

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°d'ordre:

N°attribué par la bibliothèque:

THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

Docteur en Sciences

Dans la spécialité Chimie inorganique

Préparée à l'U.R CHEMS

Présentée par M Mohamed Abdellatif BENSEGUENI

Synthèse, étude structurale par diffraction des rayons X et
topologique de nouveaux matériaux à base de composés
cycliques azotés.

Devant la commission d'examen formée de :

Mr. H. MERAZIG.....Président
Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1
Mme A.CHEROUANA.....Directrice de thèse
Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1
Mr S. DAHAOUIExamineur (Co-Directeur de thèse)
Professeur. Université de Lorraine. Nancy. France
Mlle F. SETIFI.....Examinatrice
Professeur. Université Ferhat Abbas. Sétif 1.
Mr. D. ROUAG.....Invité
Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Année : 2015

Table des matières

- I. Introduction générale
- II. Synthèse de composés de coordination à base de tétrazoles
et des ions métalliques et les progrès réalisés
- III. Imidazoles ; définitions, synthèses, et propriétés
- IV. Synthèse hydrothermale *insitu* de composés de
coordination à base de tétrazole
- V. Caractérisation et étude structurale de nouveaux composés à
base de matrices azoliques (tétrazoles, imidazoles)
- VI. Conclusion et Perspectives
- VII. Annexes

À mon défunt Père

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'unité de recherche de chimie de l'environnement moléculaire est structurale CHEMS, de l'université des frères Mentouri-Constantine. Algérie, et au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations CRM2 de l'université de Lorraine-France, avec en partie le soutien financier de l'agence universitaire de Francophonie AUF. Mes remerciements s'adressent aux directeurs de ces laboratoires pour leurs contributions à la réussite de ce travail, et à l'agence universitaire de la francophonie AUF, ainsi qu'au ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique d'Algérie pour le financement de cette thèse.

Je remercie les membres du laboratoire CRM2 enseignants chercheurs et ingénieurs ; (Slimane DAHAOUI, Abdelatif DOUDOUH, Pierrick DURAND, Emmanuel WENGER) qui ont toujours répondu présent, et pour les conditions et l'ambiance de travail qu'ils m'ont offert. Je remercie également les doctorants (Isabella Pignatelli et Maxime Deutsch) avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui m'ont beaucoup aidé durant ma bourse à Nancy-France. Je tiens également à remercier tout le staff des services communs de l'institut Jean Barriol.

Je remercie aussi Madame le Professeur Aouatef Cherouana, d'avoir dirigé cette thèse, et de m'avoir soutenu durant tout mon parcours depuis mon magistère, je lui exprime aussi toute ma gratitude pour son apport scientifique. Sans sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie également, Monsieur Slimane Dahaoui de m'avoir accueilli dans le laboratoire CRM²-Nancy France, et aussi pour ses conseils son précieux aide scientifique.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur Hocine Merazig directeur de l'unité de recherche CHEMS, pour ses conseils judicieux et son amicale disponibilité, et aussi d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes sincères reconnaissance à Mademoiselle le professeur Fatima Setifi de l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir bien voulu examiner cette thèse, et pour l'intérêt qu'elle porte à mon travail.

Je remercie aussi monsieur le professeur Djamil Rouag d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je ne manquerai pas de remercier tous les membres de l'unité de recherche CHEMS doctorants et enseignants qui ont contribué à cette thèse d'une façons ou d'une autre, et qui m'ont toujours aider avant et durant toute la période de ce travail. Je remercie aussi mes amis, en particulier Ali, Amar, Hamza, Raouf, Mehdi, Issam, Sami, Tamim....

Un merci particulier à ma femme et mes enfants, j'adresse aussi toute mon affection à ma famille, et en particulier à ma mère pour son encouragement.

Préambule

Cette thèse entre dans le cadre d'une préparation pour obtention du titre de Docteur en Sciences au sein de l'université Frères Mentouri-Constantine-1. Elle est le fruit des années de travail qui n'aurait pas été possible sans la contribution des deux laboratoires URCHEMS-Algérie et CRM²-France.

Au travers de ce travail, il était question d'élaborer de nouveaux composés cycliques azotés appliqués dans les deux domaines à la fois :

- *En physique* en préparant des matériaux qui seront utilisés dans la fabrication des filtres à résonateurs diélectriques à cause de leurs permittivité relativement élevée, et qui peuvent trouver aussi des applications dans le domaine des appareils électroniques; en raison de leur faible conductivité électrique. Ces matériaux possèdent aussi plusieurs autres propriétés physiques et trouvent des applications dans plusieurs domaines tel que le magnétisme, photoluminescence, et ils sont considérés aussi comme des matériaux hautement énergétiques.
- *Et en chimie* en élaborant de nouveaux matériaux possédant ces propriétés physiques en utilisant une nouvelle voie de synthèse qui est appelée synthèse hydrothermale InSitu (*InSitu hydrothermal synthesis*), et qui a permis de préparer une série de composés à base des azoles (Tétrazole et imidazole) possédants différentes topologies.

Les travaux de cette thèse ont aboutis à deux publications dans des journaux internationaux, et une troisième qui est en cours de révision dans un journal de renommé reconnue.

Abréviations

M.O.N : Metal Organic Network

CPy : Cyanopyrazine

Pyztz : 5-(2-pyrazinyl)tetrazolato

Pyztz⁻ : [5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate]

n-C : « n fois » coordiné

PS : symbole de point

VS : symbole de vertex

[BPyztz]Mg(H₂O)₆ : bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium(II)

H₂BTA : bis 2H-(tétraazol-5-yl) amine

BTA⁻² : bis (tétraazol-5-yl) amine

[(BTA)Mg]_n : Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]-μ-5,5'-(azanediyl)ditetrazolato-κ³N¹,N^{1'}:N⁵]

hemi{bis[μ-5,50-(azanediyl)ditetrazolato-κ³N¹,N^{1'}:N²]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

dca : Sodium dicyanamide NaN₃

Imid : imidazole

[Fe(imid)₄(SCN)₂]_n : Catena-((dicyano)-tetrakis(μ₂-imidazole)Fe(II))

((Ph)₂imid)SCN : Thiocyanate de biphenylimidazolium

Table des matières	
Remerciements	
Préambule	
Abréviations	4
Sommaire	5
Introduction générale	10
Chapitre I-1 Synthèse de composés de coordination à base de tétrazoles et des ions métalliques et les progrès réalisés	
I. Introduction.	15
II. Réactions de tétrazoles avec les sels ou les métaux	17
2.1. Réactions des NH-tétrazoles -5R-substitués avec les bases et les sels métalliques.	
2.2. Réactions des tétrazoles N ¹ -substitués avec des sels métalliques.	20
2.3. Réactions des tétrazoles N ² -substitués avec des sels métalliques.	23
2.4 La substitution des ligands dans les composés de coordination à base de tétrazoles.	24
III. Nouvelle approche de synthèse des complexes métalliques à base de tétrazole.	25
IV. Les complexes à base de métaux alcalino-terreux	32
V. Conclusion	32
VI. Références	33
Chapitre I-2 Imidazole ; définitions, synthèses et propriétés	
1. Introduction	37
2. Définitions et synthèse de composés à base d'imidazole	37
3. Conclusion	39
Chapitre I-3 Synthèse hydrothermale <i>InSitu</i> de composés de coordination	
I. Introduction	40
II. Synthèse hydrothermale in situ de Metal Organic Network M.O.N à base de tétrazole	41
III. La rationalisation de la réaction de synthèse de ligands situ par la réaction de la [2+3] cycloaddition	42
IV. Conclusion	43
V. Références	44
Chapitre II Synthèse et caractérisation des composés à base du ligand : 5-(2-pyrazin-2 yl)tétrazolato	
Chapitre II-1 Synthèse et caractérisation de [Diaqua-bis(5-(2-pyrazin-2 yl)tétrazolato) - cuivre(II)] 2-cyanopyrazine (1/2)	
I. Introduction.	46
II. Préparation des échantillons et caractérisations préalables	48
II.1. Synthèse in situ et cristallisation du composé [Cu(Pyztz) ₂ (H ₂ O) ₄].(CPy) ₂	49
II.2. Résultats de l'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission	50

III. Résultats des analyses par diffraction RX sur monocristal	50
III.1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X	51
III 2. Résultats de diffraction RX sur monocristal	52
III.3. Structure cristalline du complexe1 :[Cu(pyztz) ₂ (H ₂ O) ₄].(Cpy)	53
III.4. Géométrie du complexe et environnement du métal	53
III.5. Etude des interactions intermoléculaires (π - π et liaisons hydrogène)	56
III.5.1 Etude des liaisons hydrogène	57
III.5.2 Etude des Interactions π - π	59
III.6. Enchainement tridimensionnel et topologie	62
III.6.1. Etude topologique et classification des réseaux	
III.6.2. Etude topologique et classification du réseau du composé [Cu(pyztz) ₂ (H ₂ O) ₄].(Cpy)	67
Conclusion	71
Références	72
Annexe 1	73
Annexe 2 Spectres	77
Chapitre II-2 Synthèse et caractérisation de Bis(η_2(tetrazolato) pyrazine-N₂,N₃) tetraaquastrontium dihydrate	
I. Introduction.	78
II. Définitions	79
III. Préparation des échantillons et caractérisations préalables	79
III.1. Synthèse in situ et cristallisation du composé [Sr(Pyztz) ₂ (H ₂ O) ₄].2(H ₂ O)	79
III.2. Résultats d'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission	80
III.3. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman	82
IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal	83
IV.1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X	83
IV 2. Résultats de diffraction RX sur monocristal	83
IV.3. Structure cristalline du complexe1 :[Sr(pyztz) ₂ (H ₂ O) ₄].2(H ₂ O)	84
IV.4. Géométrie du complexe et environnement du métal	85
IV.5. Etude des interactions intermoléculaires (π - π et liaisons hydrogène)	88
IV.5.1 Etude des liaisons hydrogène	88
IV.5.2 Etude des Interactions π - π	89
V.1. Résultats d'analyse thermogravimétrique du composé	91
V.2. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC) du composé	92
VI. Enchainement tridimensionnel et topologie	95
Conclusion	98
Références	99
Annexe 1	101
Annexe 2 Spectres	104
Chapitre II-3 Synthèse et caractérisation de bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium(II)	
I. Introduction.	106
II. Définitions	106
III. Préparation des échantillons et caractérisations préalables	107

