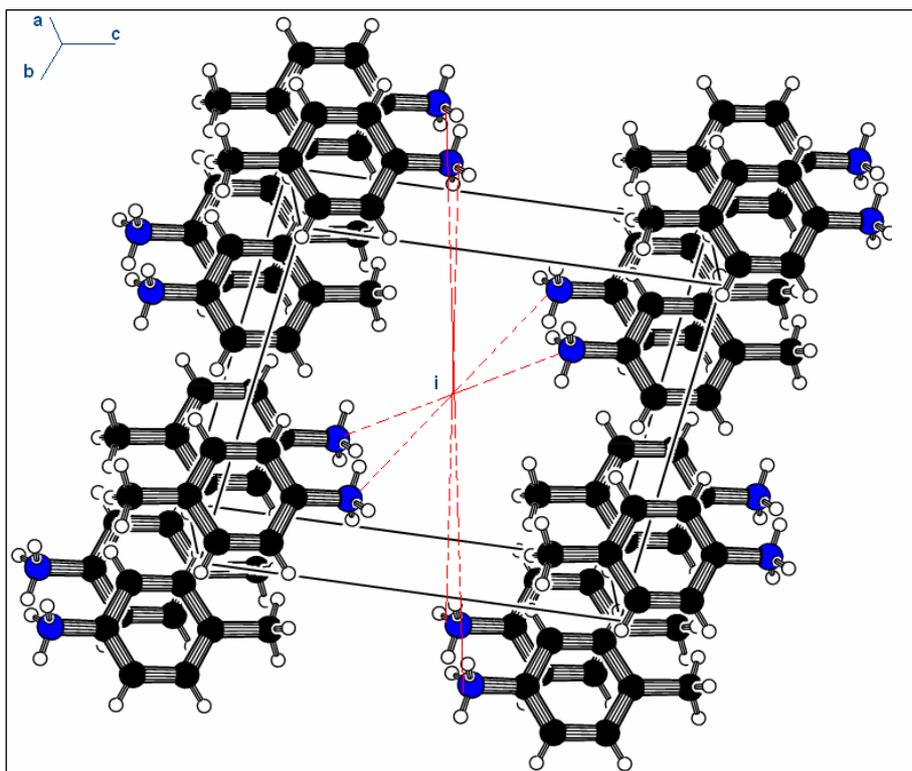
La distance C-C (A, B) varie entre 1.377(4) Å à 1.394(4) Å et 1.376(4) Å à 1.394(3) Å respectivement avec une distance moyenne  $\langle \text{C-C} \rangle = 1.386(4)$  Å pour les deux cycles. Les valeurs des angles de liaison C-C-C (A, B) sont autour de  $120^\circ$ . Les longueurs de liaisons N-C(A, B) sont de 1.456(3) et 1.459(3) Å successivement.

L'ensemble des paramètres géométriques du cation organique sont reportés dans le tableau ci dessous.

**Tableau 4.3 : Les distances (Å) et les angles (°) dans le cation 4-méthyle anilinium**

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	
		Cation A	Cation B
C1	C2	1.384 (4)	1.382 (4)
C2	C3	1.379 (4)	1.390 (3)
C3	C4	1.394 (4)	1.393 (4)
C4	C5	1.392 (4)	1.381 (4)
C4	C7	1.513 (3)	1.506 (5)
C5	C6	1.391 (4)	1.394 (3)
C6	C1	1.377 (4)	1.506 (5)
N1	C1	1.456 (3)	1.459 (3)

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	
			Cation A	Cation B
C1	C2	C3	119.2 (2)	119.1 (2)
C2	C3	C4	121.6 (3)	121.1 (3)
C3	C4	C5	118.2 (3)	118.5 (3)
C4	C5	C6	120.6 (3)	120.7 (2)
C5	C6	C1	119.8 (3)	119.7 (2)
C6	C1	C2	120.6 (2)	120.7 (2)
C5	C4	C7	121.0 (3)	121.0 (3)
C3	C4	C7	120.8 (3)	120.5 (3)
C2	C1	N1	119.0 (2)	119.5 (2)
C6	C1	N1	120.3 (2)	119.8 (2)



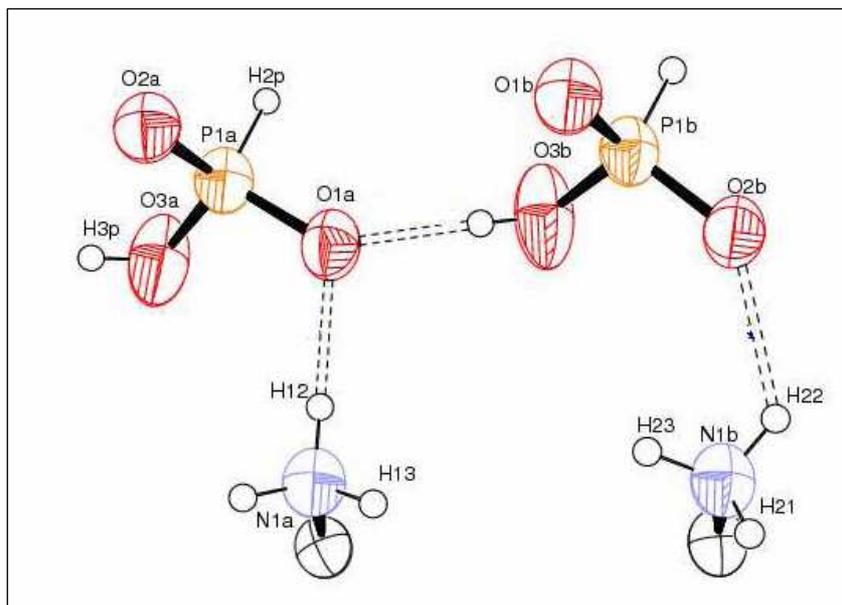
**Figure (4.5): Centre d'inversion (i) entre les deux couches cationiques**

Les deux cations *A* et *B* sont regroupés en dimère selon l'axe *a* et forment entre eux un angle dièdre de  $41,46^\circ$ . Les doubles chaînes cationiques sont reliées par un centre d'inversion *i* [Figure (4.5)].

### 3.4. Les liaisons hydrogène :

L'arrangement structural du composé [Bis-4-MANHPX] est caractérisé par deux types de liaisons hydrogène *N-H...O* et *O-H...O*, assurées par trois donneurs et trois accepteurs. Deux interactions fortes de type *OH...O* et six interactions modérées de type *N-H...O* sont formées à partir de huit cations 4-méthylanilinium et six anions hydrogèphosphite. La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont renforcées par le réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes.

La jonction entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par des liaisons hydrogène de type *N-H...O* et *O-H...O*, les trois interactions intra-unité asymétrique sont observées entre les deux anions *A* et *B*, le cation *A* et l'anion *A* et entre le cation *B* et l'anion *B* [Figure (4.6)]. (Anion A...Cation A... Cation B...Anion B).



**Figure (4.6) : Les interactions intra-unité asymétrique de [Bis-4-MANHPX]**

Dans la structure cristalline de Bis-4-MANHPX, il y a deux liaisons hydrogène de type  $N-H...O$  et  $O-H...O$  assurées par trois donneurs et trois accepteurs. Deux interactions fortes de type  $OH...O$  et six interactions modérées de type  $N-H...O$  sont formées à partir de huit cations 4-méthylanilinium et six anions hydrogèphosphite. Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont groupés dans le **tableau (4.4)**.

**Tableau (4.4) : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)**

<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>
O3A -- H3p...O2B(i)	0.8200	1.7300	2.511(3)	159.00
O3B -- H4p... O1A(ii)	0.8200	1.7400	2.522(3)	159.00
N1A -- H11... O1B(iii)	0.8900	1.9900	2.865(3)	166.00
N1A -- H12... O1A(i)	0.8900	1.8900	2.767(3)	170.00
N1A -- H13...O2A(iv)	0.8900	1.9100	2.792(3)	170.00
N1B -- H21...O2A(iii)	0.8900	2.3200	2.896(3)	123.00
N1B -- H22... O2B	0.8900	2.1500	2.793(3)	128.00
N1B -- H23...O1B (iii)	0.8900	2.0700	2.736(3)	131.00

Les coordonnées asymétriques (i)  $x, y, z$ . (ii)  $x-1, +y, +z$ . (iii)  $-x+1, -y, -z+1$ . (iv)  $-x, -y, -z+1$ .

Les deux entités cationiques (A, B) sont engagées dans six interactions via les deux groupements d'ammonium avec les oxygènes des deux anions (A, B).

L'anion A établit deux liaisons hydrogène de type  $N-H\dots O$  avec le cation A et deux liaisons de type  $O-H\dots O$  avec l'anion B ; alors que l'anion B établit trois liaisons hydrogène de type  $N-H\dots O$  avec les deux cations (A, B) et deux liaisons de type  $O-H\dots O$  avec l'anion A. [figure (4.7)].

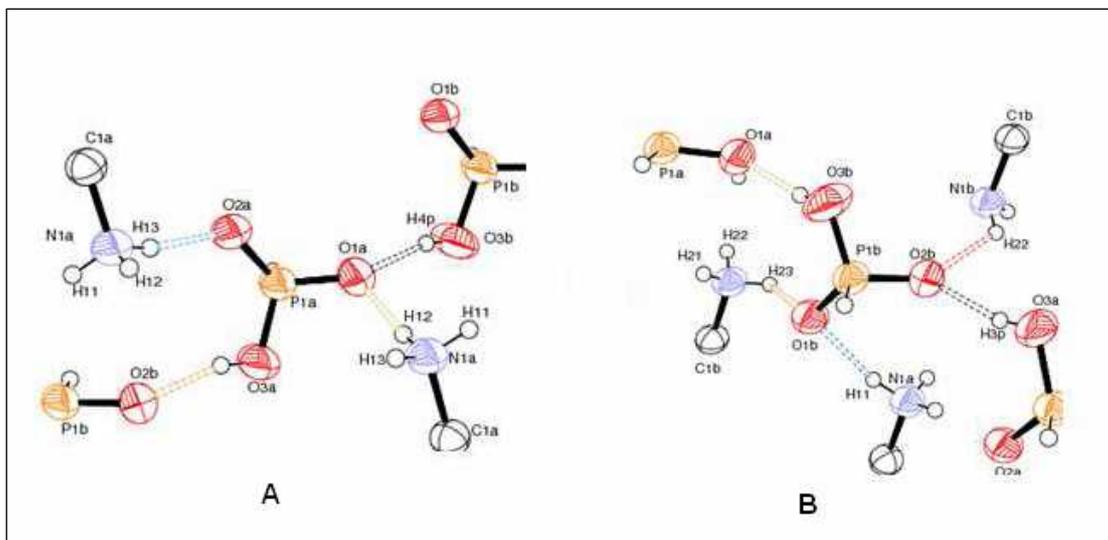


Figure (4.7) : Environnement de l'anion A et B

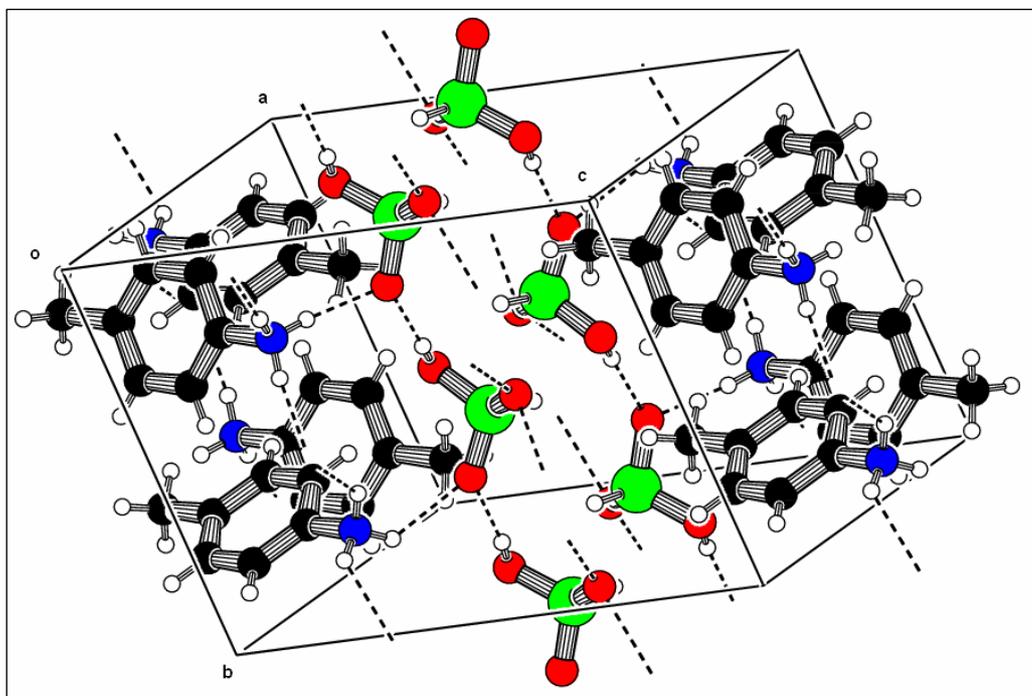


Figure (4.8) : Le réseau de liaisons hydrogène dans le composé [Bis-4-MANHPX]

### 3.5- Conclusion :

La structure cristalline du composé [Bis-4-MANHPX] où *hydrogèphosphite de 4-méthyle anilinium* ( $C_7H_{12}NO_3P$ ) cristallise dans le groupe d'espace *P-1* du système triclinique, est construite à la base d'une unité asymétrique constituée de deux cations 4-méthyle anilinium ( $CH_3-C_6H_4-NH_3^+$ ) et deux anions hydrogèphosphite ( $H_2PO_3^-$ ).

La structure du composé [Bis-4-MANHPX] est formée de feuillets constitués par les cations organiques ( $CH_3-C_6H_4-NH_3^+$ ) entre lesquels se situent les anions minéraux  $H_2PO_3^-$ . Ces ions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes et forment d'une part des chaînes infinies  $[(H_4P_2O_6)]^{2-}$  le long de l'axe b. La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O.

Dans la structure les groupements anioniques  $H_2PO_3^-$  forment des chaînes en zigzag qui se développent suivant la direction de l'axe b en alternance avec les couches des groupements organiques  $CH_3-C_6H_4-NH_3^+$ .

Une étude des différentes liaisons hydrogène montre que la cohésion dans l'édifice cristallin est assuré par ces liaisons.

# **Partie 2**

*Les complexes organométalliques*

# *Chapitre 1*

## *Généralités sur le magnétisme moléculaire*

## Magnétisme moléculaire

### Introduction :

Les matériaux magnétiques moléculaires sont synthétisés par les chimistes à partir de molécules bien choisies qui doivent posséder au sein de leurs structures un ou plusieurs électrons non appariés. Certaines propriétés découlent directement de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure à l'état solide entre les électrons non appariés. La compréhension du comportement magnétique d'un composé repose sur l'étude des interactions qui existent entre les différents électrons non appariés <sup>[67,68]</sup>.

### I- Origine du magnétisme <sup>[67,68]</sup> :

Tout corps, plongé dans un champ magnétique  $\vec{H}$  acquiert une aimantation  $\vec{M}$  telle que l'induction magnétique  $\vec{B}$  à l'intérieur du matériau s'exprime par :

$$\vec{B} = \vec{H} + \mu\vec{M} \quad (1)$$

La réponse du matériau vis-à-vis de ce champ est caractérisée par une grandeur qui résume les propriétés magnétiques du matériau qui est la susceptibilité magnétique  $\chi$ . Et pour un système isotrope s'exprime par :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

M et H sont des grandeurs scalaires, en système cgs <sup>[69]</sup>

$\chi$  : cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>

H : Gauss (G)

M : cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.G

[67] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, New York, 1993

[68] C.J. O'Connor, Prog. Inorg. Chem., 1982, 30, 203

[69] P.W. Atkins, Chimie Physique, Deboeck Université, 2000, 670

## II- Les comportements magnétiques :

La susceptibilité magnétique  $\chi$  est la somme de deux contributions distinctes associées à différents phénomènes :

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (3)$$

$\chi^D$  et  $\chi^P$  représentent respectivement les susceptibilités diamagnétique et paramagnétique du composé. Lorsqu'une des deux grandeurs est majoritaire, le composé est nommé par ce comportement majoritaire.

### II-1-Le diamagnétisme :

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière<sup>[70-71]</sup>. Il est dû à l'interaction du champ magnétique avec le cortège électronique. Ce dernier se comporte en effet comme un circuit électronique et induit un champ magnétique de sens opposé au champ externe appliqué. C'est équivalent à la loi de Lenz. La contribution diamagnétique est indépendante de la température et du champ appliqué, d'une valeur négative et faible ( $\chi^{\text{dia}} \sim -10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ; cette valeur est une constante pour un système donné et peut être calculée à l'aide des tables de Pascal<sup>[72,73,74,75,76]</sup>, généralement, elle est calculée par simple addition des contributions diamagnétiques ( $\chi_i^{\text{Dia}}$ ) des atomes, groupes d'atomes ou ion métalliques constituant le composé, en corrigeant éventuellement de facteur ( $\epsilon$ ) tels que par exemple la présence de liaisons multiples ou l'aromaticité par exemple.

$$\chi^{\text{Dia}} = \sum_i n_i \chi_i^{\text{Dia}} + \sum \epsilon \quad (4)$$

La valeur de la contribution diamagnétique peut également déterminée avec une grande précision expérimentalement par la mesure des constituants non paramagnétiques du composé.

---

[70]L. Smart, E. Moore, Introduction à la chimie du solide, Masson, 1995, 275

[71]A. Michel, Magnétisme Généralité, Masson et Cie Editeurs, 1966

[72]W. E., Theory and application of molecular Paramagnétisme, Eds. E. A., 1976, 1835

[73]A. Pacault, Rev. Sci., 19480, 86, 38

[74]P. Pascal, Ann. Chim. Et Phy., 1912, 19, 5

[75] P. Pascal, Ann. Chim. Et Phy., 1912, 25, 289

[76] P. Pascal, Ann. Chim. Et Phy., 1913, 29, 218

## II-2 Le paramagnétisme <sup>[77,78]</sup>:

Le paramagnétisme est la propriété des molécules ou des ions comportant des électrons non appariés, qui de ce fait possèdent un moment magnétique de spin (s). Éventuellement couplé à un moment magnétique orbital.

La susceptibilité paramagnétique est positive est supérieur en valeur absolue à celle observée pour un comportement diamagnétique. En l'absence d'interaction entre les spins et de contributions orbitales, la susceptibilité paramagnétique varie en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (5)$$

Où C est la constante de Curie et T la température.

$$C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 s(s+1)}{3K} \quad (6)$$

Où g est le facteur gyromagnétique ( $g \sim 2.0$  pour un électron libre),  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et K la constante de Boltzmann

La susceptibilité est inversement proportionnelle à la température, ce comportement s'interprète de la manière suivante : En présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans le sens du champ, tandis que l'agitation thermique tend à l'empêcher. A très basse température l'agitation thermique étant minimal, les moments magnétiques des différents centres ont tendance à s'aligner avec le champ appliqué et le moment magnétique résultant est non nul. [Figure (II.1)].

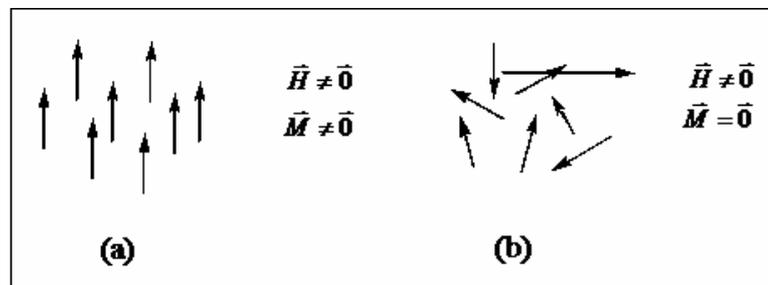


Figure (II.1) : Moments magnétique d'un matériau para magnétique en présence d'un champ magnétique

- a) A basse température
- b) A haute température

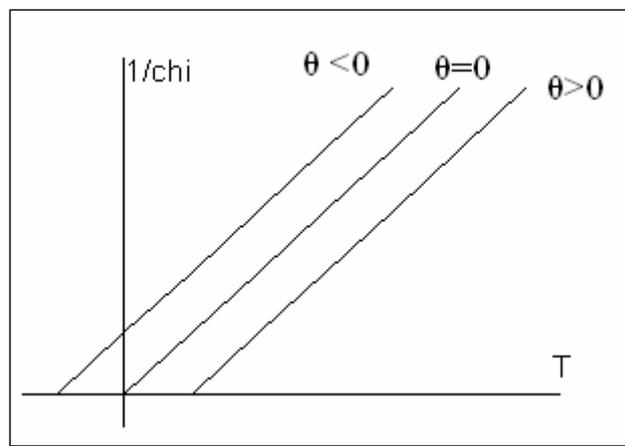
[77] G. Foex, C. J. Gorter, L. J. Smits, Diamagnétisme et paramagnétisme, Masson et Cie Eds, Paris, 7, 1957  
[78] R. C. Weast, Handbook of chemistry and physics, CRC Press, 1977, E 128

Dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux. Cette interaction est appelée champ moléculaire ou d'échange et correspond à l'aimantation moyenne due à l'ensemble de tous les autres spins. La transition d'un comportement indépendant à un comportement coopératif est associée à une température caractéristique. Cette interaction peut être vue comme perturbation du système et décrite par la loi de *Curie Weiss* :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (7)$$

Où  $\theta$  est la constante de *Weiss* (Kelvin).

Le tracé de  $1/\chi$  en fonction de la température pour un système obéissant à la loi de *curie-weiss* mené à l'étude de trois cas distincts est présenté dans la **figure (II.2)**.



**Figure (II.2) : Représentation générale d'une loi du type *curie weiss* suivant le signe de  $\theta$ .**

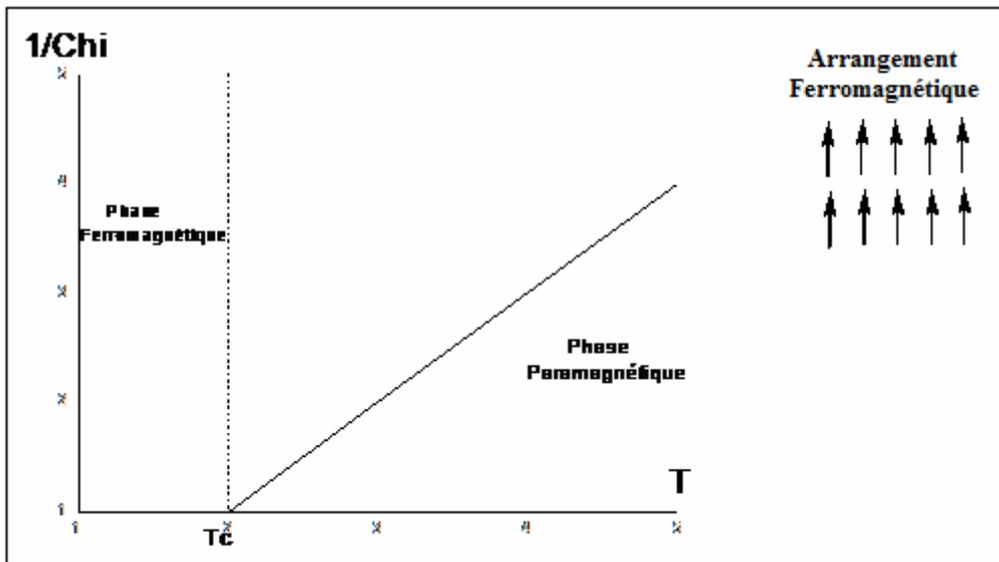
Dans le cas où  $\theta = 0$  on parle de la dépendance de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction de la température pour un composé obéissant à la loi de Curie ;

Dans le cas de  $\theta > 0$ , on parle d'interaction ferromagnétique entre les différents spins ; alors qu'une interaction antiferromagnétique engendre une valeur de  $\theta < 0$ .

Quand ces interactions deviennent assez fortes devant la température, un ordre magnétique à long distance apparaît.

**a) Le ferromagnétisme :**

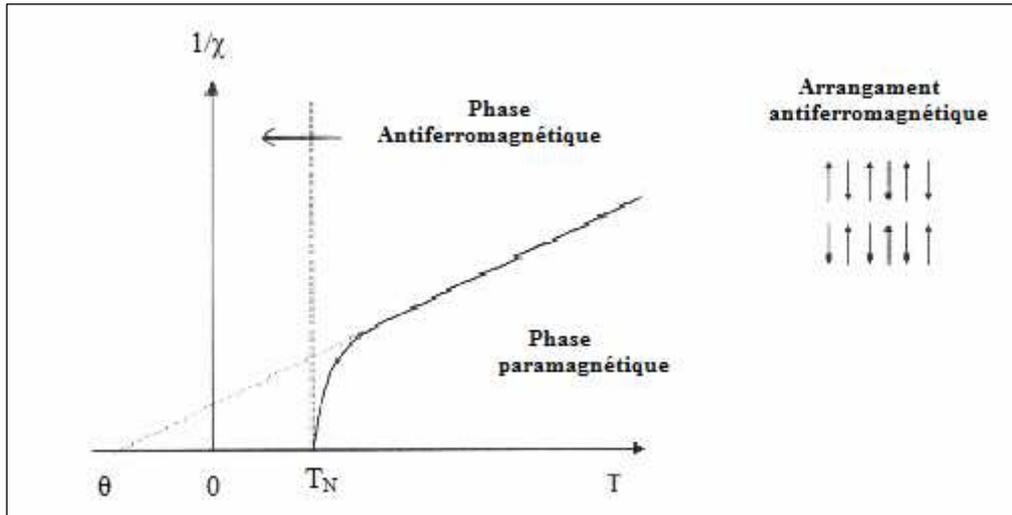
En dessous d'une certaine température, certains matériaux présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Un tel comportement suggère un arrangement régulier des spins électroniques et des moments magnétiques. Cet arrangement est décrit par un alignement parallèle de ces spins dans une même direction générées par des interactions dites ferromagnétique [Figure (II.3)]. Ces interactions se propagent à long distance au sein du matériau, et celui-ci est un aimant en dessous de la température dite de curie  $T_c$ . Son aimantation décroît lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler pour  $T = T_c$ . Au dessus de  $T_c$ , il suit un comportement paramagnétique décrit par la loi de *curie-weiss* avec  $\theta$  positif.



**Figure (II.3) : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferromagnétique**

**b) L'antiferromagnétisme :**

La nature des interactions entre les centres métalliques peut varier au sein du matériau. Les interactions dites antiferromagnétiques peuvent tendre à aligner les moments magnétiques de façon antiparallèles les uns par rapport aux autres, aucune aimantation spontanée n'est alors observée. L'antiferromagnétisme se caractérise par une disparition des propriétés magnétiques du composé en dessous de la température de Néel ( $T_N$ ). Au dessus de cette température le composé suit un comportement de type *curie-weiss* [figure (II.4)] avec une valeur de  $\theta$  négative.

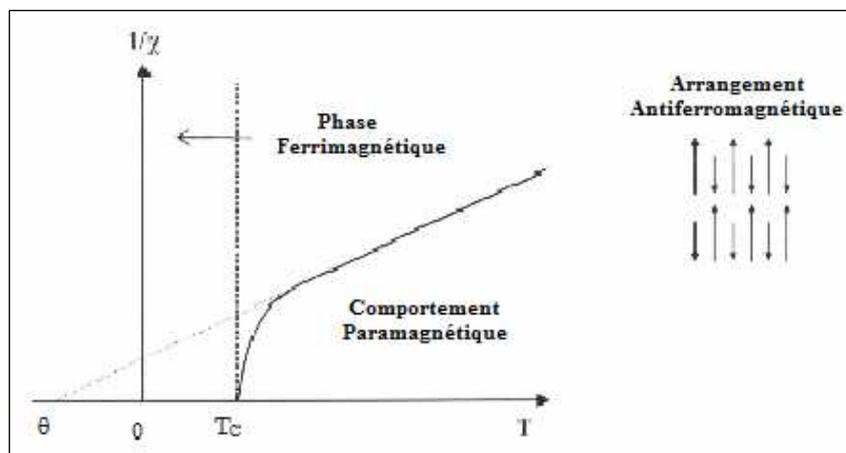


**Figure (II.4) : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique.**

**c) Le ferrimagnétisme :**

C'est un cas particulier de l'interaction antiferromagnétique ; il est alors observé lorsqu'on met deux spins différents au sein d'un même système. Cependant, en dessous d'une température critique  $T_c$ , les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des ferromagnétiques par le fait que dans ce cas on obtient un moment magnétique résultant non nul.

Un composé ferrimagnétique présente également une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie. Au dessus de la température  $T_c$ , le matériau suit la loi de *Curie-Weiss* [Figure (II.5)], avec  $\theta$  négative.



**Figure (II.5) : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique**

### III-Approche théorique du magnétisme :

L'intérêt porté au magnétisme à nécessité de comprendre précisément comment et par quels mécanismes les différents sites magnétiques peuvent interagir [79].

#### III-1) Les interactions de Zeeman et d'échange (Heisenberg) :

Les propriétés magnétiques d'un système sont décrites par un Hamiltonien de spin qui doit prendre en compte les interactions du champ magnétique avec les spins (effet *Zeeman*) d'une part ; et les interactions d'échange magnétique entre les spins (effet *Heisenberg*) d'autre part.

Pour un système isotrope, un Hamiltonien de spin  $\hat{H}$  doit être introduit pour une interprétation correcte des propriétés magnétique. Cet Hamiltonien  $\hat{H}$  se décrit donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_{zee} + \hat{H}_{Ech} \quad (8)$$

L'Hamiltonien Zeeman se développe selon :

$$\hat{H}_{zee} = Bg\hat{S}\hat{H} \quad (9)$$

Où B est le magnéton de Bohr, g le rapport gyromagnétique de l'électron libre et  $\hat{S}$  l'opérateur du moment de spin tel que :

$$\hat{S} = \sum_i \hat{S}_i \quad (10)$$

Les interactions magnétiques entre les spins ont été décrites par Heisenberg selon l'Hamiltonien d'échange [80, 81] :

$$\hat{H}_{Ech} = -2j\hat{S}_A\hat{S}_B \quad (11)$$

---

[79]P. Anderson, Magnetism I ; Academic press, New York and London, 1963, 25

[80]W. Heisenberg, Z. Phys.,1928, 49, 619

[81]J. H. Van Vleck, The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Chap XII, Oxford Univ ; Press, London and New York

Cet Hamiltonien rend compte des interactions qui s'établissent entre deux centres A et B de spin respectifs  $\hat{S}_A$  et  $\hat{S}_B$ . J est appelée constante de couplage ou d'échange ; elle à la dimension

d'une énergie. Son signe nous renseigne sur le type d'interaction existant entre deux spins ; les interactions seront ferromagnétique, si  $J > 0$  et antiferromagnétiques si  $J < 0$ .

Cet Hamiltonien permet de déterminer les niveaux d'énergie en fonction du paramètre  $J$  et de calculer  $\chi = f(T)$ . Cet Hamiltonien est phénoménologique. Les interactions sont purement électrostatiques et correspondent uniquement à un couplage spin-spin qui en aucun cas ne correspond au mécanisme réel.

Il n'existe pas de formalisme réel pour cet Hamiltonien qui peut être écrit avec  $-J$ ,  $+J$  ou  $-2J$ . Il faut donc être très prudent lors de la comparaison de constantes de couplage. Il est également très important de préciser l'Hamiltonien utilisé.

#### **IV-Les matériaux magnétiques à base moléculaire :**

Le magnétisme moléculaire, domaine interdisciplinaire, utilise les potentialités de la chimie moléculaire pour façonner et synthétiser une nouvelle classe de matériaux de matériaux

magnétiques. Ainsi de nouveaux aimants ont pu être obtenus à base de constituants purement organiques, organométalliques ou par les méthodes de la chimie de coordination contrairement aux aimants classiques qui sont généralement des métaux, des alliages ou des oxydes. Les complexes de métaux de transition ou de lanthanides, associés à des ligands judicieusement choisis sont des « briques moléculaires » particulièrement bien adaptée au façonnage de ces nouveaux matériaux magnétiques moléculaires. Leurs caractéristiques magnétiques dépendent en premier lieu de la nature de ces briques moléculaires, mais aussi de l'architecture du composé final et donc du choix du ligand. Ce dernier est un constituant primordial qui peut, dans certains cas, comme des ligands volumineux, isoler les agrégats les uns des autres, lier les centres métalliques en contrôler le signe et l'intensité.

De manière générale, les matériaux magnétiques purement organiques sont plus rares que ceux issus de la chimie de coordination. Les premiers exemples sont issus des travaux de H. Itoh et H. Iwamura qui ont montré qu'un fort couplage ferromagnétique pouvait exister au sein de structures purement organiques à base de polycarbènes <sup>[82]</sup>, plus tard, M. Minoshita a rapporté qu'un ordre ferromagnétique pouvait s'instaurer au sein de matériaux à base de radicaux organique de type nitronyl nitroxyde <sup>[83]</sup>, la plus haute température critique de Curie alors atteinte était de 1.4 <sup>[84-85]</sup>. L'augmentation de cette dernière jusqu'à 16 K a été possible grâce à l'utilisation de fullerènes <sup>[86]</sup>. Des radicaux à base de soufre ont ensuite permis d'accroître cette température jusqu'à 35 K <sup>[87]</sup>.

---

[82]- I. Fujita, Y. Teki, T. Takui, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Iwamura, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Am. Soc.*, 1990, 112, 4074 .

[83]- M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 189, 401.

[84]- M. Okumura, K. Yamayushi, M. Nakano, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 207, 1

[85]- M. Kinoshita, P. Turek, M. Tumara, K. Nozawa, M. Ishikawa, Takahashi, K. Awaga, T. Inab, Y. Maruyama, *Chem. Lett.*, 1991, 1225.

[86]- A. Lappas, K. Pracides, K. Vavkis, D. Arcon, R. Blinc, P. Cevc, A. Amato, R. Feyerhern, F. N. Gyax, A. Schenck, *Science*, 1995, 267, 1799.

[87]- A. J. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J. M. Rawson, C. I. Gregory, B. K. Tanner, W. Cleqq, M. R. J-Elsegood, F. Palacio. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 2533

De plus hautes températures de Curie sont obtenues en utilisant une approche organométallique mixte, c'est-à-dire en assemblant des centres moléculaires inorganiques de type métallocènes et des

radicaux organiques. Cependant, l'utilisation des méthodes de la chimie de coordination a réellement permis le développement de cette thématique. La richesse de la chimie de coordination réside dans l'association de ligands organiques variés avec une multitude d'ions métalliques par les méthodes de chimie douce (en solution et à des températures modérées). Dès lors, le magnétisme moléculaire s'est rapidement enrichi de nouveaux matériaux. Ainsi, le chimiste peut moduler la synthèse au gré de son imagination, en développant de nouveaux ligands et en associant différents types de métaux. En effet, il existe un large panel d'ions métalliques avec divers nombres d'oxydation et diverses géométries (tétraédrique, octaédrique...). Dans ce type de matériaux, les porteurs des spins sont généralement des ions des métaux de transition, avec des spins pouvant varier de  $1/2$  à  $5/2$  et jusqu'à  $7/2$  pour les ions Terres-Rares. Le choix judicieux des métaux, des ligands et le contrôle des effets stériques et électroniques permet d'élaborer des édifices polymétalliques présentant des architectures aux dimensionnalités variées ; avec des propriétés magnétiquement contrôlées.

Le choix des ligands est prépondérant pour contrôler la nature et l'amplitude des interactions magnétiques. Ce point est crucial pour l'obtention de température d'ordre élevé. Pour cela, différentes stratégies ont été suivies pour élaborer d'une part, des aimants moléculaires tridimensionnels de plus en plus performants et, d'autre part, pour réduire la taille des édifices jusqu'à l'obtention de molécules uniques se comportant comme des aimants : molécules-aimants ou en anglais « Single Molecule Magnets » (SMMs).

### **V -Aimants à base des composés de coordination :**

Les porteurs de spins des composés de coordination sont des ions métalliques qui doivent interagir au travers d'un réseau tridimensionnel formé par des ligands pontant qui vont à la fois connecter et coupler magnétiquement les ions. L'utilisation de complexes métalliques issus de la chimie de coordination comme brique offre beaucoup d'avantages. Ces ions possèdent des nombres de coordination et des géométries très variées qui facilitent la construction de composés supramoléculaires dans lesquels les ions sont connectés suivant un réseau 3D. La nature des interactions d'échange dépend du remplissage ainsi que de la géométrie des orbitales magnétiques des ions qui interagissent. Dans la plupart des cas, c'est un comportement antiferromagnétique qui est observé. Il est cependant possible d'obtenir un spin résultant non nul en utilisant des spins de valeurs différentes (ferrimagnétisme). Il est important de noter que c'est le ligand utilisé qui va permettre de faire croître le réseau, il est également important que de fortes interactions prennent naissance entre les différents porteurs de spins.

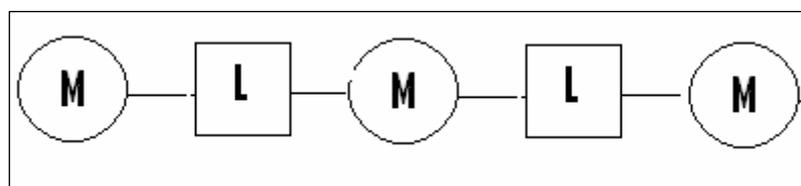
Nous présentons ci-dessous les principales stratégies suivies pour obtenir des matériaux magnétiques moléculaires basés sur la chimie de coordination et leur extension vers les matériaux multifonctionnels, combinant ou faisant interagir le magnétisme avec d'autres propriétés telles que la conduction électronique ou la commutation optique.

**a) Composés monométalliques (0D) :**

Le  $\beta$ -phtalocyanine de manganèse(II) est l'un des premiers aimants moléculaires à avoir été caractérisé [88]. La température critique de ce système est de 8.9 K et correspond à un ordre antiferromagnétique tridimensionnel engendrant un comportement d'aimant faible, toutefois, ces systèmes présentent des limites évidentes dues à la faiblesse des interactions. Il est en effet important de pouvoir faire interagir des moments magnétiques les plus importants possibles afin d'obtenir des propriétés magnétiques plus intéressantes. Les magnéto-chimistes cherchent à agrandir la taille des systèmes en créant des systèmes étendus à travers différentes géométries.

**b) Composés monodimensionnels (1D) :**

L'architecture générale de ces composés résulte de l'alternance régulière et linéaire d'un centre métallique et d'un ligand pontant



**Figure (II.6) : Système monodimensionnel alternant un métal M, porteur de spins et un ligand L diamagnétique.**

---

[88] -C. G. Barraclough, R. L. Martin, S. Mitra, R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.*, 1970, 53, 1638

Afin de faire varier la nature des porteurs de spins dans ces systèmes, les ligands de types oxalanato et leurs dérivés ont été largement utilisés leur asymétrie permettant un contrôle de la complexation de différents centres métalliques :

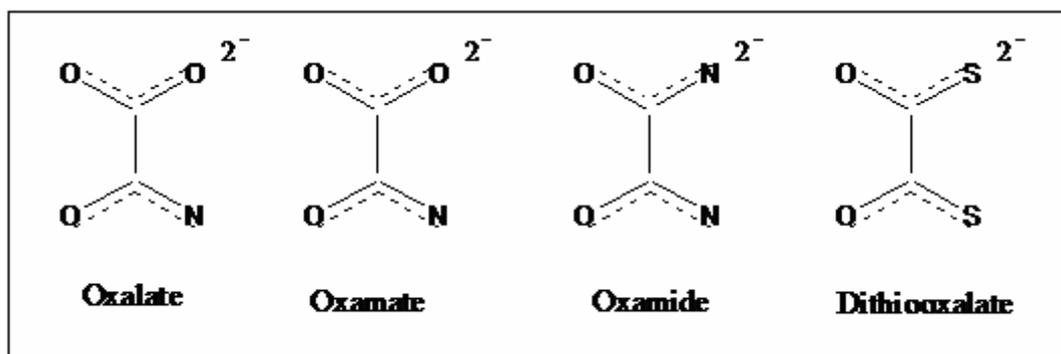


Figure (II.7) : Ligands organiques bisbidentes de la famille oxalato.

Il a ainsi été possible d'obtenir de nombreux composés <sup>[89,90,91]</sup> de formule générale  $[\text{Cat}[\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{II}}(\text{OX})_3]]$  résultant de l'association d'un métal  $\text{M}^{\text{II}}$  et d'un précurseur  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{OX})_3]^{3-}$  où  $\text{OX}^{2-}$  est un anion oxalato. Cette architecture est rencontrée avec différents métaux  $\text{M}$  (Mn, Fe, Co, Ni, Cu), le métal  $\text{M}$  étant du chrome ou du fer, dans le cas du chrome les interactions sont ferromagnétiques alors que le fer présente des interactions antiferromagnétiques <sup>[92]</sup>. Un autre aspect fondamental de cette approche est le contrôle des interactions inter-chaînes afin de prévenir le diamagnétisme résultant. Pour cela, d'autres ligands pontants analogues ont été utilisés avec l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

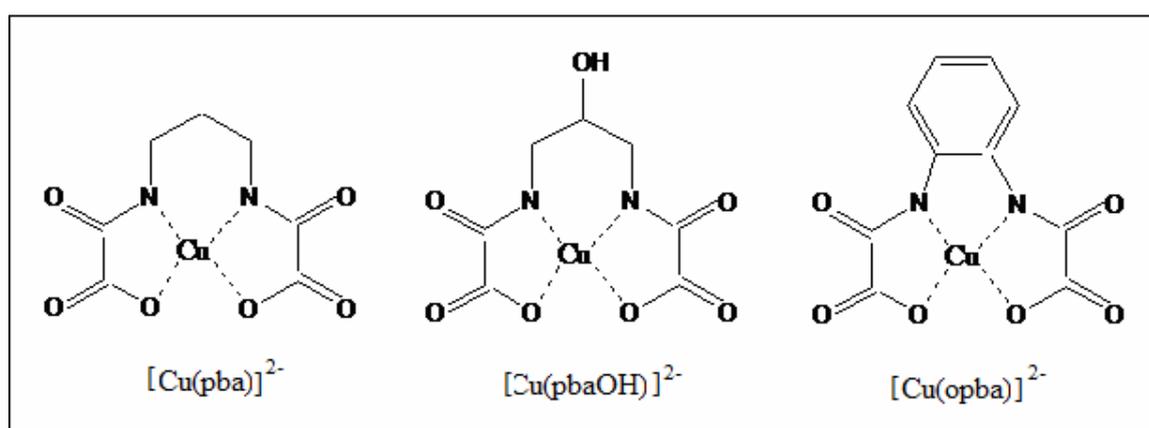


Figure (II.8) : Briques moléculaires analogues des oxalates.

[89] -A. Gleizes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7373

[90] -A. Gleizes, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3727

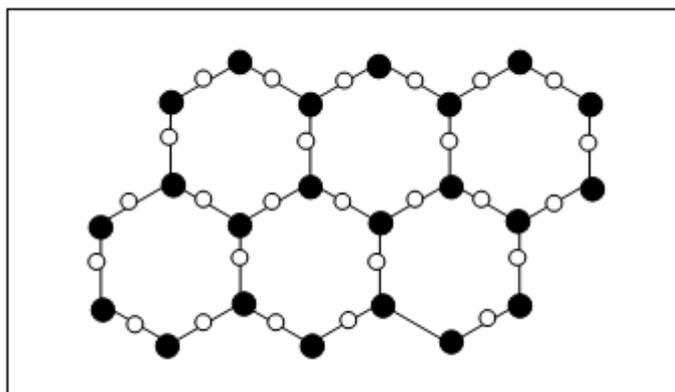
[91] -M. Verdaguer, A. Gleizes, J. P. Renard, J. Seiden, *Phys Revs.*, 1984, B29, 5144

[92] -C. Mathonière, C. J. Nattal, S. G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1201

L'association de ces briques paramagnétiques à des atomes de manganèse(II) a permis dans tous les cas d'obtenir des chaînes bimétalliques alternées ferrimagnétiques <sup>[93, 94, 95]</sup>, dans le cas de la brique moléculaire  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ , le composé résultant  $[\text{Mn}[\text{Cu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  présente une transition ferromagnétique vers 4.6 K. Après déshydratation, la transition a lieu vers 30K. de plus, le composé issu de  $[\text{Cu}(\text{pbaOH})]^{2-}$ . A sa transition ferromagnétique à 2.2K. Enfin les structures obtenues avec  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  sont de nature différentes suivant le nombre de molécules de solvant au sein de la structure :  $[\text{Mn}[\text{Cu}(\text{opba})(\text{DMSO})_3]_n$  chaîne en Zig-Zag ;  $[\text{Mn}[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})_3]_n$  chaîne linéaire.

### c) Composés bidimensionnels (2D) :

Dans certaines conditions <sup>[96]</sup>, la même brique peut conduire à des structures du type nid d'abeille de la forme  $[(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})_3]_n$  avec un ion  $\text{Mn}^{\text{II}}$  à chaque sommet d'hexagone et un atome de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  au milieu de chaque arête.



**Figure (II.9) : Structure type d'abeille.**

[93] - O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 782

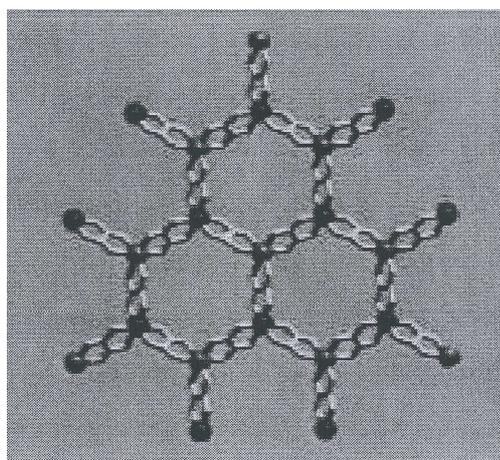
[94] - Y. Pei, O. Kahn, , *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3143.

[95] - Y. Pei, M. Verdaguer, J. O. Kahn, Sletten, , J. P. Renard, *Inorg. Chem.* , 1987, 26, 138

[96] - H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6738

Nous avons dans ce cas une structure bidimensionnelle présentant des comportements ferromagnétiques dont les températures de curie sont comprises entre 15 et 30K avec respectivement  $Mn^{II}$  et  $Co^{II}$ .

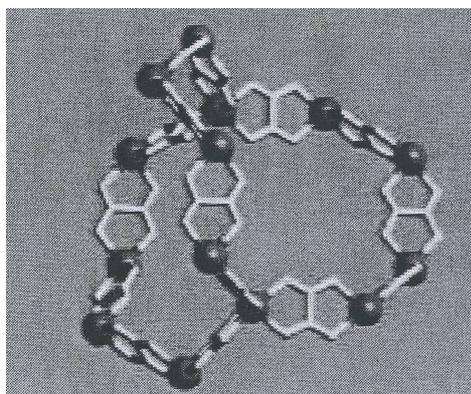
De telles structures analogues ont également été obtenues avec des ligands oxalates<sup>[97-98]</sup> des complexes de la forme  $[Cat[M^{II}[M^{III}(OX)_3]_n]$  celle-ci est constituée de couches formées par les nids d'abeille séparées par des cation<sup>[99]</sup>. Dans chaque couche, les sites  $M^{III}$  ont la même chiralité ( $\Lambda$  ou  $\Delta$ ) alors que tous les sites  $M^{II}$  sont de l'autre chiralité (respectivement  $\Delta$  ou  $\Lambda$ ), de cette façon la structure globale est achirale et bidimensionnelle.



**Figure (II.10) : Association des chiralités  $\Lambda$   $\Delta$  donnant la structure type nid d'abeille<sup>(a)</sup>**

#### **d) Composés tridimensionnels (3D) :**

Dans le cas où chiralité des deux sites de coordination est la même, l'organisation générale est tridimensionnelle et la structure est chirale



**Figure (II.11) : Réseau tridimensionnel chiral.**

[97] - S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, *New J. Chem.*, 1998, 117

[98] - S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, H. Hauser, M. E. Von Arx, P. Fischer, *Synthetic Metals.*, 1997, 85, 1689

[99] - S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, H. Hauser, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1451

Il existe au sein de la structure des cavités remplies par des cations de la structure. Ce sont en fait ces derniers qui forcent l'organisation 2D ou 3D du système au travers d'un effet template, le choix du cation est donc de toute première importance lors de la construction de tels édifices. La synthèse énantiosélective de réseaux de formule générale  $[M_2(OX)_3]_n$  est ainsi possible grâce à l'utilisation de briques énantiomériquement pures<sup>[100]</sup>. Il est alors possible de caractériser des polymères bi ou tridimensionnels optiquement actifs.

Afin d'augmenter encore les interactions entre centres métalliques, des systèmes tridimensionnels sont formés à partir de pont cyanure dans les trois directions de l'espace. Ils se basent en fait sur le plus vieux aimant moléculaire : le bleu de Prusse de formule  $Fe_4^{III}(Fe^{II}(CN)_6)_3 \cdot 15H_2O$ <sup>[101]</sup> et dont la température de curie est 5.5 K, il s'agit en fait de l'assemblage de briques  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  par l'intermédiaire du cation  $Fe^{III}$ . A l'heure actuelle d'autres métaux autre que le fer, ainsi que des systèmes bimétalliques sont étudiés ayant ce type d'architecture. Il a été possible d'augmenter la température de Curie jusqu'à l'ambiante<sup>[102]</sup>, Il s'agit d'un complexe mixte  $V(Cr(CN)_{0.86} \cdot 2.8H_2O)$  qui laisse envisager des applications industrielles de tels systèmes.

---

[100] - R. Andrés, M. Gruselle, B. Malézieux, M. Verdagner, J. Vaissermann, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4637

[101] - O. Kahn, *Nature.*, 1995, **378**, 667

[102] - S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahés, P. Veillet, M. Verdagner., *Nature*, 1995, **378**, 701

## **V-Les molécules aimants (composés finis)** <sup>[103, 104, 105]</sup> .

Il s'agit du domaine d'investigation le plus récent dans le cadre de magnétisme moléculaire qui donne une alternative à l'obtention d'aimants à l'échelle nanométrique. Les composés répondant à la terminologie de molécules aimants sont en fait d'agrégats métalliques isolés les uns des autres et présentant un comportement magnétique rappelant celui d'un aimant classique, à savoir un cycle d'hystérésis sans pour autant présenter d'ordre tridimensionnel. Ce nom est en fait un abus de langage car un aimant possède des longueurs de corrélation de spin qui divergent alors que ça ne peut pas être le cas pour une molécule individuelle, cependant le terme est évocateur et c'est pourquoi il est couramment utilisé aujourd'hui.

D'un point de vue fondamental, ces composés permettent de comprendre les limites de taille entre les domaines macro et microscopique (transition entre les théories classiques et quantiques). D'un point de vue plus pratique, ces aimants moléculaires correspondent aux exigences technologiques toujours plus présentes pour la miniaturisation des composés électroniques.

Le développement fulgurant de cette voie de synthèse a été déclenché par l'étude d'un complexe de Mn<sub>12</sub> présentant un comportement d'aimant moléculaire<sup>[78,79]</sup> ; c'est-à-dire qu'en dessous d'une certaine température, ce cluster présente un spin  $S=10$  à l'état fondamental et une anisotropie magnétique importante. Cette anisotropie magnétique résulte d'un couplage Spin-Orbite qui provoque une levée de dégénérescence partielle de l'état fondamental et ce en l'absence de champ magnétique extérieur. Ceci induit un blocage du moment magnétique de la molécule dans une direction privilégiée en dessous d'une température caractéristique du système dite température de blocage de 62 K<sup>[80]</sup> dans le cas de Mn<sub>12</sub>. ce comportement a été expliqué grâce à la mise en évidence d'un effet tunnel magnétique expliquant une orientation privilégiée du spin sans instauration d'un ordre magnétique pour ce matériaux.

---

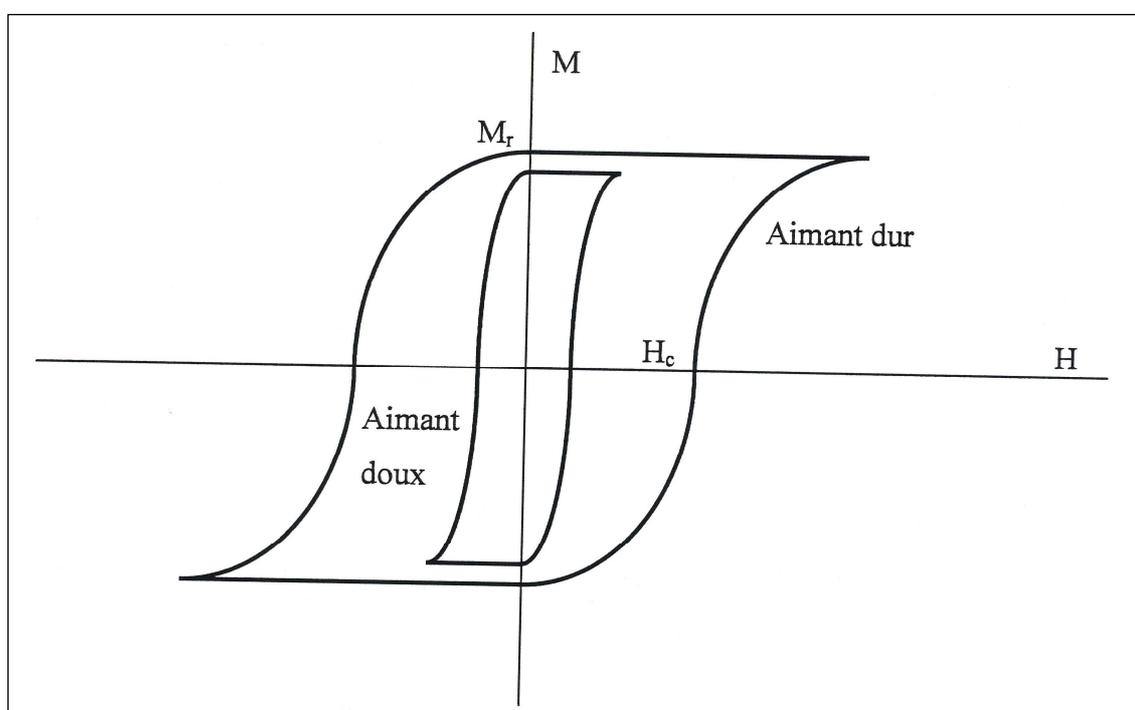
[103] - D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 268

[104] - R. Sessoli, H-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Falting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1804

[105] - R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141

Ce sont des systèmes polymétalliques de taille finie possédant un certain nombre de centres magnétiques.