III. 1. Synthèse in situ et cristallisation du composé $(C_5H_3N_6)^{-2}$ $[Mg(H_2O)_6]^{+2}$	108
III. 2. Résultats d'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission	109
III. 3. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman	110
IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal	
IV.1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X	112
IV.2. Résultats de diffraction RX sur monocristal	112
IV.3. Structure cristalline du complexe $1 : 2(Pyztz)^- \cdot [Mg(H_2O)_6]^{+2}$:	113
IV.4. Géométrie du sel et environnement du métal	114
IV.5. Etude des interactions intermoléculaires (π - π et liaisons hydrogène)	116
IV.5.1 Etude des liaisons hydrogène	116
IV.5.2 Etude des Interactions π - π	120
IV.6. Enchaînement tridimensionnel et topologie	121
Conclusion	124
Références	125
Annexe 1	126
Annexe 2 Spectres	129
CHAPITRE III	
Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base du ligand : ((azanediyl)ditetrazolato)	
Chapitre III-1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediyl) ditetrazolato- $\kappa^3 N^1, N^{1'} : N^5$] hemi {bis[μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- $\kappa^3 N^1, N^{1'} : N^2$] bis [triquamagnesium(II)]} monohydrate]	
I. Introduction.	131
II. Définitions	132
III. Préparation des échantillons et caractérisations préalables	
III. 1. Synthèse in situ et cristallisation du composé [(BTA)Mg] _n	133
III. 2. Résultats d'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission	134
III. 3. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman	135
IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal	136
IV.1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X	136
IV.2. Résultats de diffraction RX sur monocristal	137
IV.3. Structure cristalline du complexe [(BTA)Mg] _n	138
IV.4. Géométrie du sel et environnement du métal	140
IV.5. Enchaînement tridimensionnel de la structure	143
IV.6. Etude des interactions intermoléculaires (électrostatiques et liaisons hydrogène)	146
IV.6.1 Etude des liaisons hydrogène	146
IV.6.2 Etude des Interactions π - π	151
Conclusion	152
Références	153
Annexe 1	154
Annexe 2 Spectres	161
Chapitre III-2 Synthèse et caractérisation de {bis[μ -5,5'-(azanediyl) ditetrazolato- $\kappa^3 N_{1A}, N_{2A} : N_{1B}$] bis[tetraaquabarium(II)]} et {bis[μ -5,5'-	

(azanediyl)ditetrazolato- $\kappa^3N_{1A},N_{2A}:N_{1B}$]bis[triaquacalcium(II)]} trihydrate}	
I. Introduction.	163
II. Définitions	163
III. Préparation des échantillons et caractérisations préalables	163
III. 1. Synthèse in situ et cristallisation des composés (Amttz-Ca) et (Amttz-Ba)	164
III. 2. Résultats d'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission	165
III. 3. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman	166
IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal	167
IV.1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X	167
IV.2. Résultats de diffraction RX sur monocristal	168
IV.3. Structure cristalline des complexes (Amttz-Ca) et (Amttz-Ba)	169
IV.4. Géométrie du sel et environnement du métal des deux complexes	170
V. Enchainement tridimensionnel des polyèdres dans les deux composés	172
VI. Etude des interactions intermoléculaires et liaisons hydrogène dans les deux composés (Amttz-Ca) et (Amttz-Ba)	
VI.1 Etude des liaisons hydrogène	
VI.1.1 Influence des molécules d'eau solvant	175
VI.1.2. Etude du réseau des liaisons hydrogène dans le composé (Amttz-Ca)	176
VI.1.3. Etude du réseau des liaisons hydrogène dans le composé (Amttz-Ba)	181
VI.2 Etude des Interactions π - π	182
VII. Résultats d'analyse thermique des deux composés	185
VII.1. Résultats d'analyse thermogravimétrique ATG des deux composés	
VII.2. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC) des deux composés	189
VIII. Etude topologique des deux structures	191
VIII.1 Etude topologique de la structure tridimensionnelle du composé (Amttz-Ca)	
VIII.2 Etude topologique de la structure tridimensionnelle du composé (Amttz-Ba) :	
Conclusion	193
Références	194
Annexe 1	195
Annexe 2	199
Annexe 3 Spectres	202
Chapitre IV-1 Synthèse et caractérisation du Catena-poly((dicyano)-tetrakis(μ2-imidazole)Fe(II))	
I. Introduction	204
II. Définitions	205
III. Préparation des échantillons	207
III.1. Synthèse in situ et cristallisation du composé $[Fe(imid)_4SCN_2]_n$	208
IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur	

monocristal	
IV.1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X	208
IV.2. Résultats de diffraction DRX sur monocristal	
IV.3. Structure cristalline du composé $[\text{Fe}(\text{imid})_4\text{SCN}_2]_n$	209
IV.4. Géométrie du complexe et environnement du métal	210
IV.5. Enchaînement tridimensionnel du polymère	211
IV.6. Etude des interactions intermoléculaires (π - π et liaisons hydrogène) :	213
Conclusion	215
Références	216
Annexe 1	217
Chapitre IV-2. Synthèse et caractérisation du Thiocyanate de 4,5-biphenylimidazolium	
I. Introduction	219
II. Définitions	220
III. Préparation des échantillons	221
III.1. Synthèse et cristallisation du composé $((\text{Ph})_2\text{imid})\text{SCN}$	
IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal	221
IV.1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X	
IV.2. Résultats de diffraction DRX sur monocristal	
IV.3. Structure cristalline du composé $((\text{Ph})_2\text{imid})\text{SCN}$	222
IV.4. Géométrie du sel $((\text{Ph})_2\text{imid})\text{SCN}$	223
IV.5. Etude des interactions intermoléculaires (π - π et liaisons hydrogène)	224
IV.6. Enchaînement tridimensionnel et simplification du composé $((\text{Ph})_2\text{imid})\text{SCN}$	227
Conclusion	229
Références	230
Annexe 1	231
Conclusion générale et perspectives	235
Annexe techniques d'analyses physico-chimiques	244
Résumés	

Introduction générale

I. Introduction générale

« ...·Fille de la philosophie, de la géométrie et de la minéralogie, cousine des mathématiques et de la physique, cette science transversale fait aujourd'hui le bonheur des chimistes et des biologistes, qui en ont découvert la puissance pour décrire les formes et la constitution des molécules à l'échelle nanométrique· ... » La cristallographie décrypte la matière Par Gérard Férey

Cette science fascinante m'a poussé à aller loin dans ses rouages en l'associant à différentes spécialités de la chimie, et m'a permis d'élargir mes connaissances dans les différentes voies de synthèse, me permettant d'élaborer de nouveaux matériaux cristallins, possédant des propriétés nouvelles topologiques et physiques, et d'une certaine stabilité thermique. Cette science est l'outil qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Les ligands susceptibles de créer des complexes avec diverses structures uni, bi et tridimensionnelles et possédant des réseaux cristallins riches en liaisons hydrogène avec de nouvelles topologies nous intéressent particulièrement. Pour cela, notre choix s'est porté dès le début sur les ligands azoliques qui sont des composés cycliques à cinq atomes possédant au moins un atome d'azote. Les composés choisis pour cette thèse sont les tétrazole et les imidazoles, ceux-ci sont bien adaptés à nos besoins de synthèse car ils possèdent un groupe NH potentiellement donneur d'hydrogène (le cas d'un ligand imidazole), et qui peut aider à la formation de composés de coordination. Ils contiennent le plus souvent un groupement hétérocyclique saturé capable de donner plusieurs formes de coordination, et nous permettant par conséquent d'atteindre notre but qui est l'élaboration de nouveaux matériaux riche en azote (Nitrogen Rich compounds) avec une diversité du point de vue topologique [1].

Pour la coordination de nos ligands, le choix des métaux s'impose. Pour cela on a utilisé les métaux de transitions et les alcalino-terreux, les premiers sont largement exploités en chimie inorganique et sont connus pour leurs propriétés physico-chimiques, médicale, et aussi

pharmaceutique. Les seconds sont de plus en plus utilisés, essentiellement pour leurs propriétés chimiques en catalyse et en physiques énergétiques (ils sont potentiellement énergétiques et utilisés dans les explosifs), et peuvent aussi avoir des propriétés diélectriques (isolants).

Seulement deux composés obtenus dans le cadre de la préparation de cette thèse ont été synthétisés en milieu aqueux. La grande partie des produits sont préparés *InSitu* par voie solvo(hydro)thermale, qui est une méthode nouvelle permettant d'obtenir le produit recherché en une seule étape à partir des réactifs précurseurs. Les tétrazoles sont les composés les plus synthétisés par cette voie, ce qui a contribué à l'essor de l'étude de leurs structures et leurs propriétés, en plus de leur utilisation dans plusieurs domaines d'applications chimiques tels que la chimie de coordination, la chimie des matériaux et aussi dans la chimie médicale.

Cette méthode de synthèse est basée sur la [2+3] cycloaddition entre la fonction nitrile et l'azoture de sodium, développée par les deux pionniers de cette méthode moderne ; *Demko* et *Sharpless* [2]. Cependant, ces réactions de cycloaddition traditionnelles présentent de nombreux inconvénients dus à la formation des complexes organométalliques intermédiaires à base d'azoture et de cycle tétrazole qui sont très toxiques, et très explosifs. Heureusement que *Xiong* et ses collaborateurs, ont développé cette méthodes et ont obtenu des composés de coordination à base de tétrazole via ce qu'ils ont appelé *in situ solvo / hydrothermale synthesis* [3]. Jusqu'au jour où cette thèse est rédigée, un grand nombre de complexes et de polymères de coordination à base de tétrazole ont été obtenus par le biais de cette méthode [4].