Le plus grand intérêt de ces agrégats moléculaires réside dans la découverte qu'une telle molécule peut adopter le comportement d'un aimant, les SMMs est celui de la molécule isolée et non pas du solide. Ces clusters polymétalliques présentent en effet, une bi-stabilité magnétique en dessous d'une température appelée température de blocage de l'aimantation. L'aimantation acquise par l'agrégat présente un temps de relaxation caractéristique. Cette bi-stabilité se traduit par la présence d'une boucle d'hystérésis, reflet des deux orientations préférentielles de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué [figure (II.12)].



**Figure (II.12) : Boucle d'hystérésis caractéristique du comportement des SMMs.**

En plus de leur faible taille, les molécules-aimants présentent de nombreux autres avantages par rapport aux aimants classiques, elles sont en effet généralement solubles dans des solvants organiques alors que dans la plupart des cas les particules magnétiques classiques comme les oxydes métalliques ne le sont pas. Ceci permet une malléabilité assez importante en vue d'une organisation sur des surfaces par exemple. Les ligands entourant les ions métalliques préviennent de potentielles interactions magnétiques entre les différents clusters. De plus, contrairement aux particules magnétiques, les molécules-aimants ont une taille uniforme et présentent également une

grande stabilité à l'air. Ces deux caractéristiques laissent envisager un stockage moléculaire de l'information, de nombreuses études ont permis l'élaboration des nouvelles molécules-aimants à base de manganèse mais aussi de fer, de vanadium, de cobalt et de nickel.

La caractérisation de tels systèmes par des études magnétiques dynamiques au travers de mesures de susceptibilités magnétiques alternatives, on caractérise alors l'anisotropie  $D$  du système considéré ainsi que sa température de blocage. L'objectif des recherches actuelles est d'augmenter la température de blocage et le temps de relaxation. De nombreuses stratégies ont été alors développées, principalement axées sur l'augmentation du spin total ( $S$ ) et de l'anisotropie magnétique ( $D$ ). En effet, ces deux grandeurs, affectent l'énergie nécessaire au changement d'orientation et donc de la relaxation, cette énergie de réorientation est proportionnelle à  $DS^2$ , plus elle est grande, moins le basculement de l'aimantation est facile, plus le système est di-stable à des températures élevées.

*Chapitre 2*  
*Synthèse et caractérisation des*  
*nouveaux complexes*  
*organométallique*

## I- Synthèse des complexes organométalliques à base des acides aminés

Dans cette partie de thèse nous avons exploré plusieurs voies de synthèses issues de la chimie de coordination afin d'obtenir des complexes aux architectures et comportement variés : un nouveau complexe mononucléaire ; des matériaux moléculaires étendus et des agrégats métalliques. Compte tenu de l'importance de la géométrie des centres magnétiques et de leur environnement, une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal a systématiquement été menée sur les complexes formés, ainsi qu'une étude des propriétés magnétiques.

Lors de ces travaux de recherche ; et comme l'apporte le titre de cette thèse (**Synthèse des complexes organométalliques à base d'acides aminés**) ; on a essayé dans un premier pas d'avoir des complexes simple (mononucléaire) à partir des différents sels de métaux (Cu, Ni, Mn, Fe, Zn,...) et d'acides aminés connus. Et comme c'est un domaine très étudié toutes les structures a trouvées sont déjà connues à l'exception de deux ; la première est à base de Nickel et DL-Valine ; et la deuxième est à basé de cuivre et L-Sérine.

Dans un deuxième approche nous avons exploré une voie de synthèse issues de la chimie de coordination <sup>[106, 107]</sup> afin d'obtenir des complexes aux architectures très variées. L'un des facteurs essentiels régissant les interactions magnétiques et l'agencement des centres métalliques les uns par rapport aux autres au sein et entre les édifices moléculaires.

---

[106] C. Aronica, «Ingénierie de matériaux magnétiques à base moléculaire» Thèse de Doctorat, Université Lyon1, 2006.

[107] S. Petit, «Elaboration de nouveaux complexes de coordination d'éléments de transition d et f» Thèse de Doctorat, Université Lyon1, 2007.

***1) Diaquabis (DL-Valinato- $K_2N,O$ )***

***nickel(II) [DIVALNi]***

## **I-1) Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N,O) nickel(II) [DIVALNi]**

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

Les acides aminés sont connus dans la chimie de coordination par leurs flexibilité de mode de coordination [108, 109, 110, 111,112 ,113 ,114] ; ils peuvent se coordiner avec leurs fonctions carboxylate et/ou leurs fonctions amine. À cause de leurs propriétés biochimiques et pharmaceutiques ; les complexes acide aminé-métal et leurs dérivés présentent un intérêt certain. C'est dans ce cadre qu'on a synthétisé, caractérisé le Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N,O) nickel(II).

### **1-2-Synthèse :**

A une solution aqueuse de DL-Valine (117 mg, 1mmol, 10 ml) on ajoute goutte à goutte une solution de NiCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (0.061mg, 0.5 mmol) dans 10 ml de méthanol, 0.2 ml de triéthyl amine est alors ajoutée. Après 15 mn d'agitation la solution bleu intense est filtrée et laissée en évaporation lente. Des cristaux bleus (50 mg) en forme des plaquettes sont récupérés par filtration après deux semaines, et soigneusement lavés avec une solution du méthanol.

---

[108] Patrick, D., Prasad, P. K. & Sarkar, B. (2003). *Inorg. Chem.* 42, 7366–7368.

[109]E.E. Castellano, G. Oliva, J.Z. Schpector, *Acta Cryst.* 1986. C42, 16-19

[110]D. Van Der Helm, M. Bilayet Hossain, *Acta Cryst.* 1969, B25, 457-459

[111] Lou, B.-Y., Yuan, D.-Q., Wu, B.-L., Han, L., Jiang, F.-L. & Hong, M.-C. (2005). *Inorg. Chem. Commun.* 8, 539–542.

[112]T.Fawcett, M. Ushay, J.Rose, R.A. Lalancette, H.J.Schugar; *inorg. Chem.*, 1979, 18(2), 327-332.

[113] B. V. PRELESNIK, R. HERAK and Z. TOMIC; *Polyhedron* Vol. 9, No. 17, pp. 2149-2152, 1990.

[114] Zhou, X.-H., Le, X.-Y., Long, L.-S. & Chen, S. (2005). *J. Chem. Res. Chin. Univ.* 21, 119–122.

### 1-3- Etude cristallographique :

#### 1-3. 1- Résolution et affinement de la structure :

Le composé Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N, O) nickel(II), de formule NiC<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique avec les paramètres de maille suivants : a = 24.89(0) Å, b = 5.87 (0) Å, c = 10.079(0) Å et  $\beta = 90.44(0)^\circ$ , avec quatre motifs par maille.

La structure de ce complexe a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX où nous avons utilisés le programme Sir pour déterminer le modèle structural, Ainsi les positions des atomes de C, N, O et Ni ont été trouvées en premier. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de cartes Fourier différence, lors de l'affinement de la structure en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes non hydrogène par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL.97. Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenus les facteurs de reliabilité R = 5.31% et Rw = 15.07% avec une estimée de la variance de 1.026.

#### Tableau 1.1 : Données Cristallographiques.

##### Données Cristallographiques

C<sub>40</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>24</sub>Ni<sub>4</sub>

Z = 4

Mr = 325

Dx = 1.47 mg m<sup>-3</sup>

Monoclinique

radiation K $\alpha$  du Mo  $\lambda = 0.71073$  Å

C2/c

Maille à partir de 2185 réflexions

a = 24.89 (0) Å

$\mu = 1.34$  mm<sup>-1</sup>

b = 5.87 (0) Å

T = 293 K

c = 10.08 (0) Å

prismatique, bleu

$\beta = 90.44 (0)^\circ$

0.1 x 0.1 x 0.1 mm

V = 1472.42 (0) Å<sup>3</sup>

##### Condition d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD

Rint = 0.023

F(000) 687.9

$\theta = 3.3-29.1^\circ$

2185 réflexions mesurées

h = -31  $\rightarrow$  16

1398 réflexions indépendantes

k = -4  $\rightarrow$  7

1053 réflexions I > 2 $\sigma$ (I)

l = -13  $\rightarrow$  10

##### Affinement:

Affinement en F<sup>2</sup>

( $\Delta/\sigma$ )max = 0.020

R=0.053

$\Delta\rho_{\max} = 0.48$  eÅ<sup>-3</sup>

$\omega$ R= 0.150

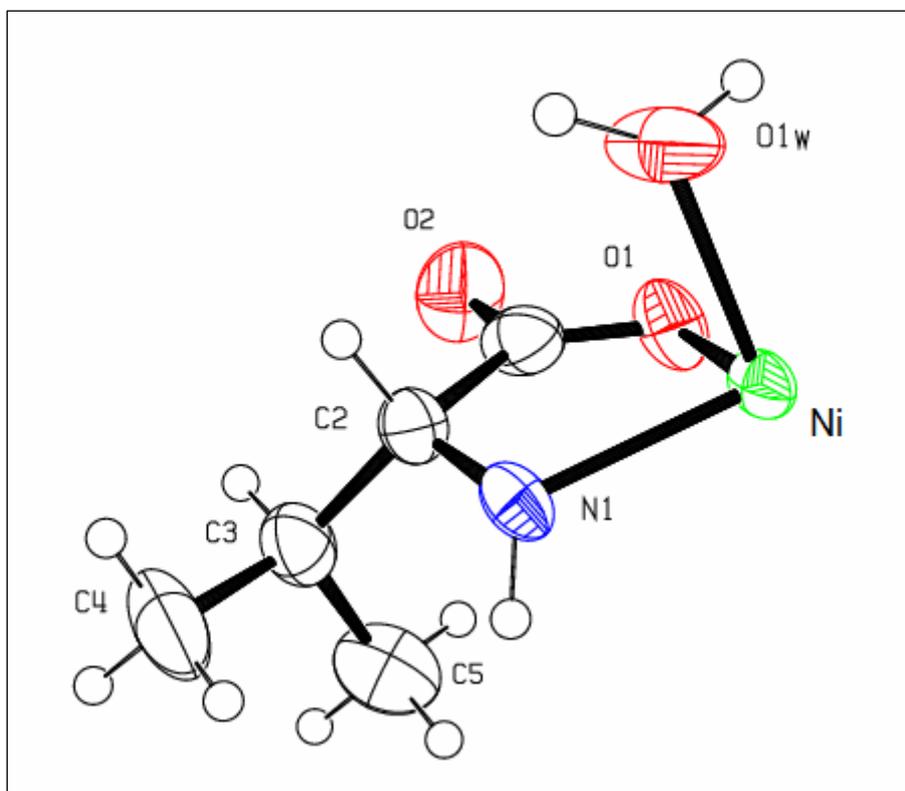
$\Delta\rho_{\min} = -1.26$  eÅ<sup>-3</sup>

S = 1.026

94 paramètres

#### 1-3. 2- Description de la structure :

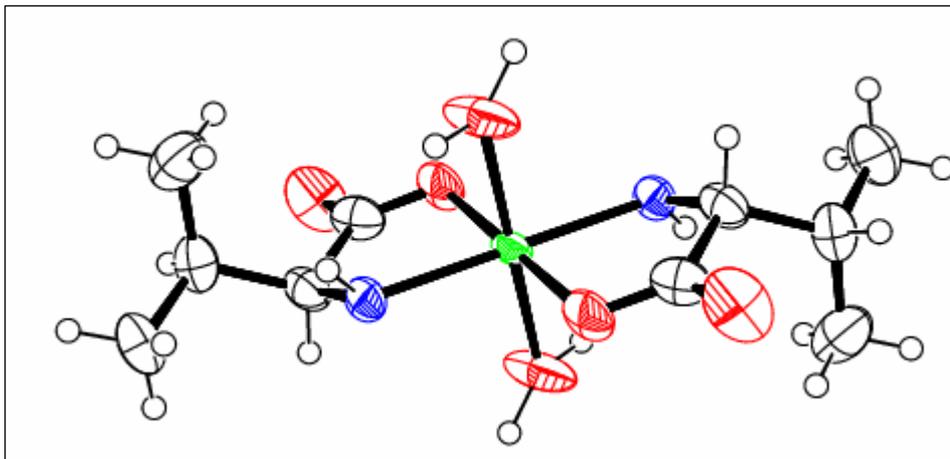
La diffraction des rayons X a été effectuée sur un cristal en forme parallélépipédique de couleur bleu. Le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $C2/c$ . L'unité asymétrique est constituée d'un atome de Nickel, un ligand (ion valinate), et une molécule d'eau [figure (1.1)].(moitié de la molécule)



**Figure (1.1) : L'unité asymétrique du complexe Diaquabis (DL-Valinato- $K_2N,O$ ) nickel(II)**

La structure de ce complexe [figure (1.2)] est formée d'unités Diaquabis (DL-Valinato- $K_2N,O$ ) nickel(II) mononucléaires, dans lequel l'ion Ni (site de symétrie) montre la géométrie octaédrique parfaite en se liant à un ion bidenté valinate de configuration (L), et un deuxième ion bidenté valinate de configuration (D) et de deux molécules d'eau en position trans.

La base carrée de cet octaèdre est constitué de deux atomes d'oxygènes, des fonctions acides et de deux azotes des fonctions amine, les deux sommets constituent les oxygènes des deux molécules d'eau.



**Figure (1.2) : Environnement octaédrique du nickel dans le complexe Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N,O) nickel(II)**

Chaque ion valinate chélaté avec l'ion métallique grâce à son atome d'azote N de la fonction amine et l'un des atomes d'oxygène de la fonction carboxylate. Les angles et les distances des liaisons Ni-OC (C = carboxylate)), Ni-Ow (w=eau) et Ni-N et [Tableau (1.2)] est comparable à celle trouvée dans la littérature<sup>[115, 116]</sup>. La liaison C-O de l'atome non coordonné de la fonction carboxylate [C1-O2 = 1,234 (5) Å] n'est que légèrement plus courte que la liaison coordonné à l'ion Ni [C1-O1 = 1.261 (0) Å], suggérant la participation de l'atome d'oxygène O(2) à des liaisons hydrogène<sup>[117,118]</sup>, tel que décrit ci-dessous.

**Tableau (1.2) : Distances (Å) et angles (°) dans Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N,O) nickel(II).**

liaison	Distances (Å)
Ni1—O1	2.020 (3)
Ni1—O3	2.094 (3)
Ni1—N1	2.084 (3)
Angle (°)	Valeur (°)
O1-Ni-N1	98.30(13)
O1-Ni-Ow	89.12(13)
N1-Ni-Ow	91.57(13)

[115] Gong, Y.-Q., Cheng, Y.-F., Gu, J.-M. & Hu, X.-R. (1997). Polyhedron, 16, 37433746.

[116] O. Varsiane, J. Felcman, J.L. Miranda, J.M.S.Skakle; Acta Cryst. 2005. E61, m2717-m2519.

[117] Abdel-Rahmand, L. H., Battaglia, L. P., Cauzzi, D., Sgarabotto, P. & Mahmoud, M. R. (1996). Polyhedron, 15, 1783–1791.

[118] Menabue, L., Saladini, M., Bavoso, A. & Ostuni, A. (1998). Inorg. Chim. Acta, 268, 205–210.

L'unité asymétrique se développe le long de l'axe OX [Figure (1.3)].

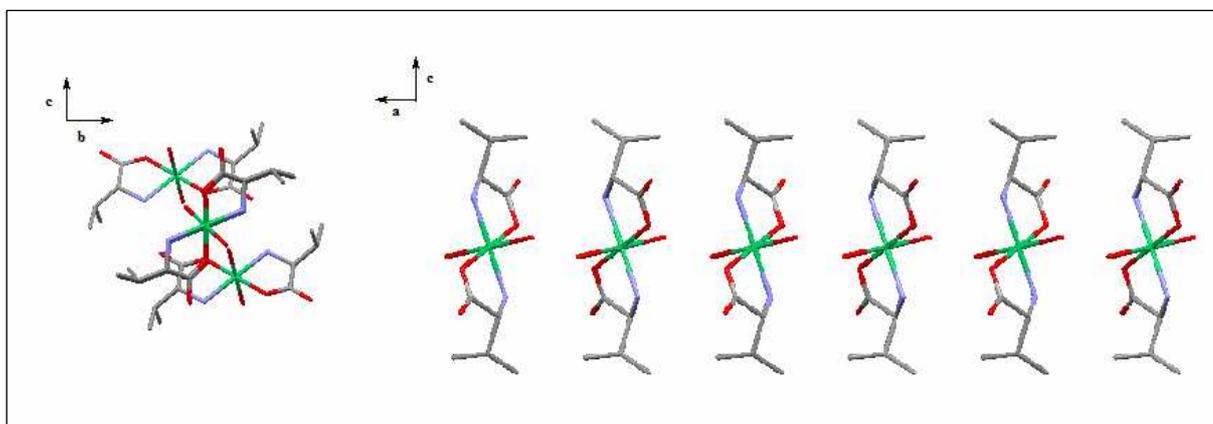


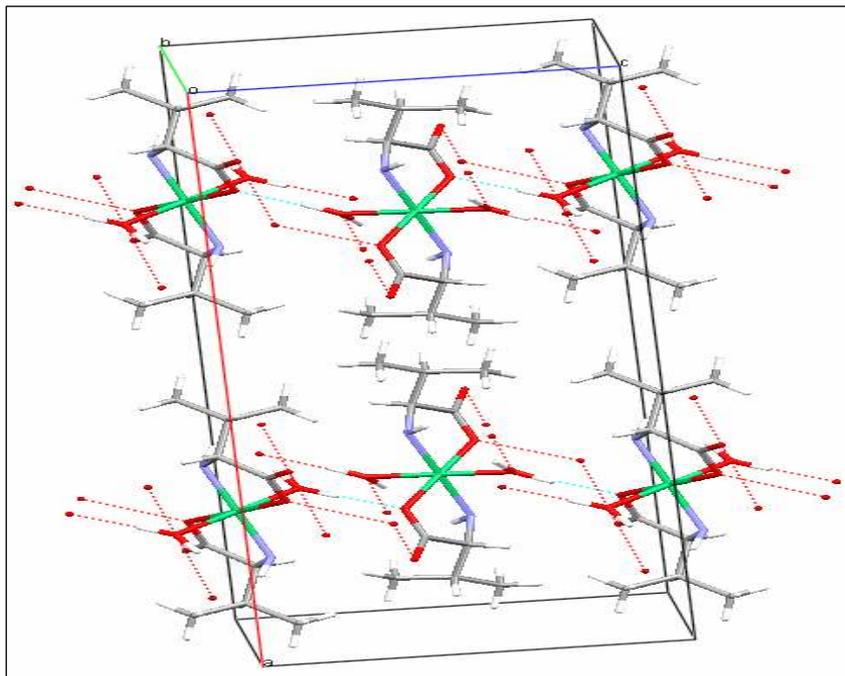
Figure (1.3) : Regroupement aligné suivant l'axe a au sein du complexe.

L'édifice cristallin de ce complexe **Figure (1.4)** comporte deux type de liaison hydrogène N-H...O et O-H ... O (**tableau (1.3)**). L'atome coordonné de la fonction oxalate O1 forme une liaison hydrogène intermoléculaire avec l'oxygène de la molécule d'eau O1w. L'atome O2 non-coordonnée au métal accepte des liaisons hydrogène avec deux molécules différentes voisine. L'assemblage de ces interactions forme à un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène.

Tableau (1. 3) : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

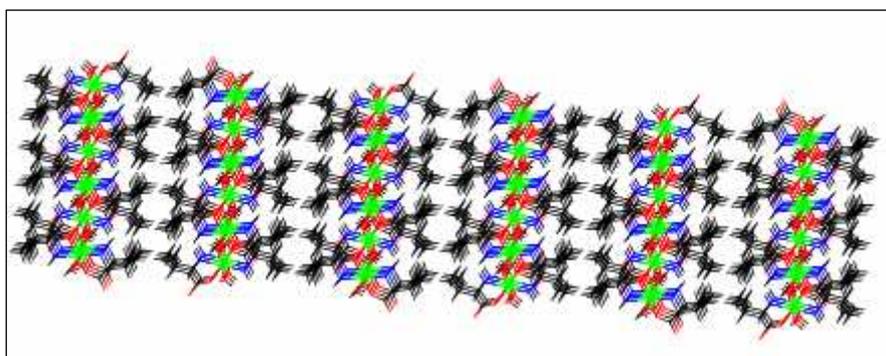
D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1-- H1N.. O2(i)	0.92(3)	2.45(3)	3.286(5)	152(3)
O1W-- H1W.. O1(ii)	0.9500	1.7400	<b>2.684(4)</b>	172.00
O1W-- H2W.. O2(iii)	0.8700	2.0400	2.856(5)	155.00
C5 -- H5A.. O2(i)	0.9600	2.5300	3.483(6)	170.00

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



**Figure (1.4) : Les liaisons hydrogène au sein du complexe Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N,O) nickel(II).**

La présence des liaisons hydrogène vient renforcer l'empilement cristallin suivant les trois directions a, b, c (**Figure (1.5)**) donnant lieu à des empilements denses.



**Figure (1.5) : Empilement du complexe Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N,O) nickel(II).**

#### **1.4. Conclusion :**

Avec le DL-valine, nous avons synthétisé un composé à base de nickel. L'obtention du complexe [Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N,O) nickel(II)] de formule [Ni<sup>II</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], constitue un résultat intéressant du fait que la structure est originale. Les études cristallographiques ont montré qu'on a deux configuration différentes de la valine qui se chélates avec les deux fonctions amine et carboxyle ; pour compléter la sphère de la coordination deux molécules d'eau se chélates. Notons aussi que la cohésion de l'édifice cristallin est assurée par l'existence de forte liaisons hydrogène.

**2) *Poly*[[*(2-amino-3-hydroxypropianato)*  
*cuivre (II)*] $\mu$ -*2-amino-3-hydroxypropianato*]  
*[P-2AHCu]***

## **I-2) Poly[[**(2-amino-3-hydroxypropiano)** cuivre (II)]**μ-2-amino-3-hydroxypropiano**] [**P-2AHCu**]**

### **2-1-Synthèse :**

La L-serine (210 mg, 2mmol) est dissoute dans 20 ml d'eau distillée auxquels on ajoute CuCl<sub>2</sub>. (170 mg, 1mmol) dissout dans 10 ml de méthanol et 0.5 ml de triméthyl amine. La solution passe du vert clair au bleu très intense ; après filtration, la solution est laissée en évaporation lente, 120 mg de cristaux bleus sont obtenus.

### **2-2- Etude cristallographique :**

#### **2-2. a- Enregistrement des intensités**

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.4 x 0.3 x 0.2 mm<sup>3</sup>) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K $\alpha$  de Mo. ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) à 100 K°. Les mesures ont été effectuées dans un domaine en  $\theta$  allant de 2.0-27.8°. Les données cristallographiques sont présentées dans le **Tableau (2.1)**.

#### **2.2. b. Résolution et affinement de la structure**

L'ensemble des données de diffraction du composé [**P-2AHCu**] ont été traitées à l'aide du programme WinGX dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub> du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau (2.1). Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR 2004 (Semi Invariants Représentation). L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 4.5 % et pondéré Rw = 12.9 % avec une estimée de la variance de 1.107.

## Tableau 2.1 : Données Cristallographiques.

### Données Cristallographiques

$C_{12}H_{24}N_4O_{12}Cu_2$	$Z = 2$
$M_r = 271.7$	$D_x = 1.91 \text{ mg m}^{-3}$
Monoclinique	radiation $K\alpha$ du Mo $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$P2_1$	Maille à partir de 2031 réflexions
$a = 5.6555 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 2.326 \text{ mm}^{-1}$
$b = 8.4074 (5) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 9.9289 (11) \text{ \AA}$	prismatique, bleu
$\beta = 90.60 (4)^\circ$	$0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$
$V = 472.07 (1) \text{ \AA}^3$	

### Condition d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	$R_{int} = 0.000$
$F(000) \ 277.9$	$\theta = 2.0\text{-}27.8^\circ$
2031 réflexions mesurées	$h = -7 \rightarrow 7$
2025 réflexions indépendantes	$k = -11 \rightarrow 9$
1862 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -12 \rightarrow 13$

### Affinement:

Affinement en $F^2$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.020$
$R=0.045$	$\Delta\rho_{max} = 1.08 \text{ e\AA}^{-3}$
$\omega R = 0.129$	$\Delta\rho_{min} = -0.621 \text{ e\AA}^{-3}$
$S = 1.107$	
137 paramètres	

## 2-2. 2- Description de la structure :

La détermination structurale du complexe [P-2AHCu] a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un ion métallique Cu(II) et deux molécules (L-sérine) en position cis. La structure ainsi formée se développe en chaîne le long de l'axe *b*. Des liaisons Cu-O de l'oxygène de la cétone de la fonction carboxylique de l'acide aminé reliant ces entités assurent le maintien de l'édifice cristallin le long de ces chaînes dans le réseau tridimensionnel.

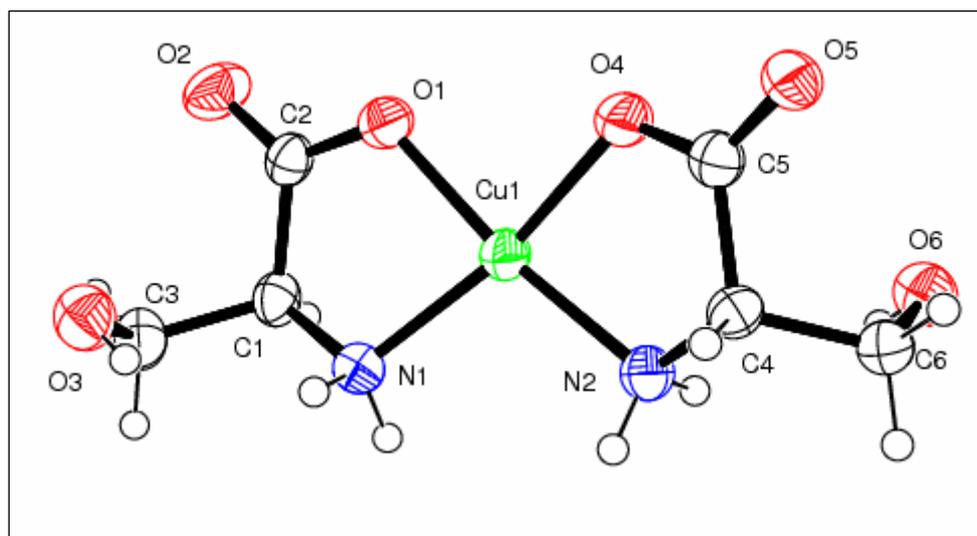


Figure (2.1) : Ortep de l'unité asymétrique du complexe Poly[(2-amino-3-hydroxypropionato) cuivre (II)]  $\mu$ -2-amino-3-hydroxy proprianato].

La structure de ce complexe [Figure (1.2)] est formée d'unités bis (L-Serinato- $K_2N$ , O) cuivre(II), Le cuivre (II) est pentacoordiné à deux atomes d'azote (Cu-N1= 1.992(4) Å<sup>o</sup>) ; (Cu-N2= 1.986(4) Å<sup>o</sup>) , deux atomes d'oxygène (Cu-O1=1.944(4) Å<sup>o</sup>) ; (Cu-O4=1.977(4) Å<sup>o</sup>) et un atome d'oxygène de la fonction (Cu1-O5= 2.372(3) Å<sup>o</sup>) d'unité voisine [Figure (2.2)].

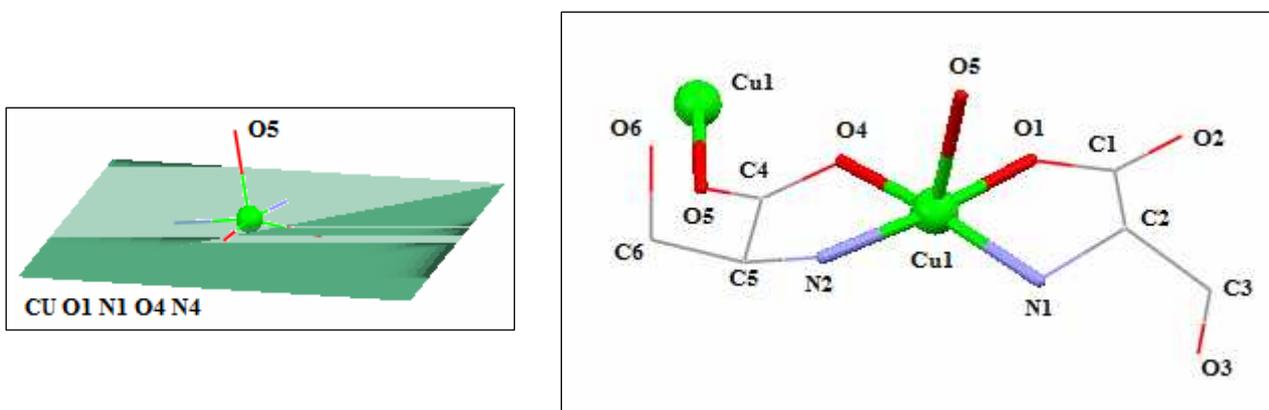


Figure (2.2) : Environnement tétraédrique du centre métallique.

Les distorsions entre la pyramide à base carrée et la bipyramide trigonale ont été calculées à l'aide du paramètre d'Addison  $\tau$  comme indicateur du degré de trigonalité <sup>[119]</sup> la valeur de  $\tau$  est définie comme la différence entre les deux plus grands angles entre les atomes donneur-métal-donneur divisé par 60. Une valeur égale à 0 correspond à une pyramide à base carrée et lorsque cette valeur est égale à 1 cela correspond à une bipyramide trigonale.

**Tableau (2.2) : Angles de liaison métal-donneurs :**

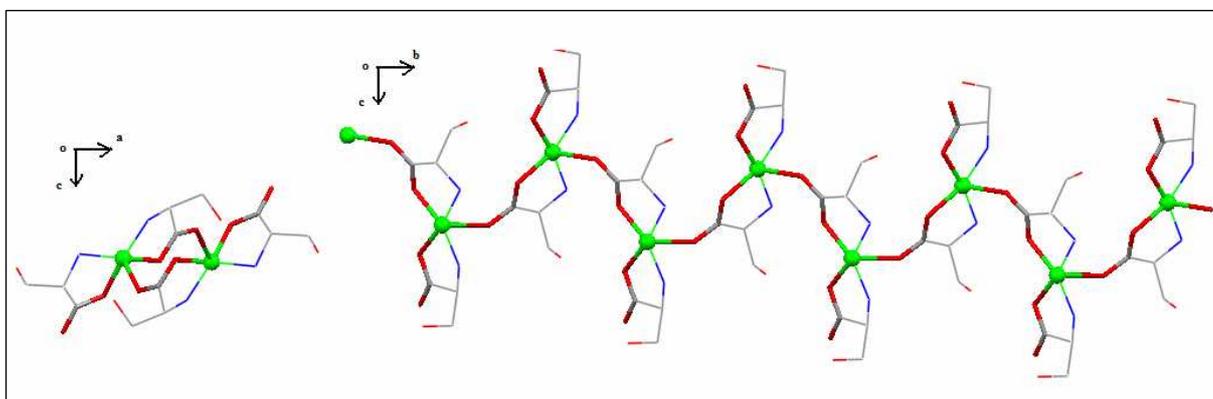
donneur-métal-donneur	Angle (°)
O1-Cu1-O4	88.82(16)
O1-Cu1-O5	90.79(14)
O1-Cu1-N1	83.84(16)
O4-Cu1-O5	106.34(15)
O4-Cu1-N2	82.39(17)
O5-Cu1-N1	87.60(15)
O5-Cu1-N2	92.71(15)
N1-Cu1-N2	104.42(17)
O1-Cu1-N2	<b>171.14(16)</b>
O4-Cu1-N1	<b>164.37(17)</b>

$\tau = 0.1$ . Donc le métal (cuivre) est dans une géométrie de pyramide à base carrée un peu déformée. L'atome métallique est décalé de peu du centre de la base de la pyramide.

Les quatre atomes de la base sont les deux atomes d'oxygène du groupement OH déprotonné de la fonction carbonyle, et deux atomes d'azote de la fonction amine des deux ligands (L). Le sommet de la pyramide est un atome d'une fonction carbonyle d'un ligand voisin. la liaison Cu-O<sub>5</sub> axiale (2.372(3) Å) est plus longue que les liaisons formant la base de la pyramide dû à l'effet de Jahn-Teller.

La chaîne de cuivre se développe selon l'axe b en zig-zag [figure (2.3)].

[119]-A.W. Addison, T. Rao. Nageswara ; J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, J.Chem.Soc., Dalton.Trans, 1984,1349.



**Figure (2.3) : Chaînes infinies suivant l'axe b au sein du complexe.**

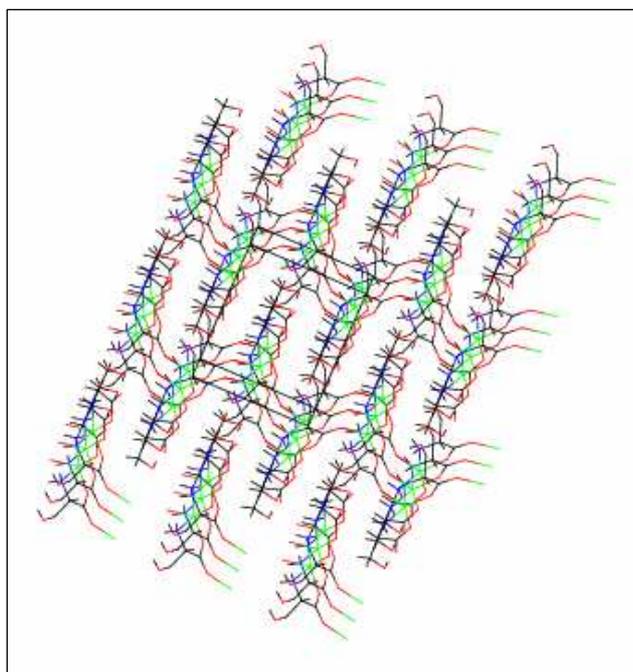
L'empilement cristalline de ce complexe [figure (2.4)] comporte deux type de liaison hydrogène N-H...O et O-H ... O [tableau (2.3)].

**Tableau (2. 3) : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).**

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1-- H1A..O3(i)	0.9000	2.1200	2.943(5)	152.00
N1-- H1B..O2(ii)	0.9000	2.1700	2.967(6)	148.00
N1-- H1B..O3	0.9000	2.5000	2.914(6)	109.00
N2-- H2A..O5(ii)	0.9000	2.3200	3.016(5)	134.00
N2--H2B.. O6	0.9000	2.5900	2.976(6)	107.00
N2-- H2B..O4(iii)	0.9000	2.1600	2.990(6)	153.00
O3--H3..N1	0.8200	2.5800	2.914(6)	106.00
O6--H6..O1(iii)	0.8200	2.2100	2.690(5)	118.00
O6--H6..O4(iii)	0.8200	2.5200	3.327(6)	170.00
C4--H11..O1(ii)	0.9800	2.5400	3.372(6)	142.00

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

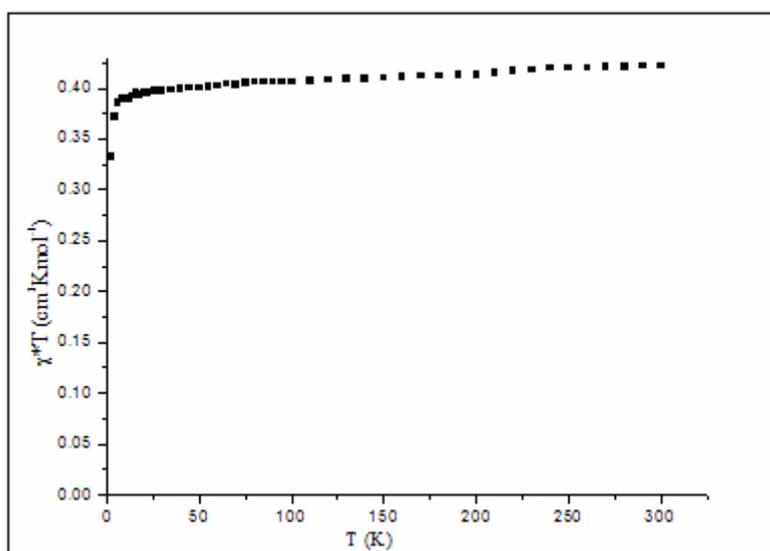
La présence des liaisons hydrogène vient renforcer l'empilement cristallin suivant les trois directions a, b, c figure (2.4) donnant lieu à des empilements denses et très organisés et qui se connectent entre eux par des ponts Cu-O(5).



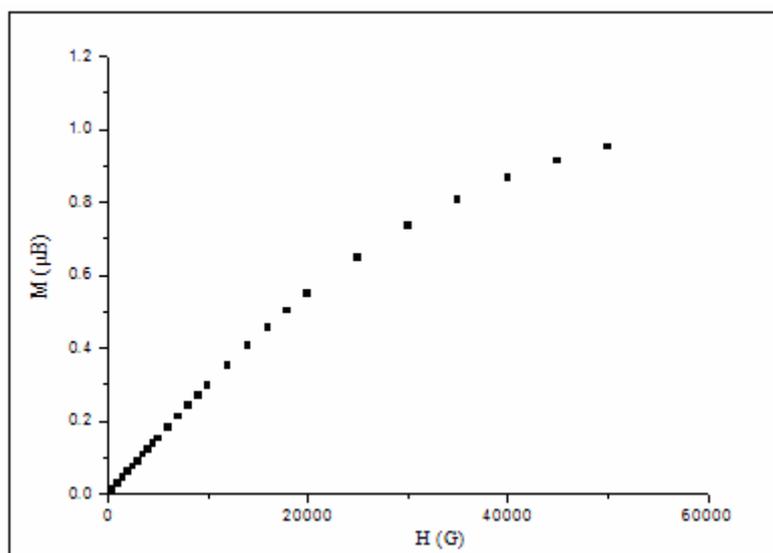
**Figure (2.4) : Packing du complexe chaîne (P-2AH-Cu) suivant l'axe c.**

### 2-3) Propriétés magnétiques de [P-2AHCu] :

Des études des propriétés magnétiques a été menée pour ce composé, la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température de ce complexe est représentée sur la **figure (2.5)**.



**Figure (2.5) : Evolution en température du produit  $\chi T$ . La courbe correspondant à la simulation discutée dans le texte avec une constante de couplage**



**Figure (2.6) : Dépendance de l'aimantation en fonction du champ.**

A 300K ;  $\chi T$  a une valeur de  $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  qui est un peu supérieure à la valeur attendue pour un cuivre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  magnétiquement indépendant.  $\chi T$  diminue progressivement lorsqu'on abaisse la température pour atteindre la valeur de  $0.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 6K, ce comportement est le signe d'interactions antiferromagnétiques dominante au sein du complexe. La valeur de l'aimantation à saturation mesurée à 2K [figure (2.6)] tend vers la valeur attendue pour un (01) cuivre, à savoir,  $1\mu_B$ .

#### **2-4) Conclusion :**

Une nouvelle chaîne de cuivre a été caractérisé par diffraction des rayons x sur mono cristal. Le composé Poly[[ (2-amino-3-hydroxypropiano) cuivre (II)] $\mu$ -2-amino-3-hydroxy propiano] de formule  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2]$  présente un intérêt intéressant du fait d'une structure originale d'une part, et d'autre part ; aux sein du réseau, il existe des interactions antiferromagnétiques, confirmées l'aptitude des ligands type acide aminé à transmettre des interactions électroniques entres centres métalliques dans des polymères inorganiques. De plus ce composé contient des centres chiraux et cristallise dans un groupe non centrosymétrique, laissant prévoir des propriétés optiques.

## II- Synthèse des complexes utilisant des ligands de type « base de Schiff »

### II. a) Synthèse des bases de Schiff

#### Introduction

Dans cette partie, nous allons focaliser nos travaux sur de nouveaux ligands résultant de la condensation entre une amine primaire et une acétone, généralement appelés base de Schiff, ces ligands ont montré d'énormes potentialités en terme de complexation vis-à-vis de centres métalliques. Très attractifs, ces ligands possèdent l'avantage de pouvoir être façonnés à souhait avec une multitude de fonctions chimiques et de groupements donneurs suivant les applications voulues. Cette famille riche de ligands, comme l'acétylacétone, est très utilisée dans le domaine du magnétisme moléculaire.

Dans cette partie on a synthétisé une nouvelle famille de bases de Schiff à base des acides aminés : La valine, la leucine et la sérine, et des  $\beta$ -dicétones classiques (l'acétylacétone, ou l'acétylacétone tri-fluoré). En effet, la présence de la fonction acide carboxylique, connue pour présenter différents modes de coordination pourrait permettre d'étendre la nucléarité des clusters. Les ligands que nous avons obtenus et utilisés lors de cette étude sont les suivants :[ (a) R= iPr, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>- ligand à base de DL-valine et l'acétylacétone **L<sub>1</sub>HK** ; (b) R= -CH<sub>3</sub>-iPr, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>- ligand à base de DL-Leucine et l'acétylacétone **L<sub>2</sub>HK** ; (c) R= -OH, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>- ligand à base de DL-sérine et l'acétylacétone [**L<sub>3</sub>HK**] [figure( II.1)].

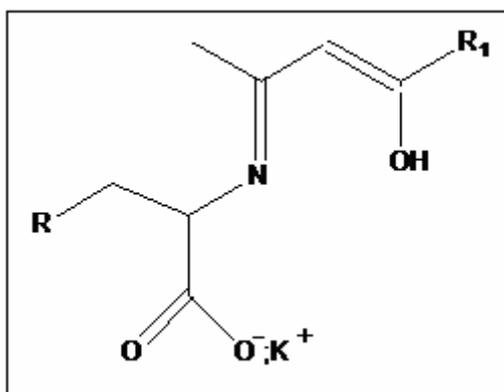


Figure (II.1) : Les bases de Schiff utilisées

- (a) R= iPr, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>- ligand à base de DL-valine et l'acétylacétone **L<sub>1</sub>HK**
- (b) R= -CH<sub>3</sub>-iPr, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>- ligand à base de DL-Leucine et l'acétylacétone **L<sub>2</sub>HK**
- (c) R= -OH, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>- ligand à base de DL-sérine et l'acétylacétone **L<sub>3</sub>HK**

# 1) 4-Méthyle-2-isopropyl-3-aza-6-one-hept-5-ène-1-oïque de Potassium (L1HK)

## 1-1-Synthèse :

Une solution aqueuse froide de KOH (10mL, 1.12g, 20 mmol) est ajoutée à une solution froide contenant de la DL-valine (10 mL, 2.34g, 20mmol), l'agitation est maintenue trente minutes à température ambiante, puis l'acétylacétone (10mL, 2.05g, 20 mmol) dissoute dans le méthanol est versée goutte à goutte. Après une nuit de reflux à 60°C, les solvants sont évaporés avec précaution sous vide, le résidu solide est lavé avec plusieurs fractions d'éther de pétrole, solubilisé dans du méthanol puis filtré, le méthanol est alors évaporé sous vide pour obtenir le produit brut qui est recristallisé dans du méthanol.

On obtient alors 3.20g de solide jaune pale (rendement 67.51%).

## 1-2-Discussion :

Le spectre d'absorption IR du composé (L1HK) possède une bande située à 1629  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée au mode de vibration asymétrique  $\nu_{\text{as}}$  (OCO) ; une absorption autour de 1595  $\text{cm}^{-1}$  est due au mode de vibration de la liaison C=N et une bande située vers 1396  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration symétrique  $\nu_{\text{sym}}$  (OCO)

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  présente un singulet à 0.9 ppm qui correspond aux six protons des deux groupements méthyle identiques de l'acétylacétone ; un doublet à 1.8 ppm qui correspond aux trois protons méthyle du valine, un deuxième doublet à 1.9 ppm qui correspond aux trois protons du deuxième méthyle du valine ; un multiplet à 2.1 ppm convenable au proton C-H de l'isopropyle ; un doublet à 3.8 ppm attribué au proton OOC-CH- ; un singulet bien placé à 4.9 ppm qui correspond au proton de l'acac et un doublet à 11 ppm attribué au proton de la fonction OH.

Les études spectroscopiques couplés avec l'analyse élémentaire du composé L1HK [Tableau (1.1)] permettent de conclure que le composé étudié est bien le  $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}^-, \text{K}^+]$

Tableau (1.1) : Analyse élémentaire pour  $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}^-, \text{K}^+]$ .

Th :	<b>C=50.84%</b>	<b>H=6.35%</b>	<b>O=20.34%</b>	<b>N=5.93%</b>	<b>K=16.52%</b>
Exp :	<b>C=49.94%</b>	<b>H=6.85%</b>	<b>O=20.46%</b>	<b>N=5.39%</b>	<b>K=17.33%</b>

## 2) 4-Methyl-2-isobutyl-3-aza-6-one-hept-5-ène-1-oïque de Potassium (L2HK)

### 2-1-Synthèse

Une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (10mL, 1.12g, 20 mmol) est ajoutée sous agitation à (10 mL, 2.62 g, 20mmol) de DL-Leucine solubilisé dans 20 ml d'eau distillé ; L'agitation est maintenue trente minutes à une température de 25°C ; puis (2.05g, 20 mmol) d'acétylacétone dissoute dans 10ml de méthanol est ajouté goutte à goutte, l'agitation est alors maintenue une nuit à 60°C puis les solvants sont évaporés sous vide pour conduire à un solide de couleur jaune pale lavé avec plusieurs fractions d'éther de pétrole, recristallisé dans du méthanol. On obtient alors 3.67g de solide jaune pale (rendement 73.18%) .

### 2-2- Discussion :

Sur le spectre d'absorption IR du composé (L2HK), quasiment tous les modes de vibration sont visibles.

- $\nu = 1629 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration asymétrique de la liaison C=O
- $\nu = 1594 \text{ cm}^{-1}$  confirme l'existence du groupement C=N
- Une absorbance à  $\nu = 1397 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la bande (C-O) selon un mode symétrique.

Les résultats de l'analyse spectroscopique par IR ont été confirmés par la suite par des mesures RMN  $^1\text{H}$  effectuées sur ce composé, ce qui nous a permis de localiser l'ensemble des protons. Les six protons du groupement méthyle acac sont représentés par le pic de résonance à 0.9 ppm. Les protons des deux groupements méthyle attribués à la valine, sont caractérisés respectivement par un doublet à 1.9 ppm, et un deuxième doublet à 2 ppm . Le multiplet autour de 2.2 ppm est attribué au proton -CH de la valine, un singulet à 3.3 ppm est du à la présence des deux protons -CH<sub>2</sub>- de la valine, le singulet à 4.9 est caractéristique de proton de l'acac et enfin le proton du groupement -OH est localisé à  $\delta=11$  ppm.

L'analyse élémentaire de du composé L2Hk effectué et comparable au pourcentage théorique des éléments [Tableau (2.1)], ce qui confirme que notre ligand est le [C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>]

**Tableau (2.1) : Analyse élémentaire pour [C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>].**

Th :	<b>C=49.2%</b>	<b>H=8.6%</b>	<b>O=19.2%</b>	<b>N=5.6%</b>	<b>K=15.6%</b>
Exp :	<b>C=48.9%</b>	<b>H=9.1%</b>	<b>O=19.1%</b>	<b>N=5.3%</b>	<b>K=15.4%</b>

### 3) 4-Méthyle-2-hydroxyméthyl-3-aza-6-one-hept-5-ène-1-oïque de Potassium (L3HK)

#### 3-1- Synthèse :

Une solution aqueuse froide de KOH (10mL, 1.12g, 20 mmol) est ajoutée à une solution froide contenant de la DL-sérine (10 mL, 2.10 g, 20mmol), L'agitation est maintenue trente minutes à température ambiante puis le 2,4-pentanonone (10mL, 2.05g, 20 mmol) dissout dans le méthanol est versé goutte à goutte. Après une nuit de reflux, les solvants sont évaporés avec précaution sous vide, le résidu solide est lavé avec plusieurs fractions d'éther de pétrole, et recristallisé dans du méthanol. On obtient alors 0.88 g de solide jaune pale (rendement 47.47%) .

#### 3-2- Discussion :

L'analyse du spectre infrarouge; présente une bande large à  $3550\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à une vibration de valence  $\nu(\text{OH})$  ; les bandes vers  $1661, 1350\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de la fonction CO et 'une forte bande à  $1610\text{ cm}^{-1}$  confondue avec les vibrations de la liaison C=N.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé L3HK, nous a permis de localiser l'ensemble des protons.

Les deux groupements méthyle de l'acac sont représentés par les deux pics de résonance à 1.4 et 1.5 ppm, le singulet à 4.8 ppm est caractéristique de proton de l'acac ; le proton d'hydroxyle attribué à la sérine est caractérisé par un singulet à 10.7 ppm . un doublet dédoublet à 3.7 ppm peut être attribué aux deux protons  $-\text{CH}_2-$  de la sérine, Le multiplet autour de 3.5 ppm est attribué au proton  $-\text{CH}$  de la sérine, et en fin un singulet à 3.3 ppm peut être attribué au proton du groupement amine de l'acide aminé.

Pour confirmer la formule de notre composé  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}^-, \text{K}^+]$  ; on a réalisé des analyses élémentaires, les résultats obtenus expérimentalement est coïncident avec nos calculs théoriques. [Tableau (3.1)].

Tableau (3.1) : Analyse élémentaire pour  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}^-, \text{K}^+]$ .

Th :	C=43.05%	H=4.48%	O=28.70%	N=6.28%	K=17.49%
Exp :	C=42.86%	H=4.28%	O=28.85%	N=6.15%	K=17.50%

## II. b) Synthèse des complexes utilisant des ligands de type « base de Schiff »

Bien que les ligands type « Base de Schiff » ont déjà été très largement exploités <sup>[120, 121, 122,123, 124]</sup>, nous avons obtenu de nouvelles architectures très originales à partir de synthèses très simples. Une gamme de complexes très différents a été synthétisée en utilisant des conditions expérimentales variées.

Dans ce travail, notre est de générer une nouvelle famille de base de Schiff, légèrement différente de celle connue. Pour y arriver, nous avons réalisé la condensation avec deux acides aminés : la valine et la leucine. En effet, la présence de la fonction acide carboxylique, connue pour présenter différents mode de coordination pourrait permettre d'étendre la nucléarité des clusters.

Ainsi, un premier métal  $M_1$  serait coordiné au sein du site N, O, O' et la fonction d'acide libre (un des deux atomes d'oxygène restant non coordonné) serait mise à contribution pour complexer un second centre métallique  $M_2$  de nature différente. Ceci permettrait au final d'isoler des complexes hétérométalliques et/ou de générer des systèmes étendus.

---

[120]J.P.Coste, F.Dahan, J.P.Laurent. Inorg.chem., 1986. 25, 413

[121] M. Kwiatkowski, E. Kwiatkowski, A. Olechnowiz, D.M.Ho, E. Deutch, Inorg. Chem. Acta, 1988, 150, 65

[122]H.D.Bian, J-Y.xu, W.Gu, S-P. Yan, P.Chen, D-Z.Liao, Z-H.Jiang, Polyhedron. 2003, 22, 2927

[123]M.S.Ray, S.Chattopadhyay, M.G.B.Drew, A.Figuerole, J.Ribas, C.Diaz, A.Ghosy, Eur.J.Inorg.Chem., 2005, 4562

[124]C.Aronica, G.Pillet, G.Chastanet, W.Wernsdorfer, J.F.Jackot, D.Luneau, Angew. Chem. Int.Ed. Eng, 2006, 45, 4659

Les dérivés à base de cétonate sont des ligands à base de Schiff tridentates avec des groupements donneurs N, O, O qui sont rapportés dans la littérature<sup>[125]</sup> à cause de leurs aptitudes à générer des complexes de nucléarité variable.

La complexation de ces ligands avec le cuivre (II), le cobalt(II), ou le zinc(II) a permis d'isoler et de caractériser différents types de complexes :

- 1) Complexe sous forme de chaînes de zinc : [ZnSeracac].
- 2) Complexe mononucléaire de cuivre : [mvalcu].
- 3) Complexe sous forme de chaînes de cuivre II: [Ch-Culeuacac].
- 4) Complexe tétra-nucléaire de cuivre II : [4-Cuvalacac].
- 5) Complexe tétra-nucléaire mixte de cobalt II et III : [4-Covalacac].