Dans le but d'élaborer de nouveaux matériaux riches en azote, de nombreuses synthèses ont été réalisées avec deux voies (aqueuse et hydrothermale) et avec plusieurs précurseurs, et ont

conduits à huit composés sous différentes formes: sels, complexes, polymères de coordination, hybrides, et contenant divers ligands tétrazoliques et imidazoliques.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre dresse l'état de l'art des connaissances actuelles sur les différentes procédures développées pour la synthèse et l'étude des composés de coordination à base de tétrazoles et d'imidazoles en se focalisant sur la synthèse appliquée pour l'élaboration des composés étudiés. On parlera aussi des progrès que connaît cette méthodes avec un aperçu sur les différentes applications que peuvent avoir ces matériaux.

Ce chapitre présente des définitions sur la méthode de synthèse utilisée, et il expose la description des différents complexes qui ont été obtenus auparavant par différentes voies de synthèses, avec leurs différentes caractéristiques et structurales. Ce chapitre contient aussi une présentation des avancées récentes sur l'élaboration de nouveaux matériaux à base d'alcalino-terreux, et un aperçu sur la chimie des composés à base d'imidazole sous forme sels, complexe ou polymérique.

Dans le second chapitre, nous présentons les structures cristallines de trois composés synthétisés à base du ligand 5-(2-pyrazin-2 yl)tétrazolato. Des mesures par diffraction des rayons X sur monocristal ont été faites sur ces trois composés et ont révélé de divers empilements avec des topologies de différentes types. Le comportement spectroscopique de ces trois composés (sel et complexes) et aussi donné dans chaque partie de ce chapitre.

La première structure est le [Diaqua-bis(5-(2-pyrazin-2 yl)tétrazolato) - copper(II)] 2-cyanopyrazine (1/2), la deuxième est le Bis(η^2 (tétrazolato)pyrazine-N1,N6)diaquastrontium hydrate et la troisième est le Bis(pyrazine-2-tétrazolate)hexaaquamagnesium(II). Pour le deuxième complexe, et en plus des études préliminaires par Infra rouge et spectroscopie Raman, des analyses thermogravimétriques ATG et DSC ont été faites.

Le troisième chapitre traite deux complexes et un polymère obtenus par synthèse hydrothermale, où le ligand bis (tétrazol-5-yl) amine, nommé aussi :((azanediyl) ditetrazolato) est produit *in situ* à partir du ligand nitrile correspondant (le précurseur). Une analyse topologique du réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène de ses trois structures a été établie après des analyses spectroscopiques par Infrarouge et Raman, ainsi que des études du comportement thermique des produits obtenus.

Le cinquième chapitre présente deux autres composés à base d'imidazole comme ligand pour le premier, et comme cation pour le second. Les deux composés contiennent des groupements thiocyno, ce dernier est terminal et lie l'atome central de ferII en lui offrant une géométrie octaédrique dans une structure polymérique *Catena-((dicyano)-tetrakis(μ2-imidazole)Fe(II))*, et est considéré comme matrice anionique dans le second : *Thiocyanate de 4,5-biphenylimidazolium*.

Enfin, nous concluons la thèse en évoquant l'apport des résultats obtenus du point de vue de synthèse et topologie aux différentes thématiques de recherche. Nous exposons aussi les perspectives de ce travail.

Références

- 1-** (a) Jia-Yin Sun, Li Wang, Dao-Jun Zhang, Da Li, Yu Cao, Li-Ying Zhang, Shuang-Li Zeng, Guang-Sheng Pang, Yong Fan, Jia-Ning Xu and Tian-You Song *CrystEngComm*, 2013,15, 3402-3411 (b) Lin Sun, Li Ma, Jin-Biao Cai, Li Liang and Hong Deng, *CrystEngComm*, 2012,14, 890-898 (c) Jian-Zhen Liao, Hua Ke, Jian-Jun Liu, Zuo-Yin Li, Mei-Jin Lin, Jun-Dong Wang and Chang-Cang Huang *CrystEngComm*, 2013,15, 4830-4837 (d) Wanlu Duan, Yuhong Zhang, Xiuxiu Wang, Xiangru Meng *Journal of Molecular Structure*, Volume 1098, 15 October 2015, Pages 66-71 (e) Rong-Yi Huang, Chang-Hai Zhu, Xue-Jun Kong, Heng Xu *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 61, November 2015, Pages 1-4.
- 2-** Z. P. Demko and K. B. Sharpless, *Org. Lett.*, Vol. 3, No. 25, 2001
- 3-** (a) R. G. Xiong, X. Xue, H. Zhao, X. Z. You, B. F. Abrahams and Z. L. Xue, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 3800; (b) X. Xue, X. S. Wang, L. Z. Wang and R. G. Xiong, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 6544; (c) X. Xue, B. F. Abrahams, R. G. Xiong and X. Z. You, *Aust. J. Chem.*, 2002, 55, 495; (d) L. Z. Wang, X. S. Wang, Y. H. Li, Z. P. Bai, R. G. Xiong, M. Xiong and G. W. Li, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2002, 18, 1191; (e) L. Z. Wang, Z. R. Qu, Z. R. Zhao, H. Zhao, X. S. Wang, R. G. Xiong and Z. Xue, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 3969; (f) H. Zhao, Q. Ye, Q. Wu, Y. M. Song, Y. J. Liu and R. G. Xiong, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, 630, 1367.
- 4-** (a) Mithun Das, K.Harms, B.N.Ghosh, K.Rissanen, S.Chattopadhyay (2015) *Polyhedron* ,87,286; (b) Shuang-Shuang Hou, Xuan Huang, Jun-Gu Guo, Sheng-Run Zheng, Jing Lei, Jing-Bo Tan, Jun Fan, Wei-Guang Zhang (2015) *CrystEngComm* ,17,947; (c) Xiu-Mei Zhang, Peng Li, Wei Gao, Jie-Ping Liu, En-Qing Gao (2015) *Dalton Trans.* ,44,511; (d) Ruoting Dong, Xinli Chen, Qianhong Li, Mingyuan Hu, Lanfen Huang, Chuwen Li, Moyuan Shen, Hong Deng (2015), *CrystEngComm* ,17,1305; (e) Chunyan Wang, Jizhen Li, Xuezhong Fan, Fengqi Zhao, Weiqiang Zhang, Guofang Zhang, Ziwei Gao (2015) *Eur.J.Inorg.Chem.*; (f) A.Rodriguez-Dieguez (2015) *Inorg.Chim.Acta* ,427,131, (g) Xin-Xin Xu, Hong-Yu Yang, Zhen-Yu Li, Xiao-Xia Liu, Xiu-Li Wang (2015) *Chem.-Eur.J.* , (h) Yuan-Zhu Zhang, Song Gao, O.Sato (2015) *Dalton Trans.* ,44,480.

CHAPITRE I

- **I-1** Synthèse de composés de coordination à base de tétrazoles et des ions métalliques et les progrès réalisés
- **I-2** Imidazoles ; définitions, synthèses, et propriétés
- **I-3** Synthèse hydrothermale InSitu de composés de coordination

CHAPITRE I-1

- Synthèse de composés de coordination à base de tétrazoles et des ions métalliques. et les progrès réalisés

I. Introduction

Au cours des dernières années, le nombre de publications et de brevets décrivant la synthèse et les propriétés physico-chimiques des dérivés de complexes métalliques à base de tétrazole a augmenté intensément. Cela est dû à la diversité des domaines d'applications qu'offrent ces composés.

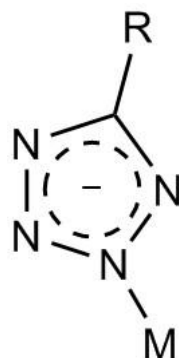


Schéma montrant la liaison de coordination dans un complexe à base de tétrazole.

Parmi les principales applications des complexes métalliques à base des dérivés de tétrazole nous citons entre autres: la synthèse, la catalyse et les propriétés électriques. Ces complexes sont aussi considérés comme des matériaux hautement énergétiques [1,2].

L'un des domaines le plus important où les composés de coordination contenant les tétrazole sont utilisés est la chimie médicale. Aussi grâce à l'activité physiologique élevée de ces complexes ainsi que leur faible toxicité, ces composés sont considérés comme des substances de grande importance dans le domaine de la biochimie et de la pharmacie. Ceci a été confirmé dans les complexes à base de Cu (II), Co (II), Ni (II) et Zn (II) qui contiennent le ligand *céfazoline* possèdent une grande activité antibactérienne *in vitro* [3,4] (*céfazoline* : c'est une substance contenant le groupement tétrazole sous sa forme déprotonée ; voir schéma ci-après).

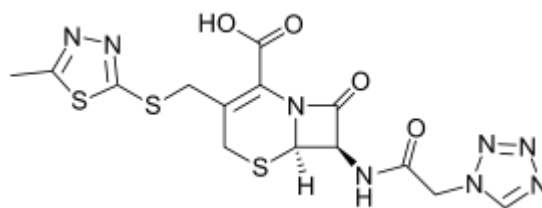


Schéma montrant la molécule céfazoline : *acide (6R,7R)-3-[[5-méthyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl]thio]méthyl}-8-oxo-7-[(1H-tétrazol-1-ylacetyl)amino]-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ène-2-carboxylique*

Les tétrazoles sont aussi considérés comme des matériaux appartenant à la nouvelle génération de filtres utilisés pour purification des liquides biologiques (sang, lymphe, etc.) des ions métallique lourds[5].

Dans le domaine moderne de la corrosion, les tétrazoles ont la capacité de participer à la formation de complexes stables avec des cations métalliques non ferreux, pour la protection des surfaces métalliques contre la corrosion atmosphérique et environnementale. Il a été montré que la combinaison des deux sels de 5-phényltétrazole et de benzotriazole dans un environnement aquatique sert à protéger l'acier de la corrosion [6].

Jusqu'à présent, plusieurs complexes à base de tétrazole ont été élaborés et étudiés par plusieurs méthodes, et dans ce chapitre nous nous intéressons aux principales procédures de préparation des ces complexes, obtenus à partir du tétrazole anioniques ou neutres et contenant une liaison métal-azote.