---

[125] B.Sarkar, M.S.Ray.MGB.Drew, A.Figuerola, J.Ribas, C.C.Diaz, A.Ghosh, polyhedron, 2006, 25, 3084

*1) Complexation avec le zinc (chaîne du zinc) [ZnSeracac]*

## 1) Complexation avec le zinc (chaîne du zinc) [ZnSeracac]

### 1-1- Synthèse :

Les chaînes de zinc sont obtenues de la manière suivante : le ligand (L<sub>3</sub>HK) est dissout dans 10 ml de méthanol (0.5 mmol, 112mg) auquel on ajoute le chlorure de zinc ZnCl<sub>2</sub> .H<sub>2</sub>O (0.5 mmol, 68.12 mg, 10 ml) dissout dans le méthanol, 0.3 ml de triéthyl amine dissoute dans le méthanol est alors ajouté ; après agitation et filtration la solution est laissée en évaporation lente. Après une semaine on obtient 32 mg des monocristaux de couleur blanche; exploitables en diffraction des rayons X.

Nous avons cherché à synthétiser un cubane de zinc (II). Cependant, on n'a pas pu déprotoner complètement la fonction amine, et de ce fait des chaînes de zinc sont formées par la chelation du zinc avec la fonction cétonique de la base de schiff et l'hydroxyle de la fonction d'acide de la sérine.

### 1.2-Etude cristallographique :

#### 1.2. a-Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.2 x 0.1 x 0.1 mm<sup>3</sup>) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K $\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) à température ambiante. Les mesures ont été effectuées dans un domaine en  $\theta$  allant de 3.1 à 29.6°. Les données cristallographiques sont présentées dans le [Tableau (1.1)].

#### 1.2-b- Résolution et affinement de la structure :

L'ensemble des données de diffraction du composé [ZnSeracac] ont été traitées à l'aide du programme WinGX dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub> du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau (3.1). Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR (Semi Invariants Représentation). Tous les atomes non hydrogène ont été affinés en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotrope. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 4.5 % et pondéré Rw = 12.01 % avec une estimée de la variance de 1.082.

**Tableau (1.1) : Données Cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe [ZnSeracac].**

**Données Cristallographiques**

ZnC<sub>14</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

Z = 2

Mr = 423.7

Dx = 1.40 mg m<sup>-3</sup>

Monoclinique

radiation K $\alpha$  du Mo  $\lambda$  = 0.71073 Å

P2<sub>1</sub>

Maille à partir de 13563 réflexions

a = 8.4678 (9) Å

$\mu$  = 1.506 mm<sup>-1</sup>

b = 14.2980 (13) Å

T = 293 K

c = 8.4929 (9) Å

prismatique, blanc

$\beta$  = 102.356 (11)°

0.2 x 0.1 x 0.1 mm

V = 1044.44 (25) Å<sup>3</sup>

**Condition d'enregistrement :**

Diffractomètre KappaCCD

Rint = 0.0510

F(000) = 441.9

$\theta$  = 3.1-29.6°

13563 réflexions mesurées

h = -9  $\rightarrow$  11

4775 réflexions indépendantes

k = -18  $\rightarrow$  19

3647 réflexions I > 2 $\sigma$ (I)

l = -11  $\rightarrow$  10

**Affinement:**

Affinement en F<sup>2</sup>

( $\Delta/\sigma$ )max = 0.20 eÅ<sup>-3</sup>

R = 0.045

$\Delta\rho$ max = 0.575 eÅ<sup>-3</sup>

$\omega$ R = 0.1201

$\Delta\rho$ min = -0.580 eÅ<sup>-3</sup>

S = 1.082

219 paramètres

### 1.3-Description de la structure :

La détermination structurale du composé [ZnSeracac] a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un ion de zinc II chélaté avec une base de schiff [L-Seracac] ; et deux atomes chlore [L-ZnC<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>], et une molécule de tri-éthyle amine ;

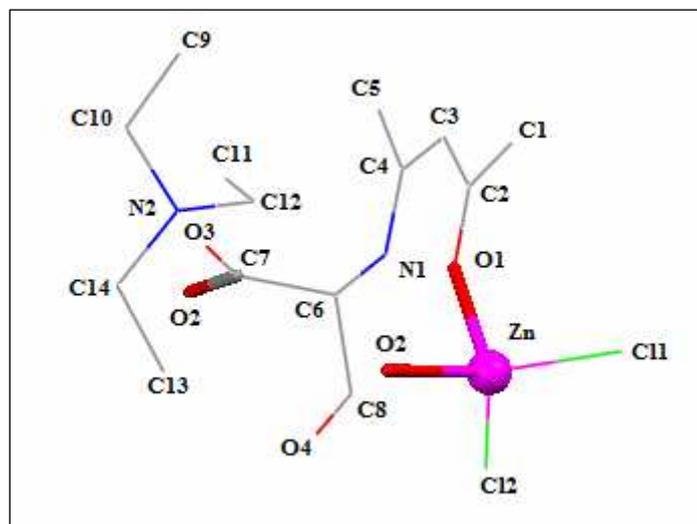


Figure (1.1) : L'unité asymétrique du complexe [ZnSeracac].

Le ligand L-ser-acac est coordonné de façon bidentate par deux atomes d'oxygène sur le centre métallique, dont l'un des atomes appartient à un ligand et le deuxième appartient à un deuxième ligand. Les deux chlores occupent deux sites de coordination. Celui-ci (Zn) est dans un environnement tétracoordiné ; les longueurs de liaison et les valeurs des angles de liaisons montrent que ce tétraèdre est légèrement déformé. [Tableau (1.2)].

Tableau (1.2): Environnement de l'ion métallique.

Longueur des liaisons (Å°)		Angles de liaison (°)	
Zn1-O2	2.000(3)	O2-Zn1-O1	98.60(11)
Zn1-O1	2.030(3)	O2-Zn1-Cl1	115.74(10)
Zn1 Cl1	2.2209(14)	O1-Zn1-Cl1	110.68(9)
Zn1 Cl2	2.2462(13)	O2-Zn1-Cl2	118.12(10)
		O1-Zn1-Cl2	94.58(9)
		Cl1-Zn1-Cl2	114.96(8)

Les chaînes de Zinc se développent selon l'axe OX [Figure (1.2), (1.3), et (1.4)].

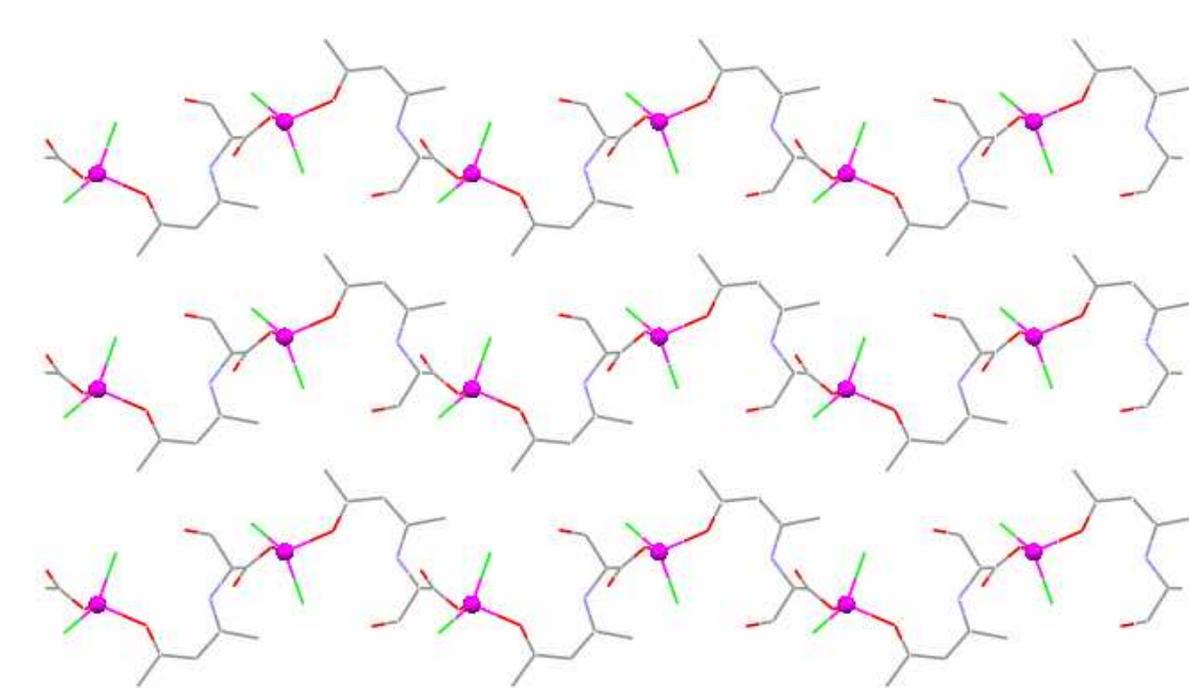


Figure (1.2) : Vue des chaînes de zinc selon (OX).

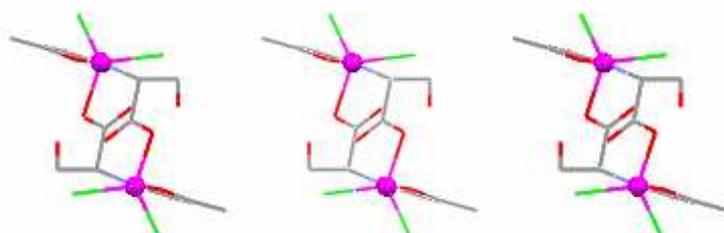


Figure (1.3) : Vue des chaînes de zinc selon (OY).

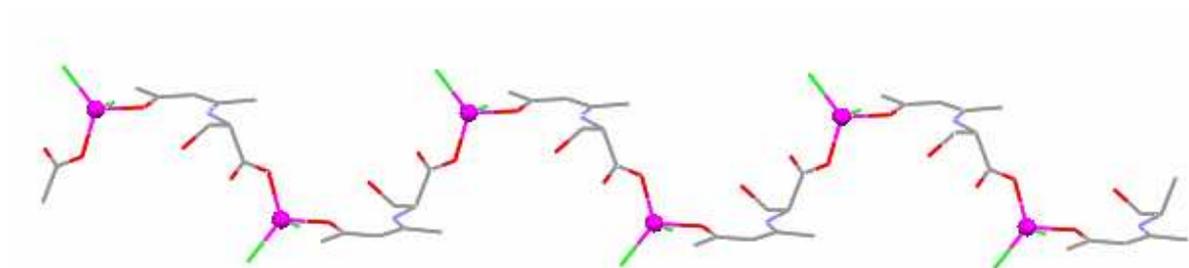


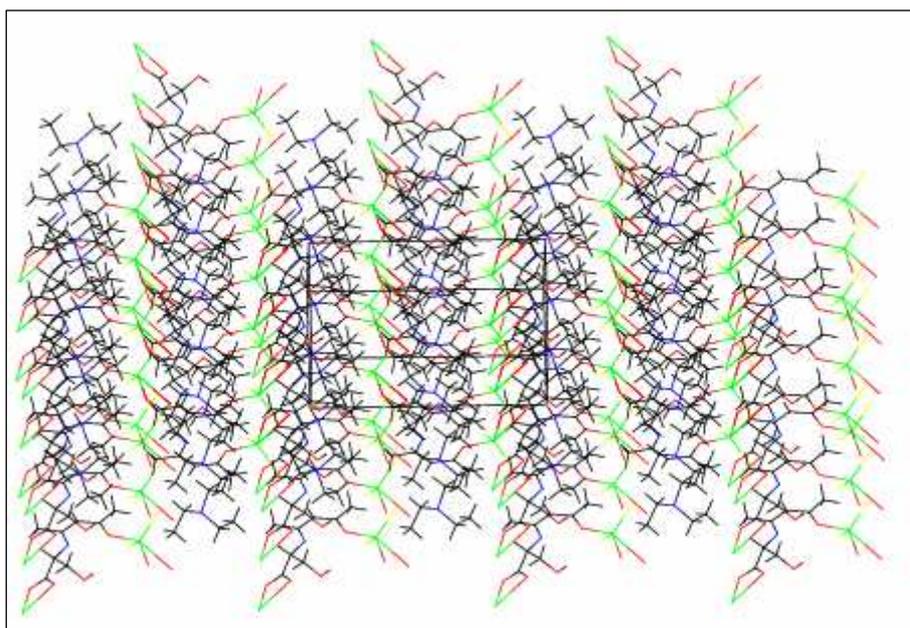
Figure (1.4) : Vue des chaînes de zinc selon (OZ).

Ce complexe de zinc est non-centrosymétrique : cette caractéristique peut intéresser les scientifiques qui travaillent sur l'optique non linéaire notons que la chiralité de la sérine ajoute un élément de chiralité à l'édifice.

De nombreuses liaisons hydrogènes existent dans ce composé. La structure ainsi formée se développe en chaînes parallèles le long de l'axe *b*. Des liaisons Hydrogènes reliant ces entités assurent le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel.

La distance entre deux chaînes de zinc est très proche; de l'ordre de 8.468 Å°, ce qui est expliqué par l'existence d'une molécule de la triéthylamine qui renforce l'attraction par la création des liaisons hydrogène en plus.

Le packing de ce complexe [ZnSeracac] [figure (3.5)] nous montre que le système cristallin se regroupe selon de lignes parallèles.



**Figure (1.5) : Packing du complexe chaîne [ZnSeracac] suivant l'axe c**

#### **1-5- Conclusion :**

La réaction de la (L-sérine-acac) avec le  $Zn^{II}$  a conduit à l'obtention d'un complexe sous forme des chaînes de zinc qui se cristallise avec des molécules de triéthyle amine dans un groupe d'espace non centrosymétrique, ces chaînes ne présentent pas d'effets magnétiques parce qu'elles sont à base d'ion non magnétique ( $Zn^{II}$ ) mais qui présentent probablement des propriétés optiques qu'il faut l'étudier.

***2) Complexation du cuivre par L1HK:  
Les mononucléaires du cuivre [mvalcu]***

## 2) Complexation du cuivre par L1HK : Les mononucléaires du cuivre [mvalCu]

### 2-1-Synthèse :

Le L1HK (237mg ; 1mmol) de configuration « L » est dissout dans 10 ml de méthanol auxquels sont ajoutés successivement le perchlorate de cuivre  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  (185 mg ; 1mmol) dissout dans 10ml de méthanol et 0.6 mmol de triéthylamine dissoute dans 10 ml de méthanol. Après filtration la solution bleu verte foncée est laissée en évaporation lente pendant une semaine des monocristaux sont formés (rendement 57 %) selon le schéma suivant.

Nous avons cherché à synthétiser un cubane de cuivre (II), cependant, on n'a pas pu occuper tout les sites de coordination de la base de Schiff, et de ce fait des mononucléaires de cuivre II se forment en chélatant le cuivre avec la fonction imine et deux oxygènes de la base de Schiff.

### 2.2-Etude cristallographique :

#### 2-2-a- Résolution et affinement de la structure :

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $3.7-29.5^\circ$  sur un monocristal de dimensions  $0.25 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$ .

La détermination initiale de la maille a été faite sur les dix premières images, sur les 5664 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h : -9 \rightarrow 5$  ;  $k : -15 \rightarrow 9$  ;  $l : -19 \rightarrow 30$ ), 2792 avec  $I > 2 \sigma(I)$  sont utilisées pour la résolution structurale.

Les données cristallographiques sont présentées dans le **tableau (1.1)**.

### Tableau (1.1) : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du [mvalCu].

#### Données Cristallographiques

$\text{CuC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$	$Z = 4$
$M_r = 397.4$	$D_x = 1.33 \text{ mg m}^{-3}$
Orthorhombique	radiation $K\alpha$ du Mo $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$P2_12_12_1$	Maille à partir de 5664 réflexions
$a = 7.5532(10) \text{ \AA}$	$\mu = 1.33 \text{ mm}^{-1}$
$b = 11.8755(14) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 22.0594(24) \text{ \AA}$	prismatique, vert
	$0.25 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$

$$V = 1978.68 (4) \text{ \AA}^3$$

**Condition d'enregistrement :**

Diffractomètre KappaCCD

$$R_{\text{int}} = 0.0285$$

$$F(000) = 839.8$$

$$\theta = 3.7\text{-}29.4^\circ$$

5664 réflexions mesurées

$$h = -9 \rightarrow 5$$

**4098** réflexions indépendantes

$$k = -15 \rightarrow 9$$

2792 réflexions  $I > 2\sigma(I)$

$$l = -19 \rightarrow 30$$

**Affinement:**

Affinement en  $F^2$

$$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.22 \text{ e\AA}^{-3}$$

$$R = 0.0562$$

$$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.731 \text{ e\AA}^{-3}$$

$$\omega R = 0.166$$

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.931 \text{ e\AA}^{-3}$$

$$S = 1.09$$

204 paramètres

### 2.3-Description de la structure :

Des cristaux prismatiques ont été obtenus pour ce complexe par évaporation lente dans le méthanol, leur analyse par diffraction des rayons X permet cependant de discuter des principales caractéristiques du composé. Ce mononucléaire de cuivre cristallise dans le système Orthorhombique selon le groupe non centrosymétrique  $P2_12_12_1$  ; l'unité asymétrique est composée d'un atome de cuivre, d'un ligand L-val-acac, un ion chlorure coordonné au cuivre, et une molécule de triméthylamine non-coordonnée au centre métallique [Figure 2.1].

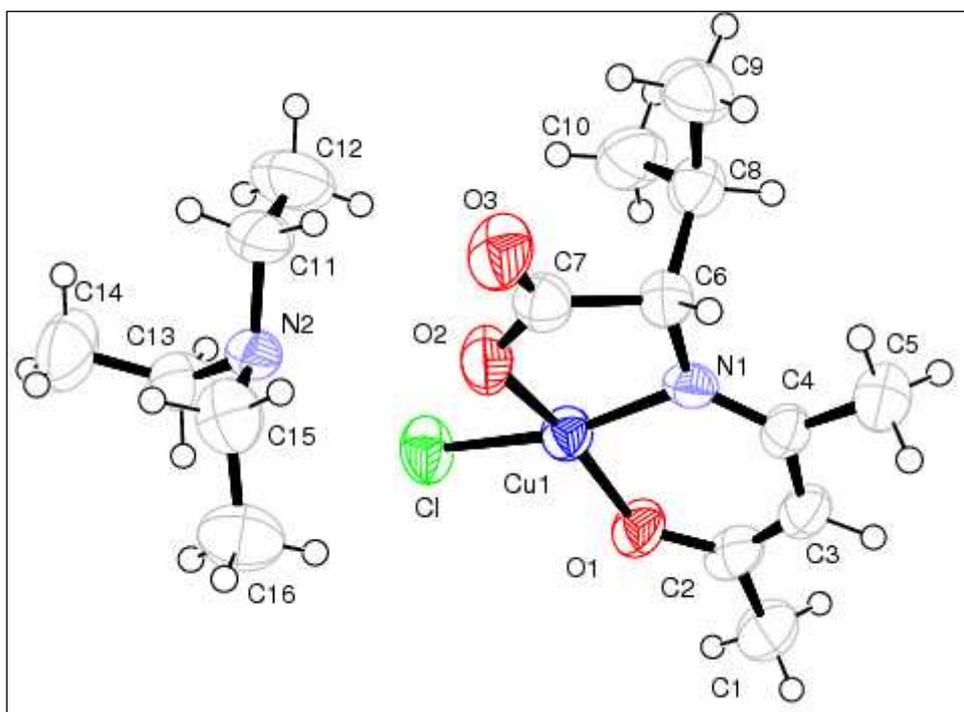
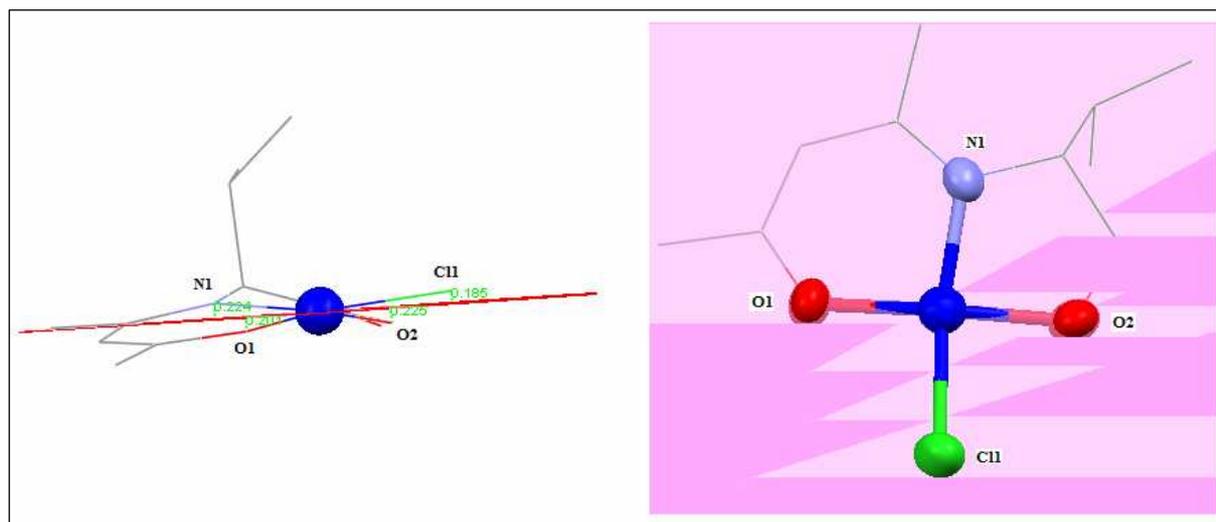


Figure (2.1) : Ortep de l'unité asymétrique du composé mononucléaire [mvalCu].

Le cuivre est dans un environnement plan carré un peu déformé de type  $CuO_2NCl$ . Assuré par les deux atomes d'oxygène et l'atome d'azote du ligand L1HK et l'ion chlorure du perchlorate. Les longueurs de liaison et les angles des liaisons métal-ligand [tableau (2.2)] montrent que le cuivre est décalé du centre de plan carré [figure (2.2)].

**Tableau (2.2) : Environnement du centre métallique longueurs (Å) et angle (°) dans le composé [mvalCu].**

Longueurs des liaisons		Angles des liaisons	
Cu1-Cl	2.2313(17)	Cl-Cu1-O1	92.44(15)
Cu1 -O1	1.879(5)	Cl-Cu1-O2	90.76(14)
Cu1-O2	1.915(5)	Cl-Cu1-N1	167.38(15)
Cu1-N1	1.931(5)	O1-Cu1-O2	165.9(2)
		O1-Cu1-N1	95.8(2)
		O2-Cu1-N1	83.56(19)



**Figure (2.2) : Environnement de l'ion métallique.**

Une molécule de la triéthylamine est présente dans la structure cristalline elle stabilise le composé; via un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène qui assure la cohésion et la stabilité de la structure.

Les angles décrivant les liaisons hydrogène sont groupés dans le **tableau 2.3**.

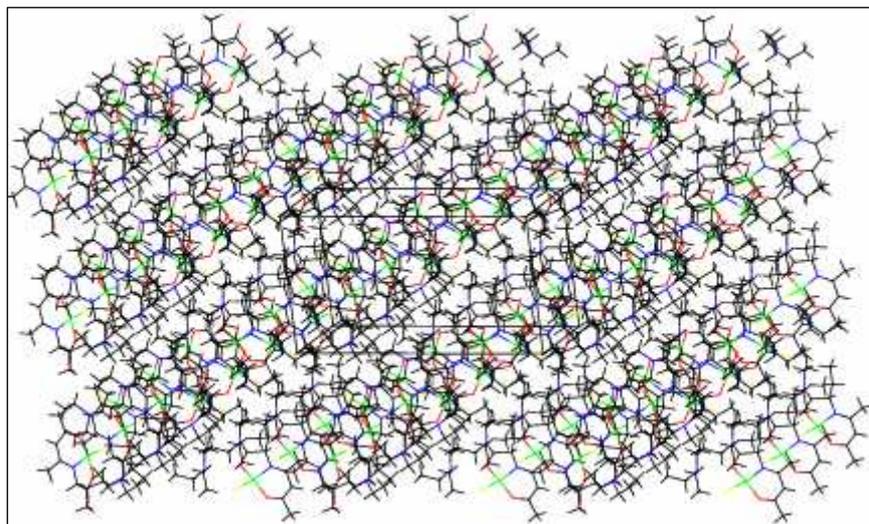
**Tableau 2.3 : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).**

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C9 -- H9B... O3	0.9600	2.5400	3.098(11)	117.00
C13 -- H13A... O3(i)	0.9700	2.3500	3.228(9)	150.00

Code de symétrie (i)  $2-x, -1/2+y, 1/2-z$

Le cuivre complexé avec la base de Schiff et la molécule de la triéthylamine sont connectés entre eux par deux liaisons hydrogène de type C-H...O.

Le package de ce complexe aux trois dimensions nous montre la densité de ce système [figure (2.3)].



**Figure (2.3) : Vue de l'empilement du complexe [mvalCu] suivant l'axe c.**

#### **2-4-Conclusion :**

La complexation de la (L-valine-acac) avec le cuivre (II), nous a donné un mononucléaire de cuivre plans carrée avec une molécule de la TEA; ce complexe est original, il cristallise dans un groupe non centrosymétrique ; donc il pourra avoir des propriétés optique intéressantes.

***3) Complexation du cuivre par L2HK:  
chaîne de cuivre [Ch-Culeuacac]***

### **3) Complexation du cuivre par L2HK: chaîne de cuivre [Ch-Culeuacac]**

#### **3-1-Synthèse :**

Le (L)-L2HK (251mg ; 1mmol) est dissout dans 10 ml de méthanol auxquels sont ajoutés successivement le chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (170 mg ; 1mmol) dissout dans 10ml de méthanol et 0.6 mmol de triéthylamine dissoute dans 10 ml de méthanol. La solution bleu verte foncée est laissée en évaporation lente. Des monocristaux se forment en deux semaines (rendement 49 %).

Dans ce cas la nous avons pu déprotonner totalement la base de Schiff et occuper toute la sphère de coordination du cuivre, des chaînes de cuivre II sont alors obtenues.

#### **3.2-Etude cristallographique :**

##### **3.2. a-Enregistrement des intensités :**

La collection des données a été réalisée sur un monocristal de dimensions 0.10 x 0.15 x 0.2mm à 298 K sur un diffractomètre KappaCCD utilisant la radiation monochromatique  $\text{K}\alpha$  du molybdène ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ).

Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont présentés dans le **tableau (3.1)**.

##### **3.2-b- Résolution et affinement de la structure :**

La structure est résolue par les méthodes directes dans le groupe d'espace P212121 du système orthorhombique en utilisant le programme SHELXS-97.