Trois principales méthodes de synthèse des complexes contenant les tétrazoles peuvent être distinguées:

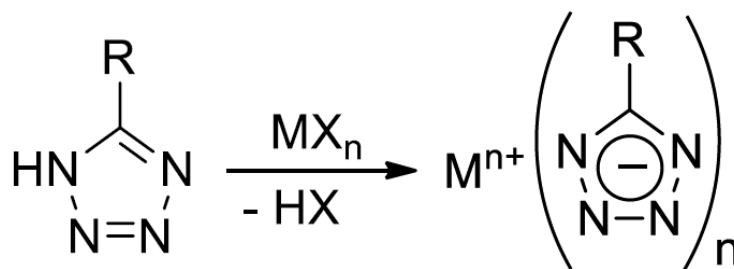
- Réactions de tétrazoles avec des bases et des sels de métaux.
- Substitution des ligands des composés de coordination à base de tétrazole.
- Formation de tétrazole à partir des nitriles et de l'azoture.

Dans cette thèse nous nous focalisons sur cette dernière méthode pour l'obtention de la majorité de nos produits.

II. Réactions de tétrazoles avec des bases ou des sels de métaux

2.1. Réactions de NH-tétrazoles -5R-substitués avec les bases et les sels métalliques.

Les tétrazoles substitués en position C5 possèdent un hydrogène en positions N1 (schéma1) et peuvent réagir avec des hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux. En raison de la déprotonation du cycle tétrazole en présence de ces bases, les composés obtenus sont considérés comme des structures à caractère ionique, leur préparation est effectuée en milieu aqueux, dans de l'éthanol ou dans de l'acétonitrile. (schéma 1)



M : Alcalin ou alcalino-terreux
n : 1, 2
X : H, OH, OAlk

Schéma 1 mécanisme de formation de sel à base de tétrazole et des métaux alcalins ou alcalino-terreux

De nombreux composés de coordination contenant le tétrazole comme ligand ont été préparés et caractérisés, où le NH-tétrazoles-5R-substitués réagit avec divers sels métalliques (chlorures, nitrates, sulfates, acétates, etc.) dans des solutions aqueuses ou dans un mélange de solvant eau-alcool et souvent à température ambiante. Au final les composés obtenus auront de diverses structures ; unidimensionnelles, en couches ou tridimensionnelles, incluant parfois

des molécules de solvant ou des réactifs de départ, et leur compositions dépendent fortement de la stœchiométrie des réactifs initiaux [8,9].

Des complexes contenant dans leur composition le NH-tétrazoles -5R-substitués ont été aussi préparés par la réaction du chlorure de cobalt hexahydraté avec du 1,3-tétrazol-5-ylbenzène dans un mélange de solvants acétonitrile/éthanol, et qui a donné le complexe $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ [10], où les deux cycles tétrazole du ligand sont présents avec la forme 1H- tautomérique Schéma-2.

Une autre série de complexes contenant dans sa composition le NH-tétrazoles-5R-substitué (sous sa forme neutre) a été préparée et étudiée par le chercheur allemand T.M. Klapötke et ses collaborateurs en 2006 [11], en utilisant la réaction du N,N-bis(1H-tétrazol-5-yl)-amine monohydraté (composé **1**) avec des sels de cuivre $\text{CuX}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$), ($y = 2; 6; 2$) donnant une série de composés de coordination **2-4** (Schéma 2).

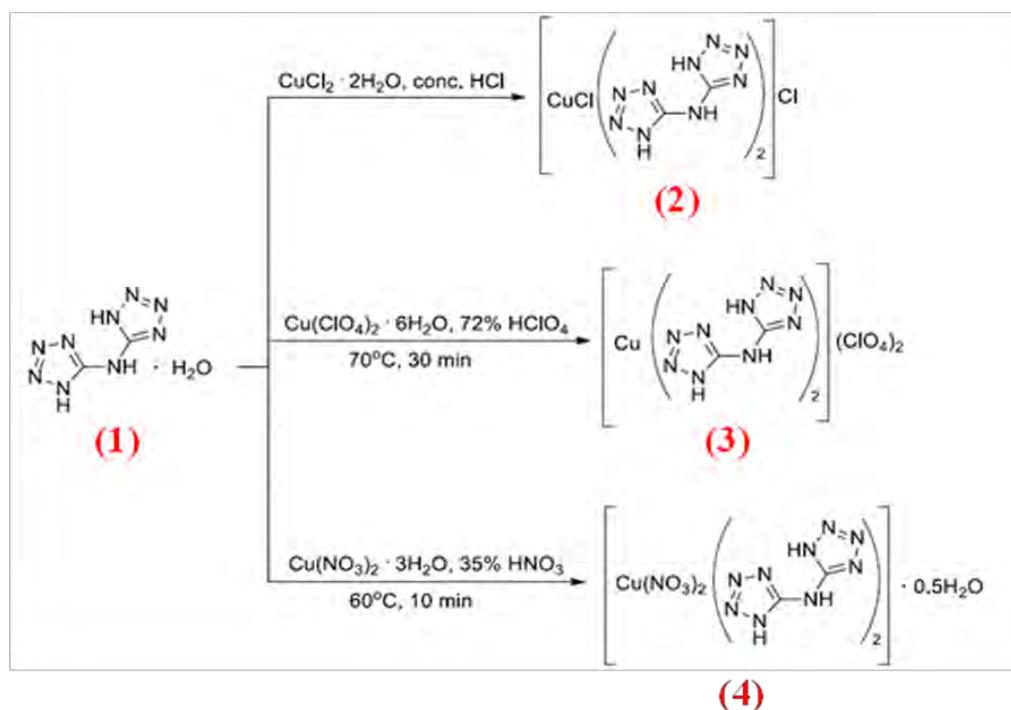


Schéma 2 Composés de coordination avec le ligand tétrazole sous sa forme neutre

La composition des trois complexes à base de cuivre **2-4** ne dépend pas seulement des conditions de réaction (solvant, concentration de l'acide correspondant, température...), mais

aussi du temps donné pour la croissance cristalline, qui permet d'avoir des monocristaux adéquats pour une mesure de diffraction des rayons X. Dans le complexe **2** l'atome de cuivre est pentacoordonné par quatre atomes d'azote et un ligand chloro. Tandis que dans le complexe **3** l'atome de cuivre donne une géométrie octaédrique déformée. Où Il est situé sur un centre d'inversion, et lié à quatre atomes d'azote de deux ligands du plan équatorial [11].

On peut trouver aussi la forme neutre du ligand tétrazole dans les complexe à base d'uranium(VI), ce dernier est connu comme métal ne permettant pas la formation des liaisons de coordination avec les atomes d'azote du cycle tétrazole. La préparation de ces complexes ne peut avoir lieu que lorsque le ligand NH-tétrazoles-5R-substitué contient des substituants oxygénés. Par exemple, le complexe $[\text{UO}_2(5\text{-(N-acétato(4-pyridyl))tétrazole})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Schéma 3) [12] obtenu par la réaction du 5-(N-acétato(4-pyridyl))tétrazole avec du nitrate d'uranium hexahydraté $\text{U}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à 100 °C, dans sa structure cristalline l'atome d'uranium forme des liaisons U-O avec les atomes d'oxygène des groupements carbonyle des ligands.

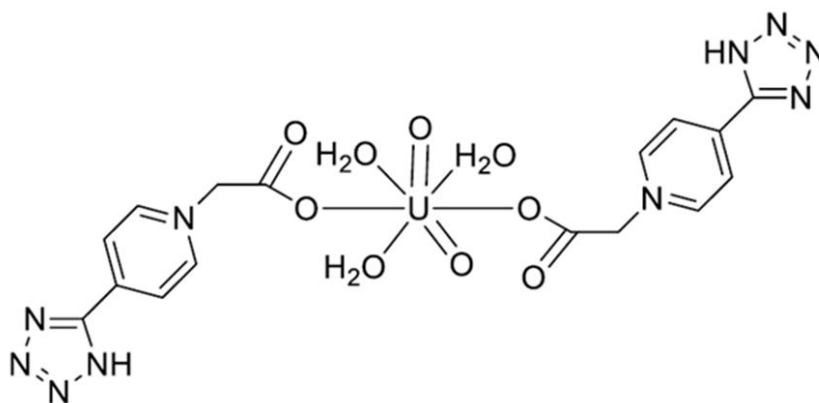


Schéma 3 La coordination dans un complexe à base de tétrazole et d'uranium

Ceci est aussi observé avec le complexe $[\text{Zn}(5\text{-(N-acétato(4-pyridyl))tétrazole})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ où l'atome de zinc est coordonné à la fois à des atomes d'oxygène des groupements carbonyle et aux atomes d'azote du cycle tétrazole [12].

2.2. Réactions des tétrazoles N¹-substitués avec des sels de métaux.

Les composés nommés; tétrazoles-N¹-substitués sont des composés qui ne présentent pas d'atomes d'hydrogène labile dans leurs cycles tétrazoles (contrairement aux NH-tétrazoles-5R-substitué) et n'ont donc pas des propriétés acides, ils sont considérés comme étant des bases faibles [1]. Par conséquent, les tétrazoles N¹ et N²-substitués ne sont impliqués que dans la formation de dérivés métalliques (sels ou complexes) qui ne contiennent que la forme neutre du tétrazole [13-19]. Les ions métalliques se lient donc aux atomes d'azote du cycle tétrazole que par des liaisons covalentes ou de coordination. Il convient de noter aussi que, dans les tétrazoles N¹-substitués l'atome (N4 *substitué*) présente la basicité la plus élevée dans le ligand; par conséquent, cet atome n'intervient dans la coordination qu'avec une liaison de coordination.

Les tétrazoles N¹-substitués sont des composés qui réagissent facilement avec les halogénures de métaux de transition (Schéma 4); et dans la plupart des cas nous obtenons des polymères insolubles [20].

Le choix du solvant pour de telles réactions est basé sur leur capacité à dissoudre les produits de départ, et aussi sur la capacité d'agir comme un agent de précipitation ou de favoriser la cristallisation du produit final.