L'affinement final en tenant compte des facteurs d'agitation thermiques anisotropes a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré suivants :  $R = 0.047$   $R_w = 0.109$  et avec une estimée de la variance  $\text{GOF} = 1.027$ .

Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées à partir des sections de série de Fourier différence. A ce stade d'affinement une Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ( $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.25e \text{ \AA}^{-3}$ ).

**Tableau 3.1 : Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement pour les chaînes du cuivre [Ch-Culeuacac].**

**Données Cristallographiques**

$\text{CuC}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	$Z = 4$
$M_r = 274.8$	$D_x = 1.47 \text{ mg m}^{-3}$
Orthorhombique	radiation $K\alpha$ du Mo $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$P2_12_12_1$	Maille à partir de 7125 réflexions
$a = 4.9668 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 1.754 \text{ mm}^{-1}$
$b = 8.9975 (4) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 27.7349 (10) \text{ \AA}$	prismatique, bleu-vert
$V = 1239.44 (1) \text{ \AA}^3$	$0.2 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$

**Condition d'enregistrement :**

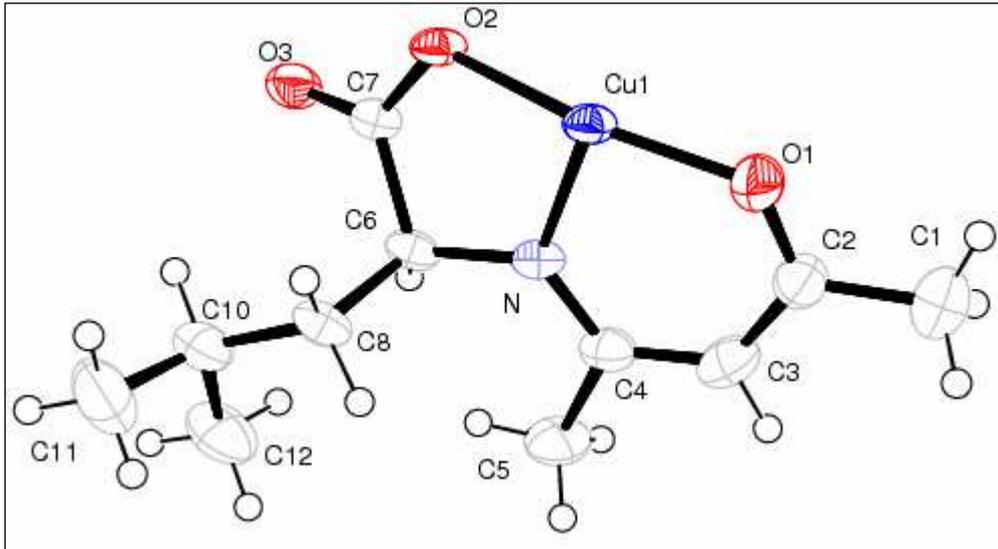
Diffractomètre KappaCCD	$R_{\text{int}} = 0.0430$
$F(000) = 571.9$	$\theta = 2.9\text{-}29.1^\circ$
7125 réflexions mesurées	$h = -6 \rightarrow 6$
2861 réflexions indépendantes	$k = -12 \rightarrow 9$
2317 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -37 \rightarrow 35$

**Affinement:**

Affinement en $F^2$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.25 \text{ e\AA}^{-3}$
$R = 0.047$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.897 \text{ e\AA}^{-3}$
$\omega R = 0.109$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.968 \text{ e\AA}^{-3}$
$S = 1.027$	
146 paramètres	

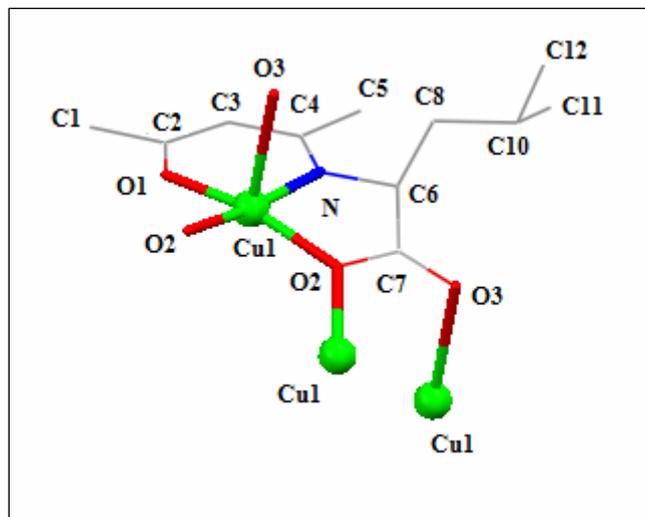
**3.3-Description de la structure :**

Ce complexe cristallise sous la forme de petit prisme bleu-vert du système orthorhombique et du groupe d'espace  $P2_12_12_1$ . L'unité asymétrique est constituée d'un cation métallique et d'un ligand [figure (3.1)].



**Figure (3.1) : Ortep de l'unité asymétrique du composé [Ch-Culeuacac].**

Le cuivre (II) est pentacoordiné à : un atome d'azote ( $\text{Cu-N} = 1.915(3) \text{ \AA}$ ), de deux atomes d'oxygène du ligand ( $\text{Cu-O1} = 1.887(3) \text{ \AA}$ ); ( $\text{Cu-O2} = 1.989(3)$ ), et un atome d'oxygène ( $\text{Cu1-O2} = 1.978(3)$ ) du ligand voisin plus un atome d'oxygène ( $\text{Cu1-O3} = 2.567(3)$ ) d'un autre ligand voisin [Figure (3.2)].



**Figure (3.2) : Environnement du centre métallique.**

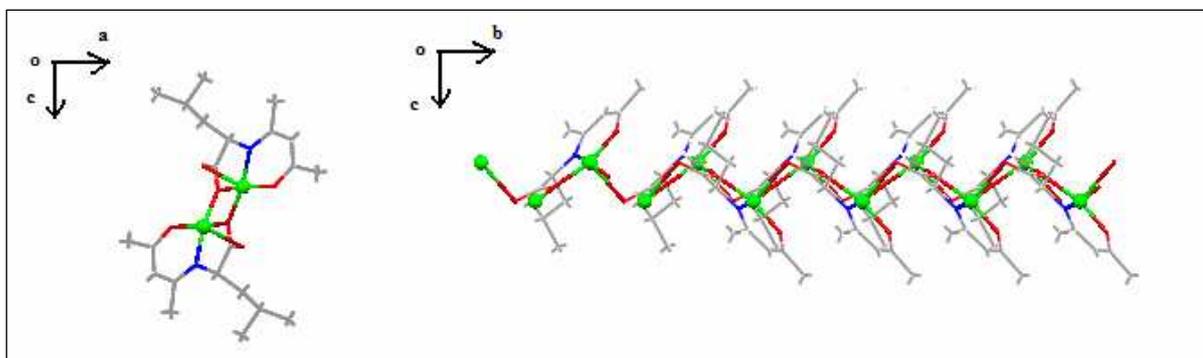
**Tableau 3.2 : Les angles du centre métallique :**

donneur-métal- donneur	Angle (°)	donneur-métal- donneur	Angle (°)
O1-Cu1-N	95.22(14)	O2_d-Cu1-O3_b	79.20(10)
O1-Cu1-O3_b	97.96(12)	<b>O1-Cu1-O2</b>	<b>164.52(12)</b>
O1-Cu1-O2_d	88.85(12)	O1-Cu1-O3_d	102.03(12)
O2-Cu1-N	83.63(12)	<b>O2_d-Cu1-N</b>	<b>168.70(13)</b>
O2-Cu1-O3_b	97.48(11)	O3_d-Cu1-N	139.50(11)
O2-Cu1-O2_d	95.23(11)	O3_b-Cu1-O3_d	123.04(10)
O3_b-Cu1-N	89.78(12)	O2_d-Cu1-O3_d	48.89(10)

Les distorsions entre la pyramide à base carrée et la bipyramide trigonale ont été calculées ;  $\tau = 0.069$ . Donc le métal (cuivre) est dans une géométrie de pyramide à base carrée très légèrement déformée. L'atome métallique est situé au centre de la base de la pyramide.

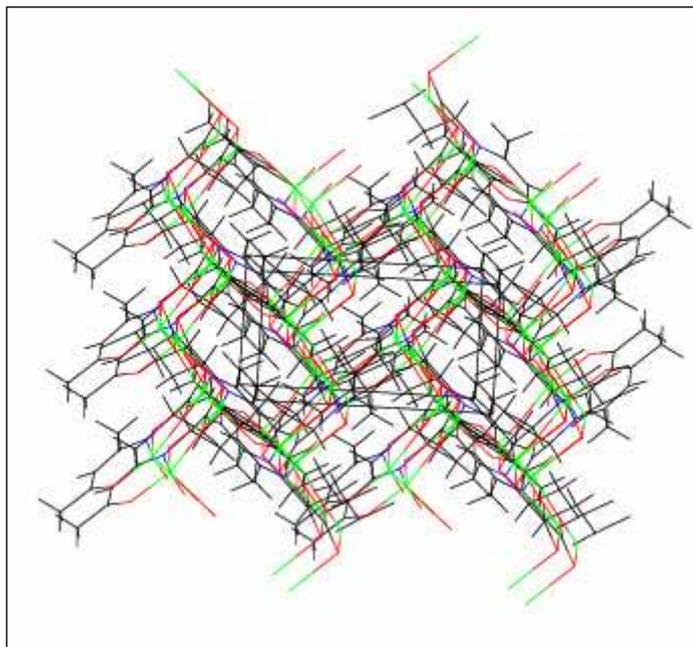
Les quatre atomes de la base sont un atome d'oxygène du groupement OH déprotonné d'un ligand, un atome d'azote de la fonction imine, un atome d'oxygène de la fonction acide du même ligand, et un atome d'oxygène d'une fonction acide d'un ligand voisin. Le sommet de la pyramide est un atome d'une fonction acide d'un deuxième ligand voisin. La liaison Cu-O<sub>3</sub> axiale (2.567(3) Å) est plus longue que les liaisons formant la base de la pyramide dû à l'effet de Jahn-Teller.

La chaîne de cuivre se développe selon l'axe b en zig-zag [figure (3.3)].



**Figure (3.3) : Chaînes infinies suivant l'axe b présentes dans le complexe.**

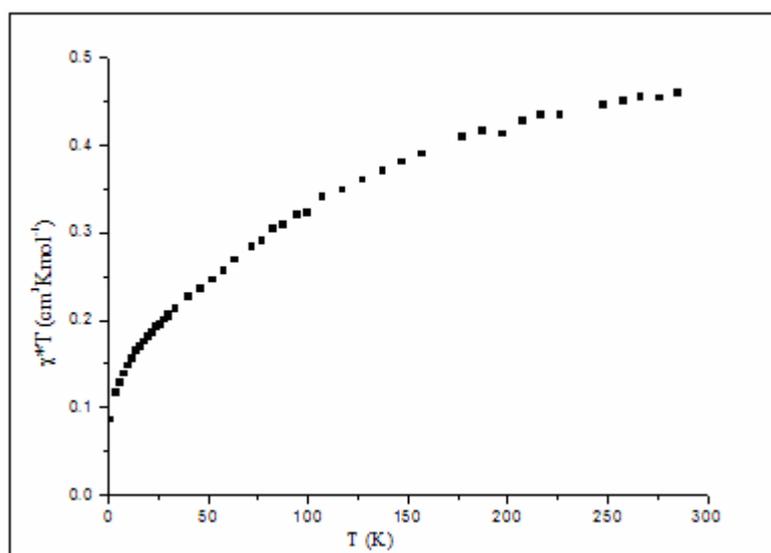
La présence des liaisons hydrogène vient renforcer l'empilement cristallin suivant les trois directions a, b, c [figure (3.4)] donnant lieu à des empilements dense.



**Figure (3.4) : Packing du complexe chaîne (ch-Culeuacac) suivant l'axe c.**

### 3.3-Propriétés magnétiques du complexe

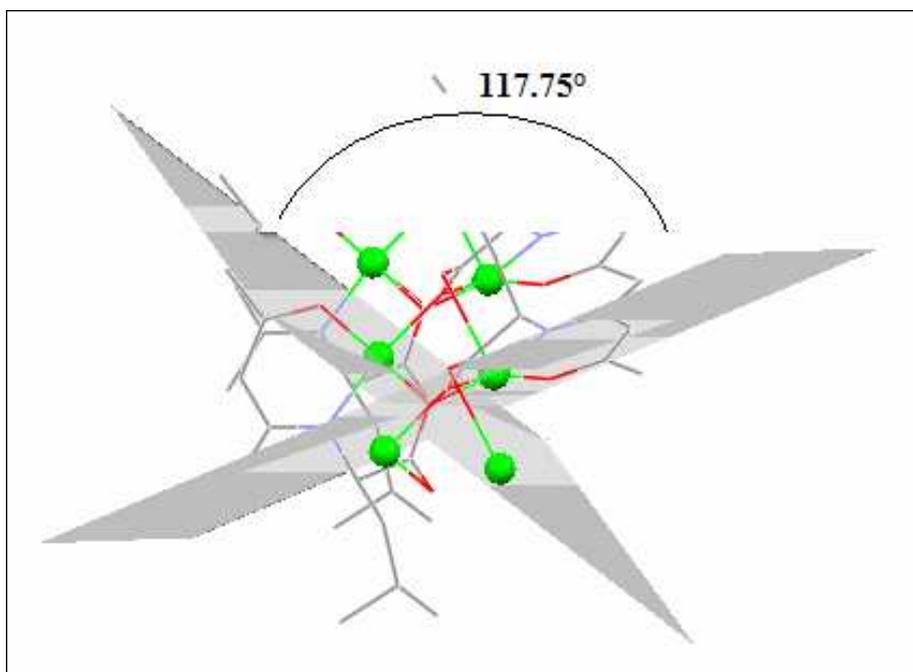
Des études des propriétés magnétiques ont été menées pour ce composé. La variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température de ce complexe est représentée sur la **figure (3.5)**.



**Figure (3.5) : Evolution en température du produit  $\chi T$ .**

A 300K ;  $\chi T$  a une valeur de  $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ce qui est un peu supérieur à la valeur attendue pour un cuivre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  magnétiquement indépendant.  $\chi T$  diminue progressivement lorsqu'on abaisse la température jusqu'à ce qu'elle s'annule à 2K. Ce comportement est le signe d'interactions antiferromagnétiques dominantes au sein du complexe.

L'angle dièdre entre les deux plans contenant deux atomes de cuivre adjacents est de l'ordre de  $117.75^\circ$ , ce qui explique les interactions d'échange antiferromagnétique au sein de ces chaînes [Figure (3.6)].



**Figure (3.6) : L'angle dièdre entre les plans contenant les centres métalliques.**

### **3-5-Conclusion :**

Nous avons pu obtenir des un système infini ; par l'utilisation d'un ligand asymétrique base de Schiff et du  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Puis on a réalisé une étude cristallographique ainsi que des mesure de susceptibilités magnétiques ; comme nous l'avons vu, ces chaînes présente une structure non centrosymétrique, il peut donc présenter un intérêt pour les scientifiques travaillant dans le domaine de l'optique non-linéaire ; l'utilisation de la L. Leucine a permis d'ajouter un centre de chiralité supplémentaire.

Une simulation des donnés de la susceptibilité magnétique est en cours avec le professeur Dominique Luneau à l'université Claude Bernard Lyon 1 en France.

*4) Synthèse du complexe tétra-nucléaire  
de cuivre [4-Cuvalacac]*

## 4) Synthèse du complexe tétranucléaire de cuivre [4-Cuvalacac]

### 4-1-Synthèse :

(1mmol, 237mg) du ligand (L1HK) est solubilisé dans 20 ml du méthanol, à cette solution est ajouté un équivalent de chlorure de cuivre (1 mmol, 170 mg) solubilisé dans 10 ml d'éthanol : une solution verte est ainsi obtenue. Après dix minutes d'agitation, 3 équivalents (0.6 ml) de triéthylamine sont additionnés la solution qui devient alors verte très intense. L'évaporation lente de cette dernière conduit à l'obtention de monocristaux de bonne taille et de bonne qualité exploitables en diffraction des rayons X après évaporation lente du solvant .

Dans ce complexe les quatre sites de coordination du ligand sont occupé par les ions métallique ; la présence des deux isomères (D) et (L) favorise la complexation de cette façon et on obtient ainsi un système fini ; formé d'un tétranucléaire du cuivre (II), Sur ce composé ; nous avons réalisé une étude cristallographique et magnétique.

### 4.2-Etude cristallographique :

#### 4.2. a-Enregistrement des intensités :

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $2.7-29.3^\circ$  sur un monocristal de dimensions  $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ .

La détermination initiale de la maille a été faite sur les dix premières images. Sur les 14086 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h : -19 \rightarrow 11$   $k : -13 \rightarrow 29$   $l : -20 \rightarrow 20$ ) 1770 avec  $I > 2\sigma(I)$  sont utilisées pour la résolution structurale.

Les données cristallographiques sont présentées dans le **tableau (4.1)**.

**Tableau (4.1) : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement .**

**Données Cristallographiques**

$\text{Cu}_4\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{12}$	$Z = 4$
$M_r = 1043.1$	$D_x = 1.48 \text{ mg m}^{-3}$
Monoclinique	radiation $K\alpha$ du Mo $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$P2_1/n$	Maille à partir de 14086 réflexions
$a = 15.5080 (22) \text{ \AA}$	$\mu = 1.853 \text{ mm}^{-1}$
$b = 21.6192 (25) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 15.9101 (18) \text{ \AA}$	prismatique, bleu-vert
$V = 4681.77 (495) \text{ \AA}^3$	$0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$
$\beta = 118.635(17)^\circ$	

**Condition d'enregistrement :**

Diffractomètre KappaCCD	$R_{\text{int}} = 0.1231$
$F(000) = 2159.5$	$\theta = 2.7\text{-}29.3^\circ$
14086 réflexions mesurées	$h = -19 \rightarrow 11$
9611 réflexions indépendantes	$k = -13 \rightarrow 29$
1770 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -20 \rightarrow 20$

**Affinement:**

Affinement en $F^2$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,26 \text{ e\AA}^{-3}$
$R=0.045$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.289 \text{ e\AA}^{-3}$
$\omega R(F2) = 0.071$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.326 \text{ e\AA}^{-3}$
$S = 0.506$	
541 paramètres	

**4.2.b- Résolution et affinement de la structure**

La structure de [4-Cuvalacac] (Figure 4.1) a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX où nous avons utilisés le programme Sir pour déterminer le modèle structural, Ainsi les positions des atomes de Cu, C, N et O ont été trouvées en premier. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de cartes Fourier différence, lors de l'affinement de la structure en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes non hydrogène par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL.97. Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenus les facteurs de reliabilité  $R = 4.5\%$  et  $R_w = 7.1\%$ .

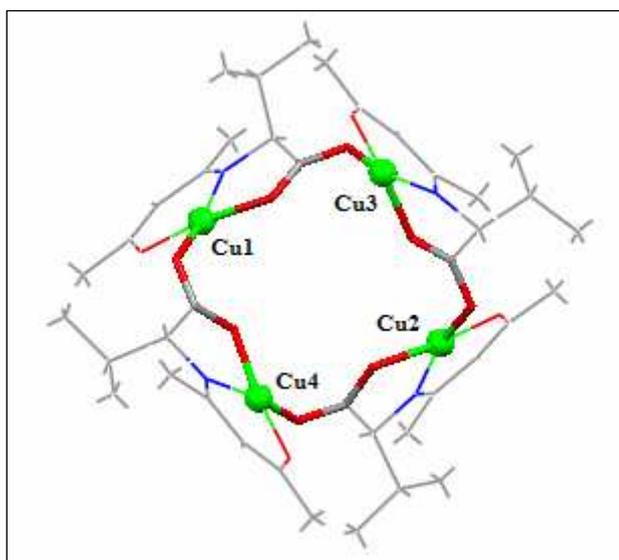


Figure (4.1) : Vue du système [4-Cuvalacac] selon (Oa).

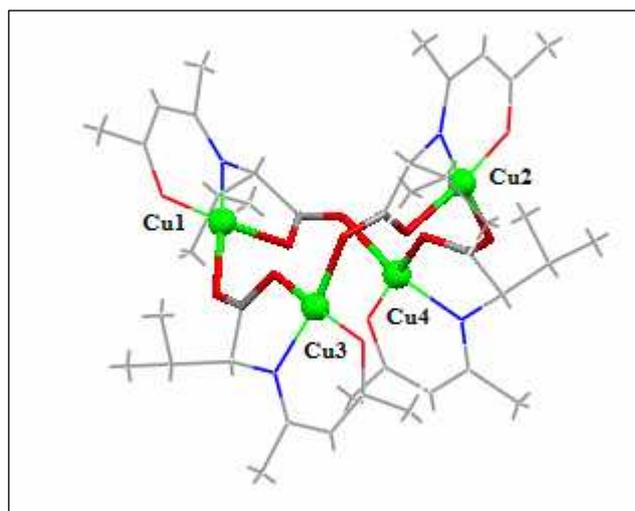


Figure (4.2) : Vue du système (4-Cuvalacac) selon (Ob).

### 4.3. Description de la structure

Le complexe cristallise dans le système monoclinique et le groupe d'espace  $P2_1/n$ . L'unité asymétrique correspond quatre ions cuivre II, deux ligands type (D) et deux autre ligand type (L) [figure (4.1)].

La formule affinée du complexe est  $[Cu_4(L-L_1)_2(D-L_1)_2]$ . Le cluster métallique quant à lui peut être décrit comme un carrée  $Cu_4$  dans lequel chaque ion cuivre (II) est coordonné a un ligand type (L) et un ligand type (D) qui coordinent deux métaux à la fois.

La formule affinée du complexe est  $[Cu_4(L-L_1)_2(D-L_1)_2]$ . Le cluster métallique quant à lui peut être décrit comme un carrée  $Cu_4$  dans lequel chaque ion cuivre (II) est coordonné a un ligand type (L) et un ligand type (D) qui coordinent deux métaux à la fois. De façon que les deux ligands du même type se trouvent en position face à face.

Chaque cuivre est dans un environnement plan carré peu déformée de type  $CuO_3N$ , assuré par les deux atomes d'oxygène et l'atome d'azote du ligand L1HK de type (D) ou (L) et d'un atome d'oxygène de la fonction acide d'un deuxième ligand L1HK de l'autre type [(L) ou (D)]. Les longueurs de liaison et les angles des liaisons métal-ligand [tableau (4.2)] montrent que le cuivre est décalé du centre de plan carré.

**Tableau (4.2) : Environnement des cuivres au sein du complexe .**

Distances (Å°)		Angles (°)	
Cu1-O1	1.892(6)	O2-Cu1-N1	84.4(3)
Cu1-N1	1.924(8)	O1-Cu1-O12	88.2(3)
Cu1-O12	1.937(7)	O2-Cu1-O12	93.6(3)
Cu1-O2	1.954(6)	O1-Cu1-N1	95.4(3)
		O12-Cu1-N1	170.0(2)
		O1-Cu1-O2	170.7(2)
Cu2-O4	1.889(7)	O5-Cu2-N2	83.7(3)
Cu2-N2	1.914(6)	O4-Cu2-O9	88.9(3)
Cu2-O9	1.947(5)	O5-Cu2-O9	94.0(2)
Cu2-O5	1.957(7)	O4-Cu2-N2	95.0(3)
		O9-Cu2-N2	166.3(3)
		O4-Cu2-O5	173.3(3)
Cu3-O7	1.867(6)	O8-Cu3-N3	83.8(3)
Cu3-N3	1.896(8)	O3-Cu3-O8	90.3(3)
Cu3-O3	1.935(7)	O3-Cu3-O7	91.4(3)
Cu3-O8	1.978(5)	O7-Cu3-N3	95.7(3)
		O3-Cu3-N3	164.0(3)
		O7-Cu3-O8	175.3(3)
Cu4-O10	1.877(7)	O11-Cu4-N4	84.9(3)
Cu4-O6	1.918(5)	O6-Cu4-O10	88.9(3)
Cu4-N4	1.926(7)	O6-Cu4-O11	92.0(3)
Cu4-O11	1.952(6)	O10-Cu4-N4	95.6(3)
		O6-Cu4-N4	168.9(3)
		O10-Cu4-O11	172.5(3)

L'unité asymétrique  $[\text{Cu}_4(\text{L-L}_1)_2(\text{D-L}_1)_2]$  se répète pour former des chaînes suivant l'axe c [figure (4.3)]. De plus, la présence des liaisons hydrogène [tableau (4.3)] renforce l'empilement cristallin suivant les trois directions a, b, c [figure (4.4)] donnant lieu à des empilements dense.

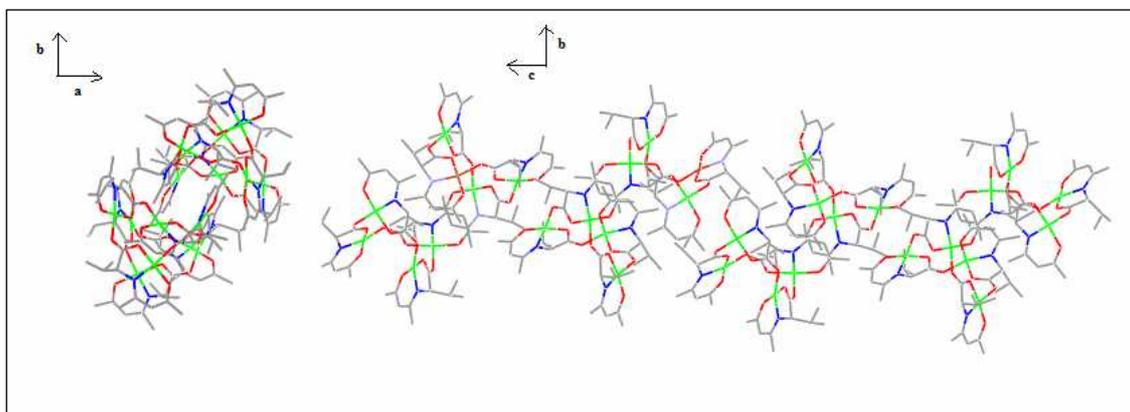
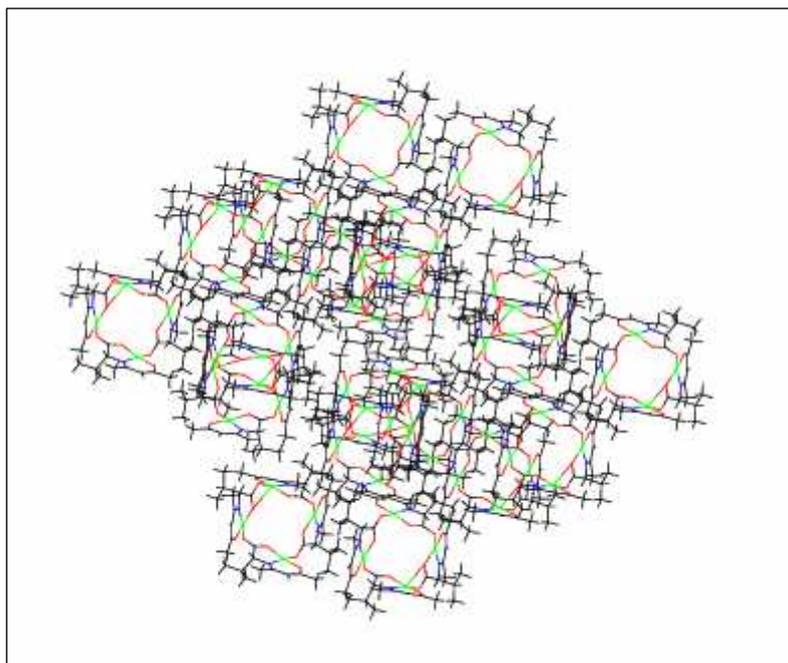


Figure (4.3) : Chaînes infinies suivant l'axe c au sein du complexe [4-Cuvalacac].