En règle générale, la formation de complexe sous forme solide avec des ligands tétrazoles N¹-substitués se produit facilement à température ambiante dans des solvants de coordination faibles tels que : (les alcools, de l'acétone, de l'éther diéthylique, l'acétonitrile, etc.) [2].

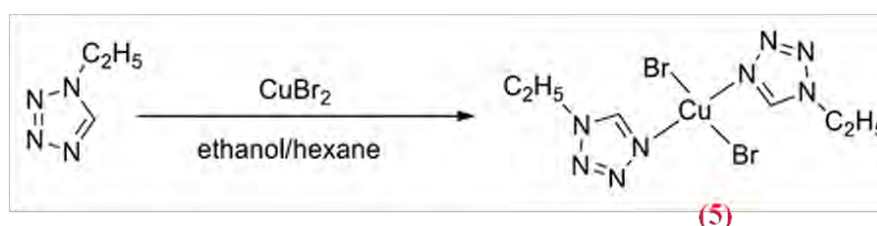


Schéma4- Complexe à base de cuivre et du ligand tétrazole N¹-substitué obtenu par réaction du bromure de cuivre II.

Toujours en présence d'halogénure de métal et lorsque les composés de coordination contiennent des ligands disubstitués à la position N1 et C5 (Schéma 5) la coordination se produit aussi par l'atome d'azote N4 du cycle tétrazole dans les deux complexes (6,7).[21]

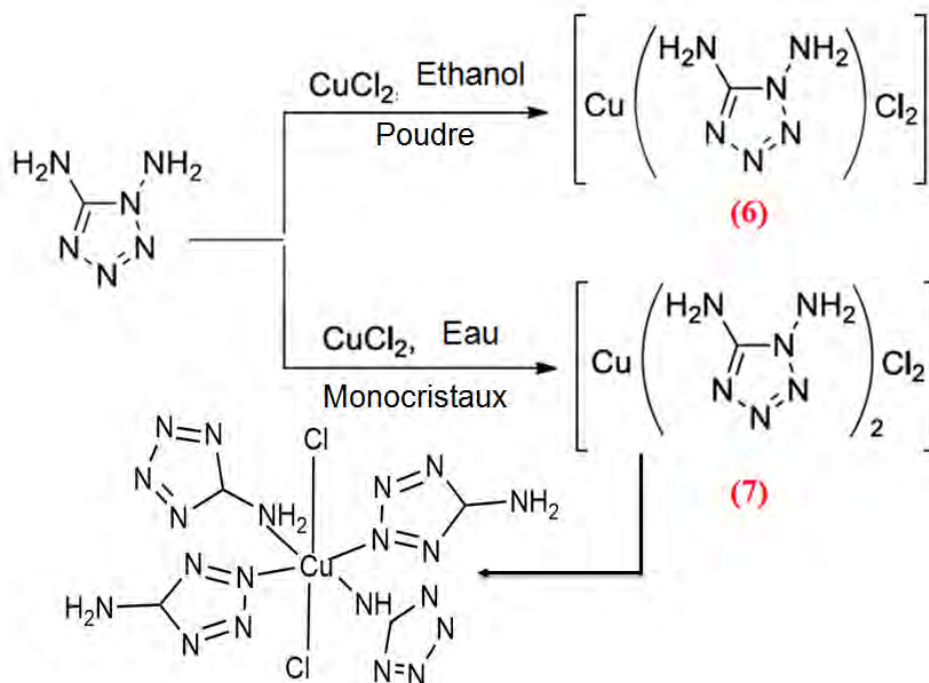


Schéma5- Complexe à base de cuivre et du ligand tétrazoles N¹-5R-substitué obtenu par réaction du chlorure de cuivre

En 1982, le chercheur *Franke* décrit pour la première fois les complexes contenant le tétrazole comme ligand et le fer (II) comme ion central, dont les propriétés magnétiques ont été étudiées en fonction de la température. Il a été montré que la réaction du fer(II)tétrafluoroborate avec des 1-alkyletétrazoles donne un complexe octaédrique qui subit une transition réversible du blanc de la forme haut-spin ($5T_{2g}$) au violet de la forme bas-spin ($1A_{1g}$) en variant la température de 140 à 80 K [22]. Depuis et jusqu'à présent un grand nombre de complexes à base de tétrazole et de fer(II) sont élaborés et leurs propriétés sont extensivement étudiées [23-29] (Schéma 6)

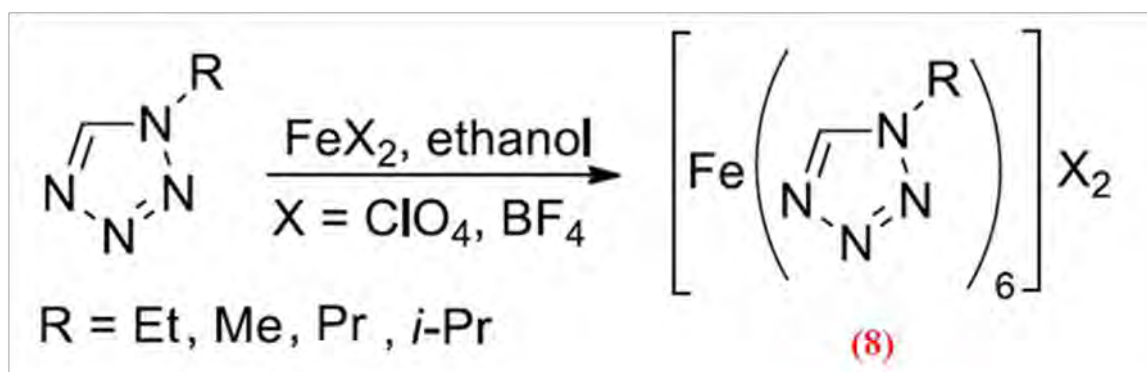


Schéma 6 Complexes à base de fer et du ligand tétrazoles N¹-substitué

Récemment beaucoup d'intérêt a été porté à la synthèse des complexes de coordination contenant dans leur structure un ligands di-tétrazolate (deux cycles tétrazoles N¹-substitués). Un exemple est représenté dans le schéma 7, où une série de nouveaux polymères de coordination (composés **11**, **12**) ont été obtenus par réaction des sels de métaux MX₂ (où : M = Cu (II), Cd (II), Ni (II), Co (II)), et (X = Cl, Br, SCN) avec le ligand 1,2-bis (tétrazol-1-yl)éthane (composé **9**), de 1,4-bis(tétrazol-1-yl) butane (composé **10**) [30]. L'analyse par diffraction des rayons X a nettement montré que ces polymères de coordination possèdent des structures tridimensionnelles et les atomes de cuivre forment des liaisons Cu-N avec les atomes N4 des cycles tétrazole.

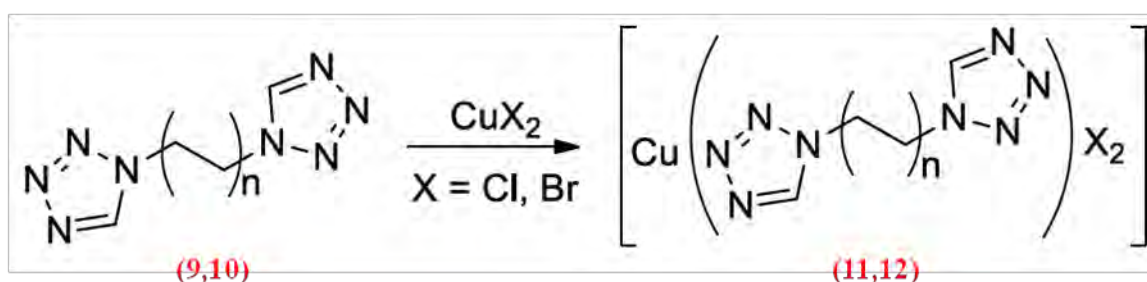


Schéma 7 Complexes à base de cuivre et des ligands di-tétrazolate N¹-N^{1'}-substitués

Il est à noter aussi que dans ce type de ligands, Liu et ses collaborateurs [31] ont montré que la dimension et la topologie des polymères de coordination à base de Cobalt (II) impliquant des

ligands alkyle-bis(tétrazole) sont fortement liés à la longueur et à la conformation des espaceurs *alkyle* entre les noyaux tétrazole dans un ligand di-tétrazolate.

2.3. Réactions des tétrazoles N²-substitués avec des sels de métaux.

Plusieurs chercheurs croyaient autrefois que les tétrazoles N²-substitués ne peuvent pas former des complexes, jusqu'à ce que des publications récentes ont apparues et ont montrés la capacité de ces ligands à se coordiner, seulement ils sont plus sensibles aux conditions de complexations, en particulier, à la présence d'eau dans le mélange réactionnel, et que la formation de ses complexes est entravée par leurs bonne solubilité. Par conséquent, la synthèse de tels complexes nécessite la forte concentration des réactifs ne contenant pas de l'eau, avec des solvants absolus. Dans certains cas, le mélange réactionnel doit être chauffé. Et lorsque les tétrazoles N²-substitués sont sous leurs forme liquide, il est possible parfois d'effectuer la synthèse par réaction des produits de départ sans la présence du solvant [2].

Comme dans les dérivés de tétrazole N¹-substitués, l'atome le plus basique dans les tétrazoles N²-substitués est l'atome d'azote en position 4 de l'hétérocycle (bien que la basicité des tétrazoles N²-substitués est un peu inférieure à celle de leurs isomères N¹-substitués), par conséquent, la formation des complexes est basée sur la liaison de coordination formée avec l'atome d'azote N4 du cycle tétrazole. Ceci a été montré dans la structure du polymère de coordination : {[Zn(1,2-di(1,2,3,4-tétrazol-2-yl)éthane)₃](ClO₄)₂]_n [32] obtenu par la réaction de 1,2-bis(tétrazol-2-yl)éthane avec du Zn(ClO₄)₂, et dans le bis-(2-méthyltétrazole)dichloro cuivre(II) (composé **14**) obtenu quant à lui par réaction du chlorure de cuivre (II) dihydraté avec le 2-méthyltétrazole (**13**) (Schéma 8) [33], pour lequel la diffraction par RX a montré que l'environnement de l'atome Cu est octaédrique distordu formé par les deux ligands 2-méthyltétrazolate (par le biais des deux atomes d'azote N4) et deux atomes de chlore dans les positions axiales.

Cette liaison M-N4 est aussi observée avec les complexes : $\{[\text{Fe}(1,3\text{-di}(\text{tétrazol-2-yl})\text{propane})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}\}_n$ et $[\text{Fe}(1,3\text{-di}(\text{tétrazol-2-yl})\text{propane})_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$. [34].

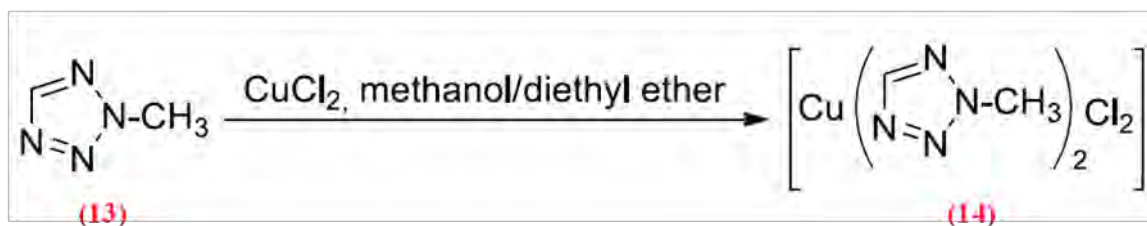


Schéma 8 Complexe à base de cuivre et du ligand 2-méthyltétrazolate N²-substitués

Du point de vue médical, des complexes à base de palladium et des ligands tétrazole 2,5-disubstitués ont été obtenus et ont montré une activité cytotoxique à l'égard de cellules tumorales. Ces complexes sont : $[\text{Cu}(2\text{-tert-butyl-5-aminotétrazole})_3\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(2\text{-tert-butyl-5-aminotétrazole})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(2\text{-tert-butyl-5-aminotétrazole})_2\text{Cl}_2]$. [35]

2.4. La substitution des ligands dans les composés de coordination à base de tétrazoles.

Un autre procédé pour la préparation de complexes à base du tétrazole avec des ligands anioniques a été élaboré et qui consiste en la substitution du ligand tétrazole du composé de coordination par un autre ligand tétrazole (schéma 9) [36]. Mais cette approche n'a pas trouvé une large application dans la synthèse des complexes métalliques à base de tétrazole.

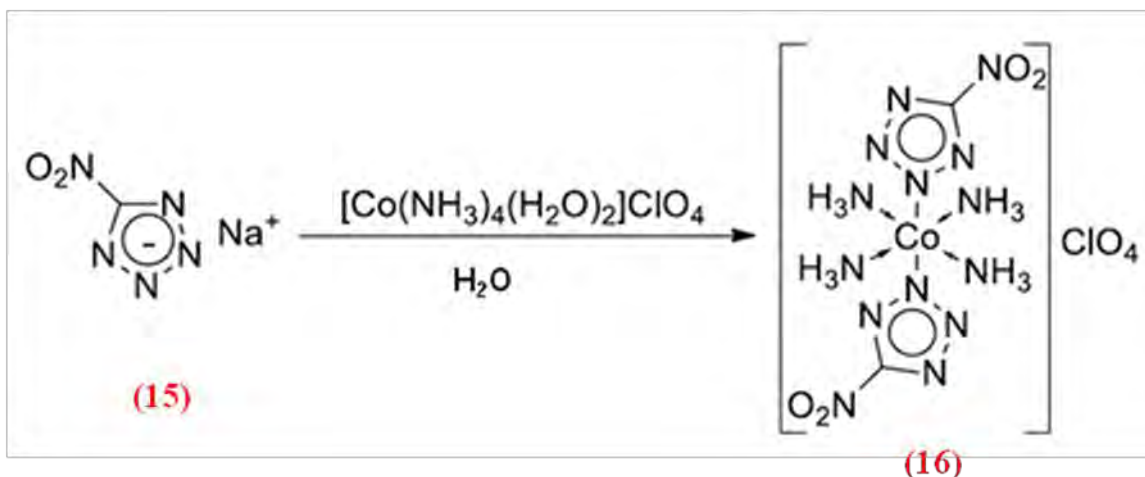


Schéma 9 Synthèse par substitution des ligands des complexes à base du ligand tétrazoles.

III. Nouvelle approche de synthèse des complexes métalliques à base de tétrazole.

Une nouvelle approche fondamentale pour la préparation de composés de coordination contenant le ligand tétrazole a été développée en 2001 par l'équipe de *Sharpless*. Cette méthode a été initialement mise au point pour la synthèse de 1H-tétrazoles-5-substitué par une procédure plus simple et plus efficace par rapport aux conditions classiques de cycloaddition dipolaire 1,3, appelée aussi (*La cycloaddition [2+3] des nitriles sur de l'azote en présence de sel métallique*).

Cette réaction est faite dans des conditions ambiantes où ils ont utilisés un mélange d'azote de sodium et de nitriles en présence de sel ZnX_2 (Schéma 10) [37-40]

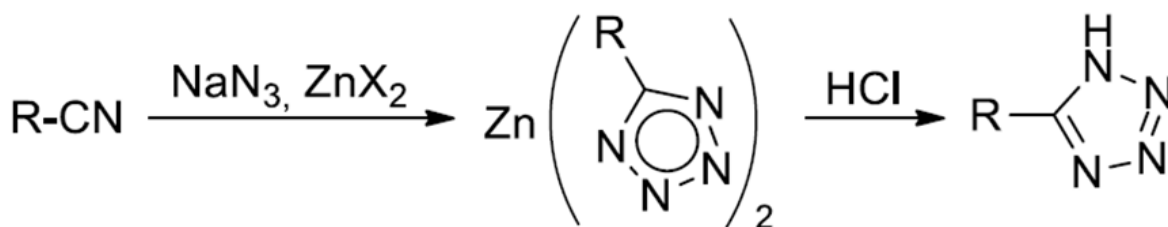


Schéma 10 Synthèse d'un tétrazole par la cycloaddition [2+3]

Cette réaction passe par l'étape intermédiaire conduisant à la formation du cycle tétrazole coordonné au métal de zinc, et par action d'un acide le tétrazole est facilement isolés à partir du mélange. Cette approche a contribué énormément à l'élaboration des complexes de coordination à base de tétrazole (Schéma 11) [41-44].

La majorité de ces complexes ont fait l'objet d'études par diffraction des rayons-X sur monocristal, et selon les données de diffraction, ces complexes possèdent des ligands tétrazole polydentés, tout en offrant la possibilité de se coordiner au métal par les quatre atomes d'azote du cycle tétrazole, ce qui conduit à la formation de structures sous forme de complexes ou de polymère de coordination avec une richesse topologique remarquable.

La composition et la structure des complexes obtenus varient en fonction du rapport des réactifs, et aussi par rapport à l'acidité du mélange réactionnel (Schéma 11).

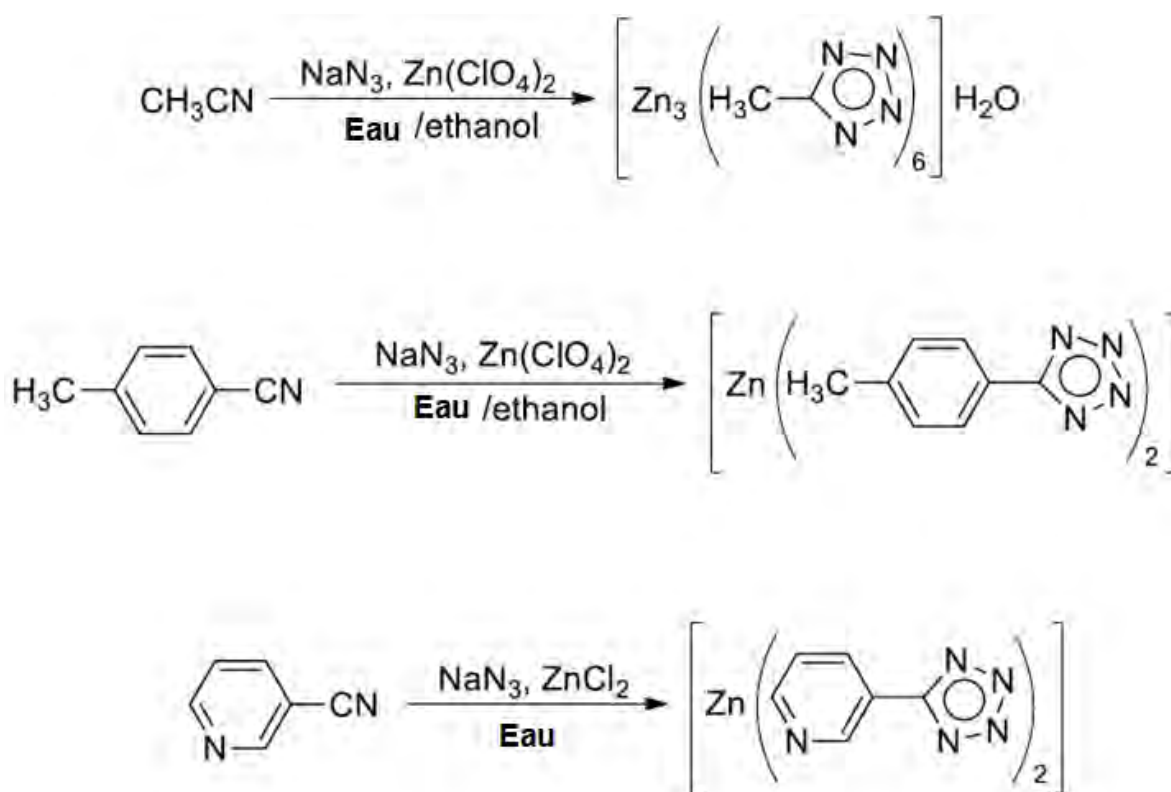


Schéma 11 Quelques exemples de composés de coordination à base de tétrazole, ligands synthétisés par la [2+3]cycloaddition

Récemment des études sont apparues et ont fait l'objet de publications qui décrivent la synthèse de composés de coordination à base tétrazoles 5-substitués par cycloaddition des nitriles sur les azotures dans des conditions hydrothermales, en présence des sels de métaux de Cu (II), Hg (II), Ag (I)..., etc. (Schéma 12) [45-49].