**Figure (4.4) : Packing du complexe [4-Cuvalacac] suivant l'axe c.**

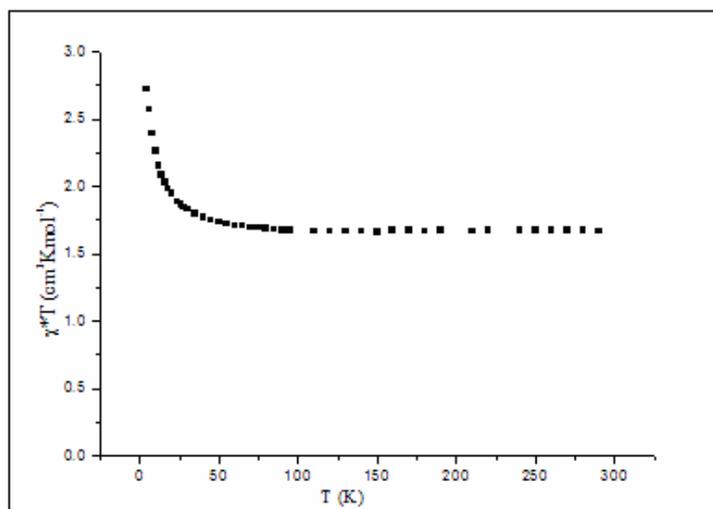
**Tableau (4.3) : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).**

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C4 -- H4B .. O3	0.9600	2.3400	2.968(12)	123.00
C14--H14B.. O6	0.9600	2.5200	3.085(11)	118.00
C20--20C..O8(i)	0.9600	2.5900	3.549(11)	176.00
C24--H24B.. O9	0.9600	2.5700	3.172(10)	121.00
C34--34B..O12	0.9600	2.5300	3.149(12)	122.00

Code de symétrie (i)  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$

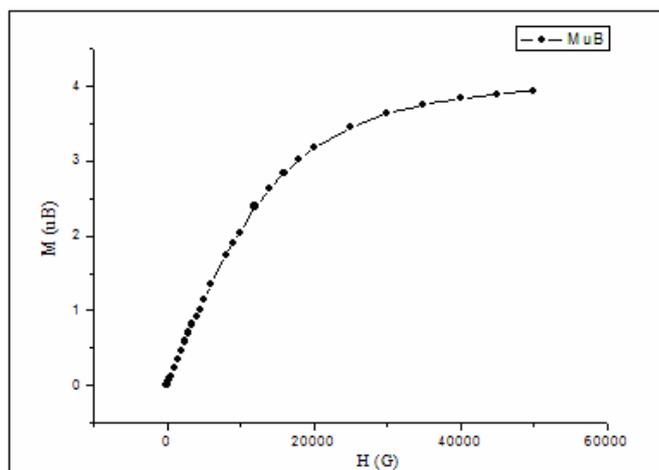
#### **4-4-Propriétés magnétiques du complexe**

Des études des propriétés magnétiques ont été menées pour ce composé, la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température de ce complexe est représentée sur la **figure (4.5)**.



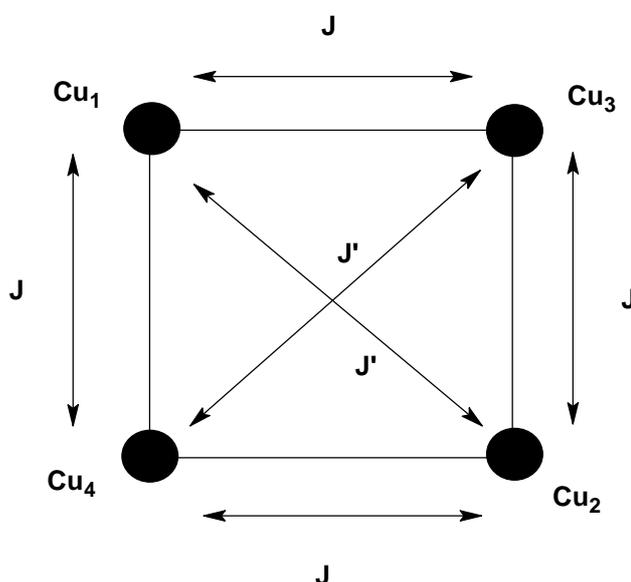
**Figure (4.5) : Evolution en température du produit  $\chi T$ .**

A 300K ;  $\chi T$  a une valeur de  $1.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ce qui est un peu supérieur à la valeur attendue pour quatre cuivre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $S=1/2$ ) magnétiquement indépendants les uns des autres ( $4 \times 0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).  $\chi T$  augmente régulièrement lorsqu'on abaisse la température pour atteindre la valeur de  $2.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 4K ce qui est proche de la valeur attendue pour quatre cuivres couplés ferromagnétiquement ( $S=2$ ,  $\chi T=3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ce comportement est le signe d'interactions ferromagnétiques dominante au sein du complexe ce qui est confirmé par la valeur de l'aimantation à saturation mesurée à 2K [figure(4.6)] qui tend vers la valeur attendue pour quatre cuivre, à savoir,  $4\mu_B$ .



**Figure (4.6) : Dépendance de l'aimantation en fonction du champ.**

Nous avons modélisé le comportement magnétique de ce système en considérant deux constantes de couplage comme dans les cas d'études analogue<sup>(126, 127)</sup>



**Figure (4.7): Représentation des interactions magnétiques au sein du complexe.**

Ce modèle est en accord avec la présence de deux types de distances métal-métal courte et longue mise en évidence dans la structure [Tableau (4.4)] :

**Tableau (4.4) : Distances métal-métal.**

	direct	trajet
Cu1-Cu3	4.962	6.382
Cu1-Cu4	4.959	6.410
Cu4-Cu2	5.076	5.076
Cu2-Cu3	4.895	4.895
Cu1-Cu2	6.434	9.857
Cu3-Cu4	6.214	9.971

L'Hamiltonien des interactions et la susceptibilité magnétique peut être écrit comme suit :

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_4\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_1) - 2J'(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_3\hat{S}_4)$$

[126] T. Shiga, H. Oshio, *Science and techno. Adv. Mat.*, **6**, 2005, 565

[127] C. Aronica, Y. Chumakov, E. Jeanneau, D. Luneau, P. Neugebauer. *Chem. Eur.* 2008, **14**, 9540-9540

Conduisant à l'équation de Van-Vleck suivante :

$$\chi \cdot T = \frac{Ng^2\beta^2}{K} \cdot \frac{4\exp(2y) + 10\exp(4y + 2x) + 2\exp(4y - 2x)}{1 + 6\exp(2y) + 5\exp(4y + 2x) + 3\exp(4y - 2x) + \exp(4y - 4x)}$$

Où  $x=J/kT$  et  $y=J'/kT$ .

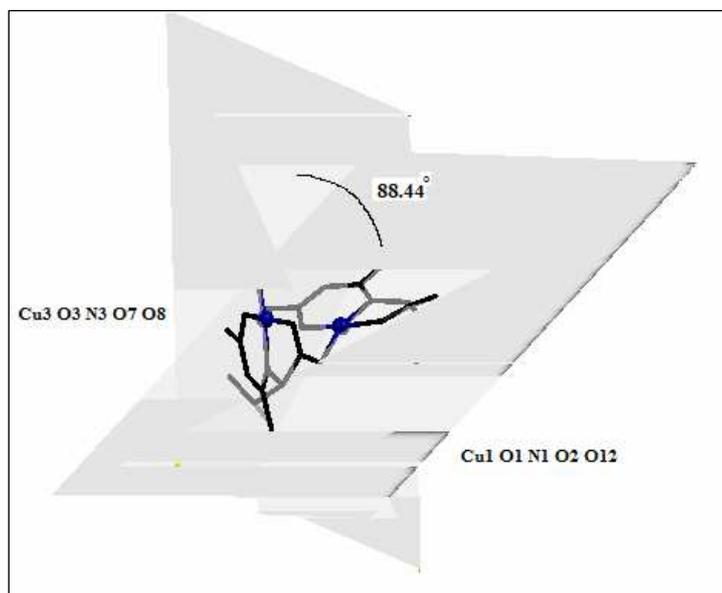
A ce modèle, nous avons adjoint un paramètre intermoléculaire dans l'approximation du champ moléculaire ZJ, conduisant à l'équation de Van-Vleck suivante ;

$$\chi' = \frac{\chi}{1 - (2zj / Ng^2 \mu^2 B) \chi}$$

La simulation des valeurs expérimentales du produit par cette équation conduit à un bon accord pour les valeurs suivantes :

- $J= 2.66 \text{ cm}^{-1}$
- $j'= 0 \text{ cm}^{-1}$
- $g=2.09$
- $ZJ=-0.109 \text{ cm}^{-1}$

Tenant compte que la géométrie du cuivre est plan carrée stabilisé par l'effet des courtes liaisons intermoléculaire, et le spin se trouve donc dans l'orbitale  $(dx^2-dy^2)$  l'angle entre les deux plans contenant les deux cuivre adjacents est de 88.44. Et tend vers l'orthogonalité ; les interactions sont donc ferromagnétiques mais faibles à cause du long parcours d'échange entre les centres métalliques.



**Figure (4.8) : Orthogonalité des deux plans contenant les cuivres en interaction.**

#### **4-5-Conclusion :**

Nous avons donc réalisé une étude cristallographique et des mesures de susceptibilités magnétiques ainsi qu'une simulation des résultats obtenus sur un complexe tétranucléaire à base de cuivre. De tels complexes sont actuellement intensivement étudiés car il présente un intérêt dans les processus biologiques et dans la conception de matériaux inorganique <sup>(128,129)</sup>. L'un de nos objectifs serait la synthèse hétérométallique utilisant le tétramère comme brique de départ.

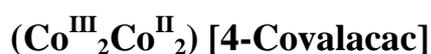
---

[128]H. Borzel, P. Comba, H. Pritzkow, *Chem. Commun.*, 97, 2001

[129] S.S.Y. Chui, S.M.F. Charmant, A.G. Orpen, I.G. Williams. *Science* 1999, 283, 1148

*5) Synthèse d'un système à valence mixte  
à base de Cobalt( $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2$ ) (4-Covalacac)*

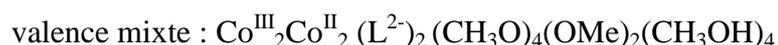
## 5) Synthèse des systèmes a valence mixte à base de Cobalt



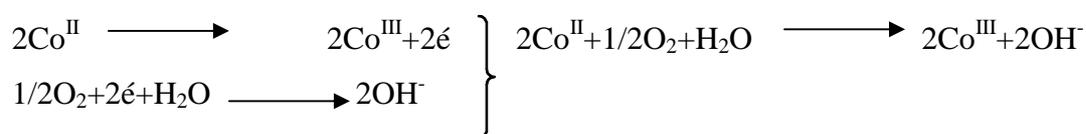
### 5-1-Synthèse :

Le ligand L1HK (236mg, 1mmol) est solubilisé dans 10 du méthanol. A cette solution est ajouté (129mg, 1 mmol) de chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) préalablement solubilisé dans le méthanol : une solution marron est ainsi obtenue. 0.6 ml de triéthylamine solubilisé dans 10 ml de méthanol est additionnée ; la solution devient alors orange-marron. L'évaporation lente de cette dernière conduit à l'obtention après quelque jours de monocristaux de taille acceptable ; exploitables en diffraction des rayons X.

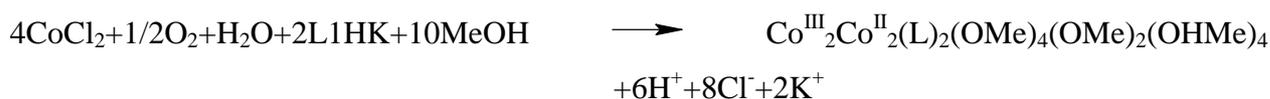
Notre but était de synthétiser un cubane de cobalt (II), cependant, en milieu basique, le cobalt (II) étant peu stable, il s'oxyde facilement conduisant à l'obtention d'un complexe de



L'oxydation du cobalt se produit suivant le mécanisme :



On peut donc écrire la réaction globale de la réaction sous la forme :



### 5-2-Etude cristallographique :

#### 5-2-a-Enregistrement des intensités :

La collection des données à basse température ambiante, dans un domaine en  $\theta$  allant de **2.2** à **24.9°** est réalisée sur un diffractomètre automatique kappa CCD fine-focus utilisant la radiation  $\text{K}\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **tableau (5.1)**.

### **5-2-b- Résolution et affinement de la structure :**

L'ensemble des données de diffraction de **[4-Covalacac]** ont été traitées à l'aide du programme WinGX dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique (No.2). Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR 2004. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 0.13$  et pondéré  $R_w = 0.44$  avec une estimée de la variance de 1.819. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats d'affinements structuraux sont rassemblés dans le **tableau (5.1)**. Les longueurs,

**Tableau 5.1 : Données Cristallographiques et des conditions d'enregistrement du [4-Covalacac].**

**Données Cristallographiques**

$\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{16}$	$Z = 1$
$M_r = 944.6$	$D_x = 1.50 \text{ mg m}^{-3}$
triclinique	radiation $K\alpha$ du Mo $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
P-1	Maille à partir de 5769 réflexions
$a = 9.6503(15) \text{ \AA}$	$\mu = 1.62 \text{ mm}^{-1}$
$b = 10.5611(13) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 11.9017(13) \text{ \AA}$	prismatique, orange
$\alpha = 103.094(8)^\circ$	
$\beta = 96.886(8)^\circ$	$0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$
$\gamma = 114.006(7)^\circ$	
$V = 840.14(8) \text{ \AA}^3$	

**Condition d'enregistrement :**

Diffractomètre KappaCCD	$R_{\text{int}} = 0.0424$
$F(000) = 493.9$	$\theta = 2.2\text{-}24.9^\circ$
5769 réflexions mesurées	$h = -11 \rightarrow 11$
3482 réflexions indépendantes	$k = -12 \rightarrow 12$
2450 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -13 \rightarrow 13$

**Affinement:**

Affinement en $F^2$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.020$
$R = 0.1314$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 2.23 \text{ e\AA}^{-3}$
$\omega R = 0.447$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.73 \text{ e\AA}^{-3}$
$S = 1.819$	
238 paramètres	

## 5-2-Description de la structure :

La diffraction des rayons X sur monocristaux, nous a permis de déterminer la structure de ce complexe de cobalt [figure (5.1)] : Ce complexe tétranucléaire cristallise dans le système triclinique et le groupe d'espace P-1, les quatre atomes de cobalte forment un losange dont le centre est le centre d'inversion de la molécule

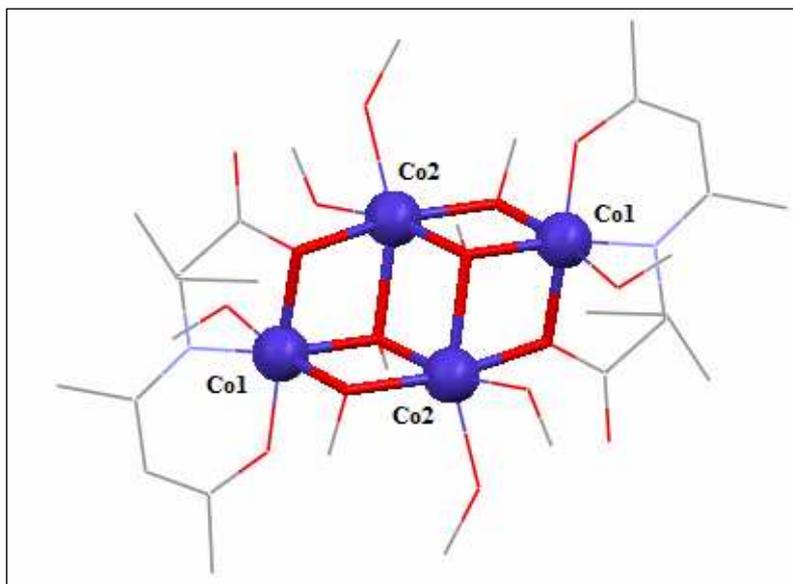


Figure (5.1) : Structure cristalline du (4-Covalacac).

L'unité asymétrique [figure (5.2)] est constituée de deux atomes de Cobalt, un ligand L1HK, trois méthanolate et deux molécules de méthanol.

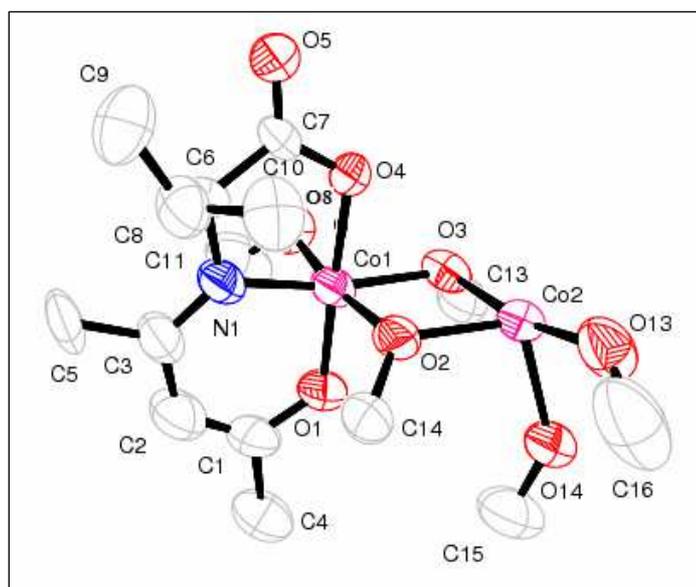


Figure (5.2) : L'unité asymétrique du complexe [4-Covalacac].

Compte tenu de la charge portée par le ligand (-2) et par le méthanolate (-1) les ions cobalts doivent nécessairement être de la forme  $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2$  pour respecter l'électro neutralité du complexe. Pour confirmer ce résultat nous avons effectué un calcul de liaisons de bande de valence (Bond Valence Sum)<sup>(130,131, 132)</sup>.

Où DO est le degré d'oxydation du centre métallique considéré possédant  $i$  liaisons,  $d_i$  est la distance mesurée cristallographiquement entre le métal et l'atome coordonné,  $b$  est une constante universelle<sup>(129)</sup> égale à  $0.37 \text{ \AA}^\circ$  et  $R_i$  est un paramètre empirique caractéristique de la liaison de valence pour le degré d'oxydation considéré. ; Dans le cas d'oxygène on a  $R=1.692$  pour  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $R=1.70$  pour  $\text{Co}^{\text{III}}$ , dans le cas d'azote on a  $R=1.832$  quel que soit le degré d'oxydation<sup>(128)</sup>.

**Tableau 5.2 : Distances Co-atome.**

Co(2)-O	Co(1)-O	Co <sub>1</sub> -N
1.992	1.858	1.891
2.074	1.913	
2.063	1.939	
2.160	1.903	
2.139	1.917	
2.152		

Le calcul BVS conduit aux degrés d'oxydation suivants : 2.03 pour Co(2) et 3.7 pour Co(1). Ce qui est bien en accord avec la valence mixte  $\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}$ . L'agrégat métallique peut-être vu comme un double cubane déficitaire en Co sur deux de ses sommets externes diagonalement opposés. L'unité  $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{Val}^{-2})_2(\mu_2\text{-OMe})_4(\mu_3\text{-OMe})_2(\mu_1\text{-OHMe})_4]$  adopte une conformation de type chaise, où les 4 atomes de cobalt forment entre eux un losange. Au sein du double cubane, chaque  $\text{Co}^{\text{II}}$  est ponté avec un  $\text{Co}^{\text{III}}$  par un oxygène méthanolate ( $\mu_2\text{-O}$ ) ; et est ponté avec un  $\text{Co}^{\text{II}}$  et un  $\text{Co}^{\text{III}}$  par un ion méthanolate ( $\mu_3\text{-O}$ ) ; les  $\text{Co}^{\text{III}}$  sont pontées avec le ligand par l'oxygène du groupement OH déprotonné d'un ligand ( $\mu\text{-O}$ ) et l'atome d'azote de la fonction imine ; chaque  $\text{Co}^{\text{II}}$  est coordonnée avec deux molécules de méthanol, ces derniers provoquent la formation d'un type très rare des liaison intermoléculaire **[Figure (5.3)], [tableau (5.3)].**

[130] : N.E.Breese, M.O'keefe, Acta Cryst., B47, 1991, 192

[131]: I. D. Brown, D. Altermatt, Acta Cryst. B41, 1985, 244

[132]: H. H. Thorp, Inorg. Chem, 31, 1992, 1585

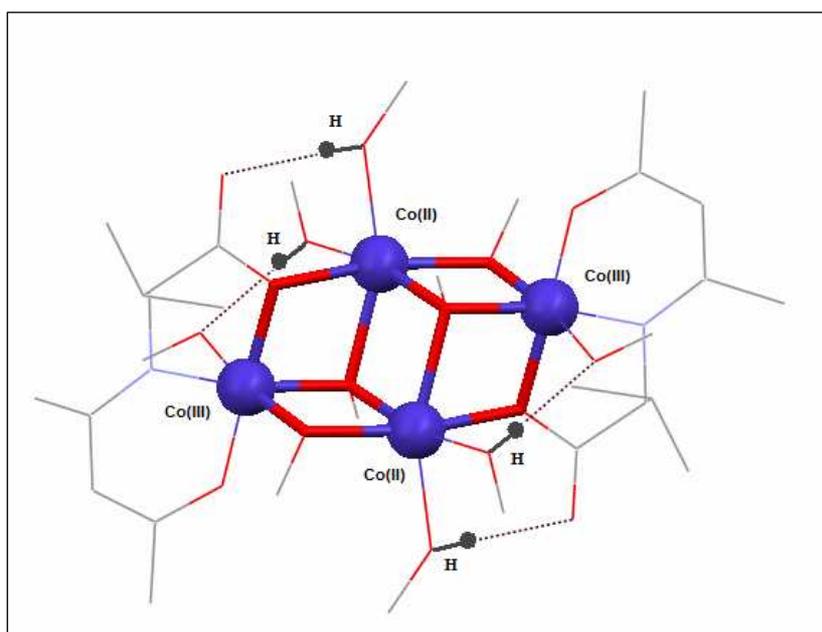
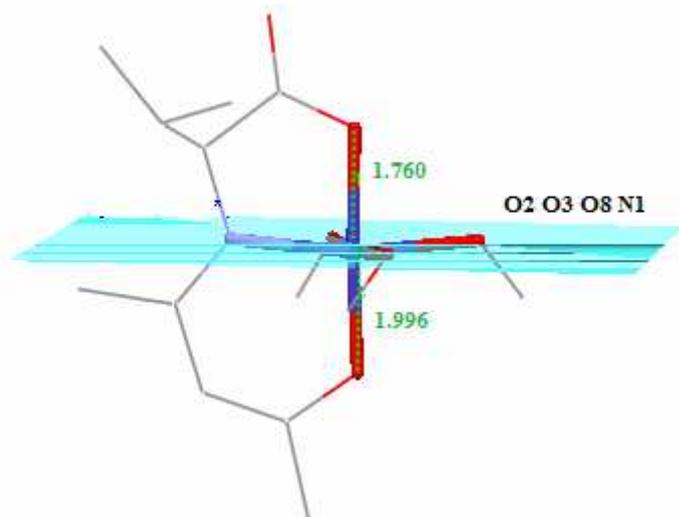


Figure (5.3) : Liaison hydrogène intermoléculaire au sein du [4-Covalacac].

Tableau 5.3 : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

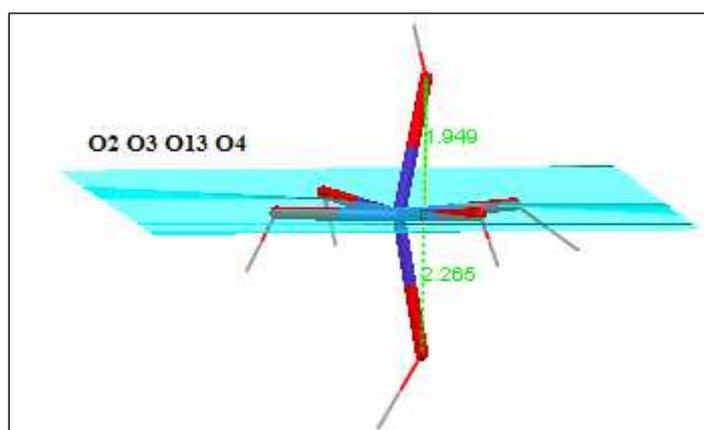
D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O13-- H11.. O8	1.2200	1.7400	2.465(18)	112.00
O14-- H22.. O5	1.2400	1.5500	2.719(16)	153.00
C9 -- H9C.. O5	0.9600	2.6000	3.20(3)	121.00
C10--H10C.. O2	0.9600	2.5800	3.43(2)	148.00
C13--H13C.. O1	0.9600	2.5400	2.97(2)	107.00

L'atome Co(1) est hexacoordonné dans un environnement pseudo-octaédrique entouré par un oxygène de la fonction acide, un atome d'oxygène de l'acac et un atome d'azote du même ligand de configuration (L), un oxygène d'un méthanolate type ( $\mu_3$ -OMe) et d'un oxygène d'un autre méthanolate type ( $\mu_2$ -OMe), ainsi que par un méthanol. La base de l'octaèdre est constituée par trois atomes d'oxygène et un atome d'azote, les deux sommets constituent les deux oxygènes du ligand. [Figure (5.4)].