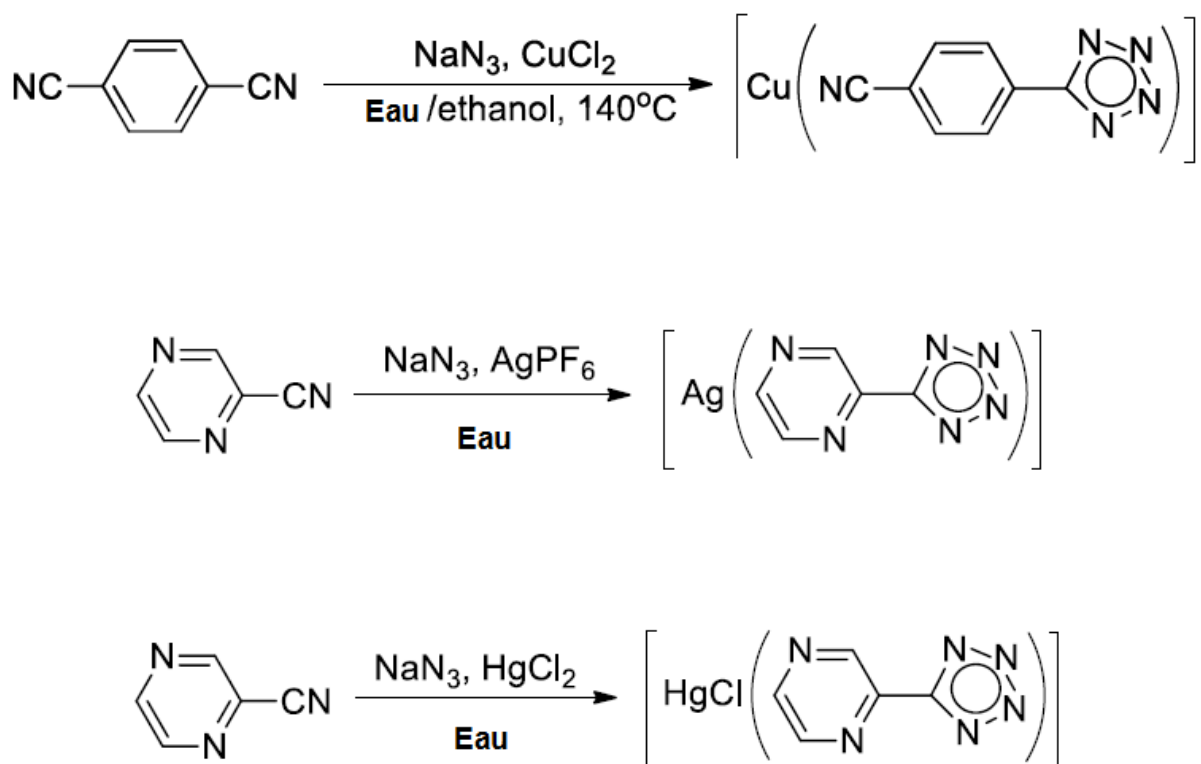


Schéma 12 Composés de coordination à base de tétrazole obtenus par voie hydrothermale

Ces dernières années de nombreuses études sur la synthèse [2+3] cycloaddition des nitriles sur de l'azoture en présence de sel métal ont été publiées [50-59], et les composés obtenus sont préparés avec une large gamme de sels métalliques utilisés (les terres rares, métaux alcalins, et très récemment des alcalino-terreux).

Cependant, l'efficacité de ces sels de métaux est variable, ce qui a été montré par Sharpless et son équipe, qui ont étudié une série de sels métalliques (Li (I), K (I), Cs (I), Mg (II), Ca (II), Ba (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Ag (I), Zn (II), Ce (IV), Sm (III), Yb (III), B (III), Al

(III), Bi (II)) afin de tester leur aptitude et leur capacité à favoriser la formation du cycle tétrazole par la [2+3] cycloaddition. Les résultats obtenus montrent que ces sels de métaux n'ont pas la même efficacité [37,38].

La formation des cycles tétrazole est remarquablement rapide et avec un rendement très élevé quand le mélange contient un sel de manganèse (II).[60], ceci est observé avec le ligand aminopyridine, qui, en présence de l'azoture de sodium et un sel de manganèse dans un mélange de solvant *eau-méthanol* et à température ambiante, conduit à la formation du ligand correspondant 5-(pyridine)-tétrazolate selon la stœchiométrie des produits de départ (Schéma 13).

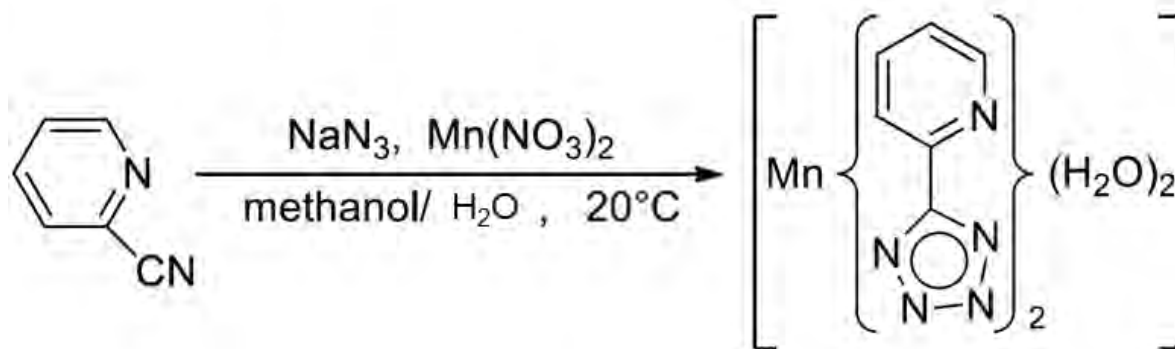


Schéma 13 Composés de coordination à base de tétrazole et de manganèse obtenus à température ambiante

Le chercheur *Lin* et ses collaborateurs [60] ont souligné que les sels de Mn (II) dans cette réaction ne sont pas considérés comme des catalyseurs mais plutôt comme des réactifs impliqués directement dans la formation de ce complexe. où le métal Mn (II) est coordonné à un atome d'azote du cycle tétrazole ainsi qu'à celui du cycle pyridine avec un mode bidenté.

Il est important de signaler aussi que dans le cas de 3,4-dicyanopyridine où le ligand contient deux groupement cyano, un seul -CN est impliqué dans la formation du cycle tétrazole par la réaction de ce dernier avec l'azoture (Schéma 14).

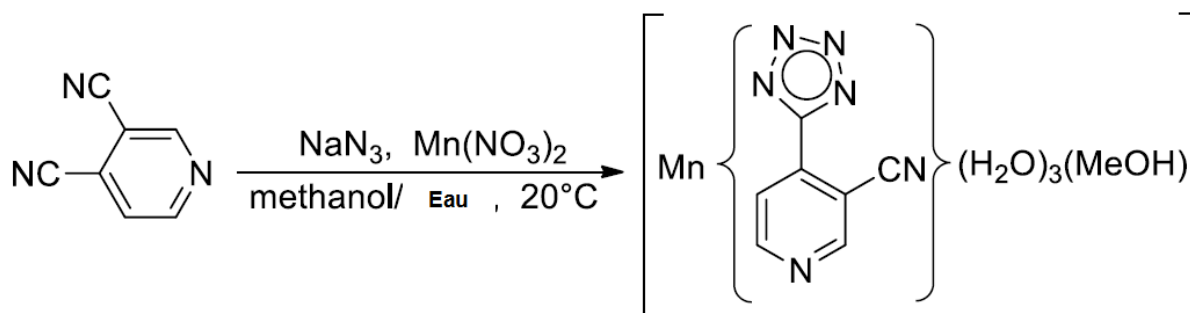


Schéma 14 : Formation du complexe à base de tétrazole et de manganèse à partir d'un dicyano

Par le même procédé et à partir toujours des nitriles correspondants et de l'azoture de sodium dans de l'acétonitrile on obtient un tétraaza-macrocycles à 14 membres coordonnés à un atome de Ni (II) et Cu (II) [61]. Ce dernier, en présence de triéthylamine en tant que base permet la déprotonation du cycle tétrazole (Schéma 15).

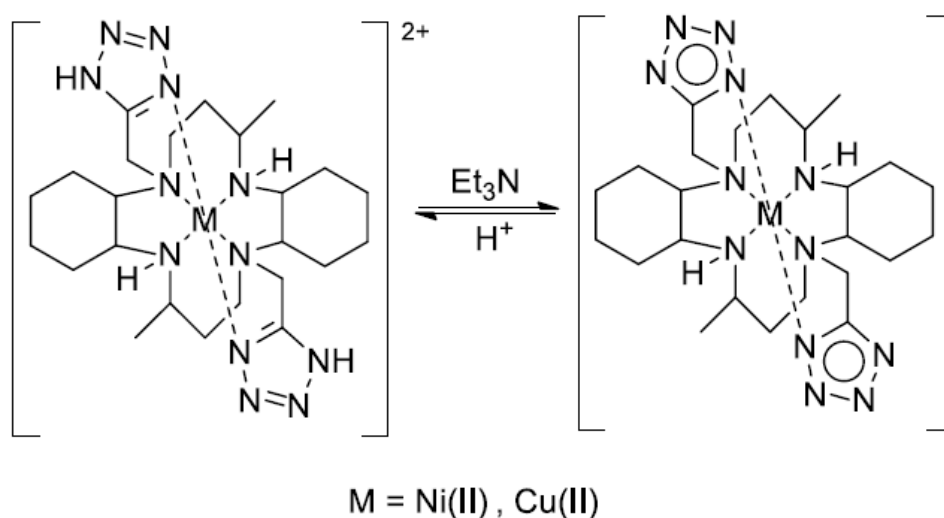


Schéma 15 Représentation du macrocycle tétraaza à base de complexe tétrazole

Récemment un nouveau procédé sélectif permettant la formation de complexe à base de tétrazoles dont l'atome de coordination est choisi de manière sélective (*liaison de coordination M-N²*) (Schéma 16). Cette méthode utilise la synthèse par radiation micro-ondes afin d'accélérer le processus et augmenter le rendement des produits [62,63].