**Figure (5.4) : Environnement de l'atome Co1.**

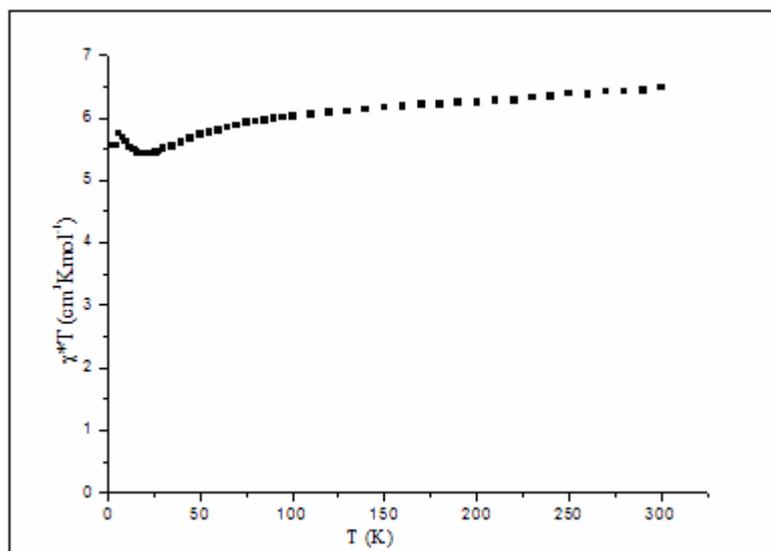
L'atome Co(2) est aussi hexacoordonné en une seconde position cristallographique dans un environnement octaédrique déformé par effet des deux liaisons hydrogène intramoléculaires. Cet atome (Co2) est entouré par : deux oxygènes de deux méthanolates type ( $\mu_2$ -OMe), un oxygène d'un troisième méthanolate type ( $\mu_3$ -OMe), un oxygène de la fonction carboxylique du ligand de configuration (D) et deux oxygènes des deux molécules méthanol. La base de l'octaèdre est constituée par quatre atomes d'oxygènes attribués aux : méthanolate type ( $\mu_2$ -OMe), méthanolate type ( $\mu_3$ -OMe), méthanol, et une fonction carboxylique ; les deux sommets constituent un oxygène d'un méthanol et un autre oxygène d'un méthanolate ( $\mu_3$ -OMe). [Figure (5.5)].



**Figure (5.5) : Environnement de l'atome Co2.**

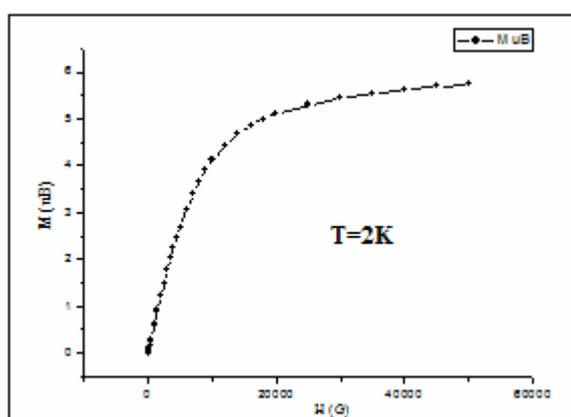
#### 5-4-Propriétés magnétiques du complexe [4-Covalacac]:

Outre ses caractéristiques structurales, ce complexe présente également des propriétés magnétiques que nous allons discuter.



**Figure (5.6) : Evolution en température du produit  $\chi T$ .**

A 300K,  $\chi T$  à une valeur de  $6.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ce qui est inférieur à la valeur attendue pour deux  $\text{Co}^{\text{III}}$  et deux  $\text{Co}^{\text{II}}$  magnétiquement indépendants ( $2 \times 1.875 + 2 \times 3 = 9.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  avec  $g=2$ ).  $\chi T$  décroît lorsqu'on abaisse la température et présente un minimum à 20K de  $5.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ensuite,  $\chi T$  augmente pour atteindre un maximum à 6K ( $5.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), puis décroît à plus basse température figure (7.5). Ce comportement est la signature d'interactions ferromagnétiques dominantes ; la valeur de l'aimantation à saturation mesurée à 2K tend vers  $6\mu_B$  [Figure (5.6)].



**Figure (5.5) : Dépendance de l'aimantation en fonction du champ.**

Pour le moment, on n'a pas pu permettre en évidence d'expliquer ce comportement magnétique de ce complexe compte tenu de l'anisotropie du cobalt.

### **5.5- Conclusion :**

Nous avons donc été capables de synthétiser un nouveau complexe « cubane à valence mixte à base du cobalt » et non plus une roue (similaire à celle du cuivre) malgré qu'on a utilisé le même ligand à cause de la chimie des complexes de cobalt, elle implique des processus compliqués dont lesquels la plupart des composés caractérisés cristallographiquement ne sont pas le seul produit présent dans la solution. La synthèse incluse la protonation/déprotonation, la chimie d'oxydoréduction et l'arrangement de plusieurs espèces simultanément. (La source des ions de cobalt est un sel de cobalt avec le degré d'oxydation (+II) dont certains passent au degré d'oxydation (+III) suite à une oxydation partielle. Ce processus est très difficile à contrôler, car l'oxydation procède d'une part de l'utilisation de la base et d'autre part des molécules d'eau présentes.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion générale et perspective

Les études réalisées dans le cadre de cette thèse ont eu pour objectif essentiel l'ingénierie de matériaux moléculaires à base de complexes d'ions minéraux ou métalliques avec des ligands à base d'amines et d'acides aminés suivant différentes stratégies. Chacune des voies explorées s'est révélées plus ou moins fructueuse en termes de propriétés structurale ou magnétique mais ont conduit à des résultats originaux pour le moins intéressants et porteurs de perspectives variées.

La première partie de notre travail a été consacrée à la synthèse de quatre nouveaux composés semi-organiques. Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante. Nous avons montré que ces composés cristallisent dans différents systèmes cristallins et présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion et la stabilité sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Pour les composés hybrides à base de phosphite (2-méthylanilinium hydrogénophosphite, Cytosinium hydrogénophosphite, Bis (4-Méthyl anilinium hydrogénophosphite trois types de liaisons hydrogène sont observés contre deux pour le composé à base de perchlorate (Créatininium perchlorate).

Dans la deuxième partie de notre travail intitulée synthèse et caractérisation des nouveaux complexes organométallique a été architecturée suivant deux axes :

- Le premier axe est dédié à l'étude, en milieu organique, le comportement des acides aminé via-a-vis de complexes du nickel et du cuivre.

Avec le DL-valine, nous avons synthétisé un composé à base de nickel. L'obtention du complexe [Diaquabis (DL-Valinato-K<sub>2</sub>N,O) nickel(II)] de formule [Ni<sup>II</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], constitue un résultat intéressant du fait que la structure est originale. Les études cristallographiques ont montré qu'on a deux configuration différentes de la valine qui se chélates avec les deux fonctions amine et carboxyle ; pour compléter la sphère de la coordination deux molécules d'eau se chélates. Notons aussi que la cohésion de l'édifice cristallin est assurée par l'existence de forte liaisons hydrogène.

Avec la L-sérine une nouvelle chaîne de cuivre a été caractérisé par diffraction des rayons x sur mono cristal. Le composé Poly[[(2-amino-3-hydroxypropanato) cuivre (II)]μ-2-amino-3-

hydroxy propianato] de formule  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2]$  présente un intérêt intéressant du fait d'une structure originale d'une part, et d'autre part ; aux sein du réseau, il existe des interactions antiferromagnétiques, confirmées l'aptitude des ligands type acide aminé à transmettre des interactions électroniques entre centres métalliques dans des polymères inorganiques. De plus ce composé contient des centres chiraux et cristallise dans un groupe non centrosymétrique, laissant prévoir des propriétés optiques.

Le deuxième axe consiste l'utilisation des ligands de types base de Schiff à partir des acides aminés dans une nouvelle approche organométallique.

Ainsi, trois nouveaux ligands, à base de l'acac et la valine, la leucine et la sérine sont obtenues ; caractérisés par de spectroscopie (IR et RMN<sup>1H</sup>) et par des analyses élémentaires.

L'utilisation de ce type des ligands nous a permis de synthétiser, isoler et caractériser des nouveaux complexes organométalliques avec des modes de coordination assez différentes.

La réaction de la (L-sérine-acac) avec le  $\text{Zn}^{\text{II}}$  a conduit à l'obtention d'un complexe sous forme des chaînes de zinc qui se cristallise avec des molécules de triéthyle amine dans un groupe d'espace non centrosymétrique, ces chaînes ne présentent pas d'effets magnétiques parce qu'elles sont à base d'ion non magnétique ( $\text{Zn}^{\text{II}}$ ) mais qui présentent probablement des propriétés optiques qu'il faut l'étudier.

La complexation de la (L-valine-acac) avec le cuivre (II), nous a donné un mononucléaire de cuivre plans carrée; ce complexe est original, se cristallise dans un groupe non centrosymétrique ; donc il pourra avoir des propriétés optique intéressantes.

Par contre la complexation de la (L-leucine-acac) avec le cuivre (II), nous a donné des chaînes de cuivre intéressantes du fait d'une structure originale. La mesure magnétique nous a montré qu'au sein de ces chaînes on a des interactions antiferromagnétiques, confirmant l'aptitude des ligands type base de Schiff à transmettre des échanges entre les centres de cuivre. De plus ce composé contient des centres asymétriques et cristallise dans un groupe non centrosymétrique d'où des propriétés optiques probables.

La complexation de la (DL-valine-acac) avec le cuivre nous a permis d'isoler des systèmes finis et non plus des chaînes sous forme d'une roue originale tétranucléaire qui possède un centre

de symétrie mais des propriétés magnétiques intéressantes . Ce système possède des interactions ferromagnétiques entre les quatre centres métalliques.

En fin la complexation de la (DL-valine-acac) avec le cobalt nous a donné un tétranucléaire du cobalt mixte sous forme d'un cubane très original qui possède des propriétés magnétiques intéressantes ; ce complexe est ferromagnétique, est la simulation est en cours pour expliquer ce phénomène.

Pour cette partie on peut conclure que la chimie de coordination autour des ligands de type base de Schiff présente de grande potentialités et la stéréochimie des ligands à savoir les centres asymétriques; influe d'une façon évidente d'une part sur la structure attendue et d'autre part sur les propriétés magnétiques des complexes synthétisés.

D'une façon générale ce travail ; contribué à mettre de nouvelles pistes pour l'élaboration de nouveaux matériaux a base moléculaire. Pour certains d'entre eux, sont venues s'ajouter des études spectroscopique, optique ou théoriques. Cette démarche montre bien que la synthèse de composés offrant de multiples propriétés physiques est actuellement l'une des priorités de nombreux travaux de recherche. Les perspectives de développement qui sont ouvertes pour cette catégorie de matériaux demeurent vastes, notamment la mise en forme dans les matériaux utilisés quotidiennement.

# *Bibliographie*

## Bibliographie

- [1]- Mazeaud, A., Dromzee, Y. & Thouvenot, R. (2000). *Inorg.Chem.* 39, 6152-6158.
- [2]- Soghomonian, V., Chem, Q., Haushalter, R. C. & Zubieta, J. (1995). *Angew. Chem.* 107,229-232.
- [3]- Mayer, C. R., Herson, P. & Thouvenot, R. (1999). *Inorg. Chem.* 38, 4159-4163.
- [4]- Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J.Am. Chem. Soc.* 120,12000-12007.
- [5]- Baker, L. -J., Bowmaker, G. A., Healy, P.C., Skelton, B. W. & White, A. H. (1992). *J. Chem.Soc.Dalton tras.* PP. 989-998.
- [6]- Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. (1999). *Science*, 286, 945-947.
- [7]- Hill, C. L. (1998). *Chem. Rev.*98, 1-2.
- [8]- O. Kahn, *L'Act. Chim. (Ec)*, 7, 1996, 62.
- [9]- Numéro Spécial, *L'Act. Chim. (Ec)*, 7, 2001, 19.
- [10]- S. K. Ritter, *Sc. Techno.*, 82, 2004, 29
- [11]- L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Science*, 383, 1996, 145
- [12]- A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Eur.J.*,6,2000,1608
- [13]- M. Verdaguer, *Polyhedron*, 20, 2001, 1115.
- [14]-Pauling, L.(1931). The nature of the chemical bond.Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules.*J.Am.Chem.Soc.*57, 1367-1400.
- [15]-Pauling, L.(1939). The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca : NY. Pp.2-3; P.29
- [16]-Myers, J. K. Pace, C.N. (1996). Hydrogén Bonding Stabilizes Globular Proteins. *Biophys. J.* 71, 2033-2039.
- [17] Albrecht, G. and R. B. Corey. The crystal structure analysis of glycine. *J Am Chem Soc* 61:1087-103, 1939
- [18] Arnett, E. M. and E. J. Mitchell. Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding. *J Am Chem Soc* 93: 4052-53, 1971
- [19] Bagieu-Beucher, M. (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-240.
- [20] Balis, M.E. *Antagonists and Nucleic acids.* New York: American Elsevier 1968.
- [21]- Desiraju, G. R. & Steiner, T. (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology.* OxfordUniversity Press. pp.2-3; p. 24.

- [22]-Pace, C. N., Shirley, B. A., McNutt, M. & Gajiwala, K. (1996). Forces Contributing to the Conformational Stability of Proteins. *FASEB J.* 10, 75-83.
- [23]-Desiraju, G.R. and Steiner, T. (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology.* Oxford University Press. P. 13.
- [24]- Desiraju, G.R. (2002). Hydrogen Bridges in crystal Engineering : Interactions without Borders. *Acc. Chem. Res.*35. 565-573.
- [25]-Etter, M. C. (1990). Decoding hydrogen-bond patterns. *Chem. Res.*23, 120-126.
- [26]- Etter, M. C., MacDonald, J. C. And Bernstein, J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen bond patterns in organic crystals. *Acta Cryst.* B46, 256-262.
- [27]- Etter, M. C. (1991). Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *J. Phys. Chem.*95, 4601-4610.
- [28]-Bernstein, J. (1991). Polymorphism of L-glutamic acid. Decoding the  $\alpha$ - $\beta$  phase relationships using graph-set analysis. *Acta Cryst.* B47, 1004-1010.
- [29]-Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. and Chang, N.-L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*34, 1555-1573.
- [30]- Bernstein, J., and Davis, R. E.(1999). Graphe set Analysis of Hydrogen-Bond Motifs. In: *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies.* (Eds. J.A.K. Howard et al.). Kluwer Academic Publishers: Netherlands.pp.275-290.
- [31]- Bernstein, J.,Etter, M. C. and Leiserowitz, L.(1994). The role of the hydrogen Bonding in Molecular Assemblies. In: *Structure Correlation.*(Eds. H.-B. Burgi and J.D. Dunitz). Volume 2. VCH : Weinheim.pp.431-507.
- [32]-Davis, R. E. and Bernstein, J.(1998). Graph Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in Molecular Crystals. *American Crystallographic Association.* 33,7-19.
- [33]-Kheiker, D. M. (1994). Experimental Technique of X-Ray Structure Analysis of Single Crystals. In: *Fundamentals of Crystals.* 2 e edition.(Ed. B. K. Vainshtein). Springer-Verlaa. p.278-283.
- [34]-Monaco, H. L. and Artioli, G. (2002). Experimental methods in X-ray and neutron crystallography. In: *Fundamentals of Crystallography.* 2 e edition (Ed. C. Giacovazzo). Oxford University Press.pp.344-347.
- [35]- M.A. Bensegueni, A. Cherouana, L.Benjeddou, C. Lecomet, S.Dahaoui; *Acta Cryst.* (2009). C65, o607-o611
- [36]- Hillgeris, E. C. & Lippert, B. (1994). *Acta Cryst.* C50, 670-671.
- [37]- Fialho De Assis, E., Howie, A. &Wadell, L. (1996). *Acta Cryst.* C52, 955-957.

- [38]- Casellato, U., Ettore, R. & Graziani, R., (1993). *Acta Cryst.*C49, 956-957.
- [39]- Valle, G., Ettore, R. & Peruzzo, V. (1995). *Acta Cryst.* C51, 2273-2275.
- [40]- Parabakaran, P., Murugesan, S., Muthiah, P. T., Bocelli, G ; & Righi, L. (2001) ; *Acta Cryst.*E57, o933-o936.
- [41]- Neil. S. M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1079-1082.
- [42]- Cherouana, A., Benali-Cherif, N & Bendjeddou, L. (2003). *Acta Cryst.* (2003). E59, o180-o182.
- [43]- Casellato, U., Ettore, R. & Graziani, R., (1993). *Acta Cryst.*C49, 956-957.
- [44]- Bourne, P. E. & Taylor, M. R. (1983). *Acta Cryst.* C39, 430-432.
- [45]- Ogawa, K., Nishitani, K., Fujiwara, T., Shirotake, S. & Tomita, K.-L. (1979). *Acta Cryst.*B35, 965-967
- [46]- Fujinami, F., Ogawa, K., Arakawa, Y., Shirotake, S., Fujii, S. & Tomita, K.-I. (1979). *Acta Cryst.* B35, 968-970.
- [47]- Bagieu-Beucher, M. (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-240.
- [48]- Lee, G. C. Y. & Prestegard, J. H.& Chan, S., (1972). *I. J. Am. Chem. SOC.* 94, 951.
- [49]- Topal, M. D. & Fresco, (1976). *J. R. Nature.* 260, 285.
- [50]- S.A.Bahadur, R.K. Rajaram, M. Nethaji, S.Z. Netarajan ; *Kristallogr.* 93.(1993). 208 .
- [51]-B. Sridhar, N. Srinivasan and R. K. rajaram. *Acta Cryst.* (2001). E57, o1004-o1006.
- [52]- S.A.Bahadur,R.S.Kann; B.Sridhar. *Acta Cryst.* (2007). E63, o2387-o2389.
- [53]-A.Attar Gharamelki, H.Aghabazorg, Z.Derikvand, M.Yousfi; *Acta Cryst.* (2009). E65, m826-m827.
- [54]- S. Boufas , T.N.Mouas, P.Bénard-Rocherullé; *Acta Cryst.* (2009). E65, m930-m931.
- [55]-H.Aghaborzarg ; Z.Derikvand, M.M.Olmstead,J. Attar Gharamalki; *Acta Cryst* (2009). E65, m826-m827.
- [56]- S.A.Bahadur , M. Rajalakshmi, S. Athimoolam, R.S. Kannan, V. Ramakrishnan; *Acta Cryst.* (2007). E63, o4195.
- [57]- S.A.Bahadur,R. S. Kannan, B. Sridhar; *Acta Cryst.* (2007). E63, o2387-o2389.
- [58]- M. Tabatabaee,M. Ghassemzadeh, P. Jafari, H.R. khavasi ;*Acta Cryst.* (2007). E63, o1001-o1002.
- [59]- S.A.Bahadur,S. Sivapragasam, R.S.Kennan, B. Sridhar; *Acta Cryst.* (2007). E63, o1714-o1716.
- [60]-H. S. Wilkinson, W.T.A.Harison ; *Acta Cryst.* (2005). E61, m1228-m1230.
- [61]-F. Berrah, H. Lamraoui, N. Benalicherif ; *Acta Cryst.* (2005). E61, o210-o212.

- [62]-A. Moghimi, M.A. Sharif, H.Aghabozorg; *Acta Cryst.* (2004). E**60**, o1790-o1792.
- [63]- Kotsyubynskyy, D., Molchanov, S. & Gryff-Keller, A. (2004). *Pol. J. Chem.* 78, 239–248.
- [64]- Lee, G. C. Y. & Prestegard, J. H.& Chan, S., (1972). *I. J. Am. Chem. SOC.* 94, 951.
- [65]- Topal, M. D. & Fresco, (1976). *J. R. Nature.* 260, 285.
- [66]-Alleaume, M., Salas-Cimingo, G. & Decap, J. (1966). *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 262.
- [67] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993
- [68] C.J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, 1982, 30, 203
- [69]P.W. Atkins, *Chimie Physique*, Deboeck Université, 2000, 670
- [70]L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson, 1995, 275
- [71]A. Michel, *Magnétisme Généralité*, Masson et Cie Editeurs, 1966
- [72]W. E., *Theory and application of molecular Paramagnétisme*, Eds. E. A., 1976, 1835
- [73]A. Pacault, *Rev. Sci.*, 19480, 86, 38
- [74]P. Pascal, *Ann. Chim. Et Phy.*, 1912, 19, 5
- [75] P. Pascal, *Ann. Chim. Et Phy.*, 1912, 25, 289
- [76] P. Pascal, *Ann. Chim. Et Phy.*, 1913, 29, 218
- [77] G. Foex, C. J.Gorter, L.J. Smits, *Diamagnétisme et paramagnétisme*, Masson et Cie Eds, Parie, 7, 1957
- [78]R. C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, CRCPress, 1977, E 128
- [79]P. Anderson, *Magnetism I* ; Academic press, New York and London, 1963, 25
- [80]W. Heisenberg, *Z. Phys.*,1928, 49, 619
- [81]J. H. Van Vleck, *The théory of Electric and Magnetic Suceotibilites*, Chap XII, Oxford Univ ; Press, London and New York
- [82]- I. Fujita, Y. Teki, T. Takui, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Iwamura, A. Izuoka, T. Sugawara, *j. Am. Soc.*, 1990, 112, 4074 .
- [83]- M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 189, 401.
- [84]- M. Okumura, K. Yamayushi, M. Nakano, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 207, 1
- [85]- M. Kinoshita, P. Turek, M. Tumara, K. Nozawa, M. Ishikawa, Takahashi, K. Awaga, T. Inab, Y. Maruyama, *Chem. Lett.*, 1991, 1225.
- [86]- A. Lappas, K. Pracides, K. Vavkis, D. Arcon, R. Blinc, P. Cevc, A. Amato, R. Feyerhern, F. N. Gygax, A. Schenck, *Science*, 1995,267, 1799.
- [87]- A. j. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J. M. Rawson, C. I. Gregory, B. K. Tanner, W. Cleqq,M. R. J-Elsegood, F. Palacio. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35. 2533
- [88] -C. G. Barraclough, R. L. Martin, S. Mitra, R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys*, 1970, 53, 1638

- [89] -A. Gleizes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7373
- [90] -A. Gleizes, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3727
- [91] -M. Verdaguer, A. Gleizes, J. P. Renard, J. Seiden, *Phys Revs.*, 1984, B29, 5144
- [92] -C. Mathonière, C. J. Nattal, S. G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1201
- [93] - O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 782
- [94] - Y. Pei, O. Kahn, , *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3143.
- [95] - Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, Sletten, , J. P. Renard, *Inorg. Chem.* , 1987, 26, 138
- [96] - H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6738
- [97] - S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, *New J. Chem.*, 1998, 117
- [98] - S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, H. Hauser, M. E. Von Arx, P. Fischer, *Synthetic Metals.*, 1997, 85, 1689
- [99] - S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, H. Hauser, H. Hauser, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1451
- [100] - R. Andrés, M. Gruselle, B. Malézieux, M. Verdaguer, J. Vaissermann, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 4637
- [101] - O. Kahn, *Nature.*, 1995, 378, 667
- [102] - S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahés, P. Veillet, M. Verdaguer., *Nature*, 1995, 378, 701
- [103] - D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 268
- [104] - R. Sessoli, H-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Falting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 1804
- [105] - R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, 1993, 365, 141
- [106] C. Aronica, «Ingénierie de matériaux magnétiques à base moléculaire» Thèse de Doctorat, Université Lyon1, 2006.
- [107] S. Petit, «Elaboration de nouveaux complexes de coordination d'éléments de transition d et f» Thèse de Doctorat, Université Lyon1, 2007.
- [108] Patrick, D., Prasad, P. K. & Sarkar, B. (2003). *Inorg. Chem.* 42, 7366–7368.
- [109] E.E. Castellano, G. Oliva, J.Z. Schpector, *Acta Cryst.* 1986. C42, 16-19
- [110] D. Van Der Helm, M. Bilayet Hossain, *Acta Cryst.*, 1969, B25, 457-459
- [111] Lou, B.-Y., Yuan, D.-Q., Wu, B.-L., Han, L., Jiang, F.-L. & Hong, M.-C. (2005). *Inorg. Chem. Commun.* 8, 539–542.
- [112] T. Fawcett, M. Ushay, J. Rose, R.A. Lalancette, H.J. Schugar; *Inorg. Chem.*, 1979, 18(2), 327-332.
- [113] B. V. PRELESNIK, R. HERAK and Z. TOMIC; *Polyhedron* Vol. 9, No. 17, pp. 2149-2152, 1990.

- [114] Zhou, X.-H., Le, X.-Y., Long, L.-S. & Chen, S. (2005). *J. Chem. Res. Chin. Univ.* 21, 119–122.
- [115] Gong, Y.-Q., Cheng, Y.-F., Gu, J.-M. & Hu, X.-R. (1997). *Polyhedron*, 16, 37433746.
- [116] O. Varsiane, J. Felcman, J.L. Miranda, J.M.S.Skakle; *Acta Cryst.* 2005. E61, m2717-m2519.
- [117] Abdel-Rahmand, L. H., Battaglia, L. P., Cauzzi, D., Sgarabotto, P. & Mahmoud, M. R. (1996). *Polyhedron*, 15, 1783–1791.
- [118] Menabue, L., Saladini, M., Bavoso, A. & Ostuni, A. (1998). *Inorg. Chim. Acta*, 268, 205–210.
- [119]-A.W. Addison, T, Rao. Nageswara ; J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J.Chem.Soc., Dalton.Trans*, 1984,1349.
- [120]J.P.Coste, F.Dahan, J.P.Laurent. *Inorg.chem.*, 1986. 25, 413
- [121] M. Kwiatkowski, E. Kwiatkowski, A. Olechnowiz, D.M.Ho, E. Deutch, *Inorg. Chem. Acta*, 1988,150, 65
- [122]H.D.Bian,J-Y.xu,W.Gu,S-P.Yan,P.Chen,D-Z.Liao,Z-H.Jiang, *Polyhedron*. 2003, 22,2927
- [123]M.S.Ray, S.Chattopadhyay, M.G.B.Drew, A.Figuerole, J.Ribas, C.Diaz, A.Ghosal, *Eur.J .Inorg.Chem*,2005, 4562
- [124]C.Aronica, G.Pillet.G.Chastanet, W.Wernsdorfer, J.F.Jackot.D.Luneau, *Angew. Chem. Int.Ed. Eng*, 2006, 45,4659
- [125] B.Sarkar, M.S.Ray.MGB.Drew, A.Figuerola, J.Ribas, C.C.Diaz, A.Ghosh, *polyhedron*, 2006, 25, 3084
- [126]T. Shiga, H. Oshio, *Science and techno. Adv. Mat.*, 6, 2005, 565
- [127] C.Aronica, Y.Chumakov, E. Jeanneau, D.Luneau, P.Neugebauer. *Chem. Eur.* 2008, 14,9540-9540
- [128]H. Borzel, P. Comba,H. Pritzkow, *Chem. Commun.*, 97, 2001
- [129] S.S.Y.Chui, S.M.F. Charmant, A.G. Orpen, I.G. Williams. *Science*1999, 283,1148
- [130]: N.E.Breese, M.O'keefe, *Acta Cryst.*, B47, 1991, 192
- [131]: I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.* B41, 1985, 244
- [132]: H. H. Thorp, *Inorg. Chem*, 31, 1992, 1585