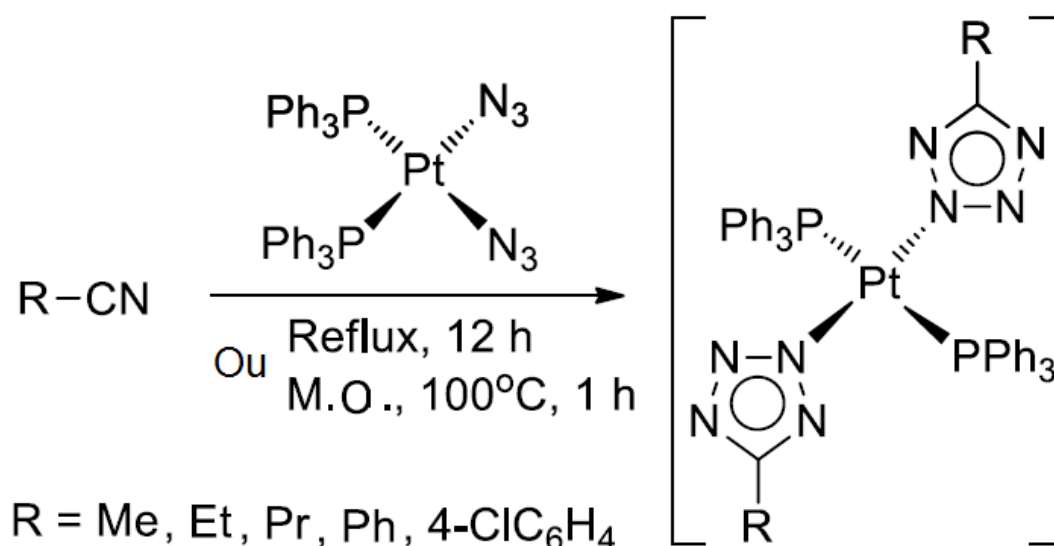


Schéma 16 Synthèse sélective sous micro-ondes du complexe de tétrazole à base de platine

Cette liaison de coordination M-N² a été aussi observée après une analyse par diffraction des rayons-X avec des complexes de coordination à base de molybdène (Schéma 17).

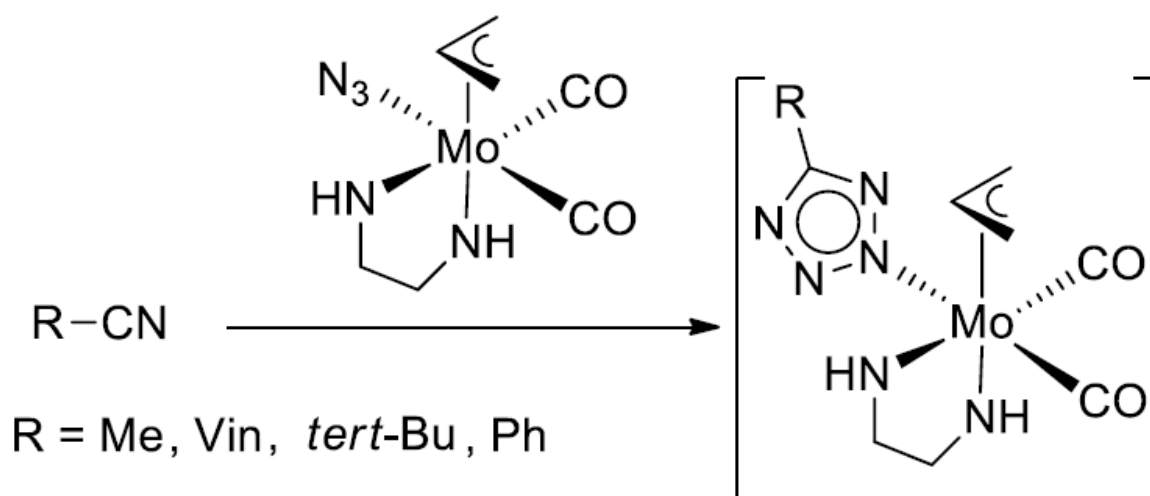


Schéma 17 Complexe de tétrazole à base de platine où le site de coordination est l'atome d'azote N²

Dans les complexes *trans*-[PtCl₂(RCN₄)₂]₂ et *trans*-[PtCl₄(RCN₄)₂]₂ avec les contre ions Ph₃PCH₂Ph⁺ et (CH₃)₂NH₂⁺ la liaison métal-tétrazole est assurée par l'atome d'azote N¹ (Scheme 18).

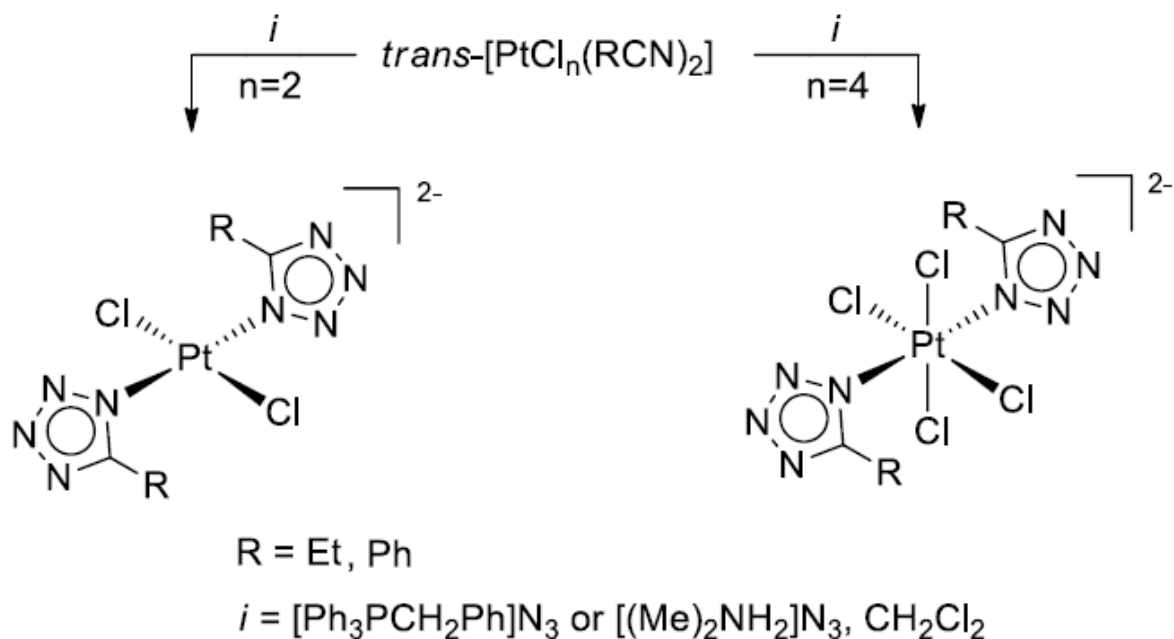


Schéma 18 Complexe à base de tétrazole montrant le site de coordination N¹

Enfin, un procédé inhabituel a été reporté, qui consiste à la préparation d'un complexe de tétrazole à partir d'un complexe à base du ligand *azoturobis* (3-cyanopyridine) cuivre (II), en présence des deux acides de Lewis CuCl₂ et CdCl₂ et ont conduit à deux complexes ; l'un est homométallique et le deuxième est hétérométalliques (Schéma 19).

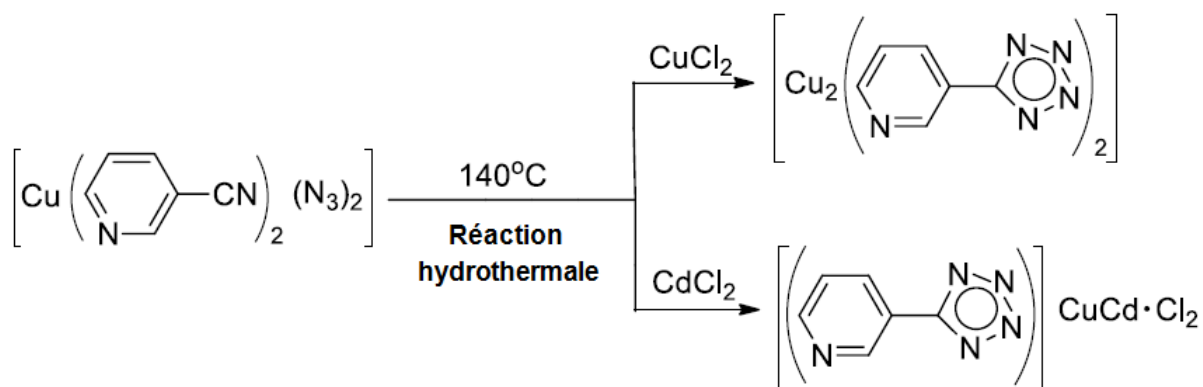


Schéma 19 Complexes obtenus à partir du *azoturobis* (3-cyanopyridine) cuivre (II)

IV. Les complexes à base de métaux alcalino-terreux

Au cours de la dernière décennie, la chimie de coordination et la chimie organométallique des métaux alcalino-terreux a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à cause de leurs nouvelles applications, ce qui a conduit au développement rapide de cette chimie, les plus récents, sont : l'utilisation de ces composés en catalyse, ou dans les transformations organiques, ces composés trouvent aussi des applications en physique telles que les diélectriques, la luminescence... qui n'étaient pas envisageables dix ans avant. Avec ces développements, les complexes à base d'alcalino-terreux font partie actuellement de toute une branche reconnue de la chimie, avec un potentiel important dans un large domaine d'applications, y compris la synthèse et la catalyse [64-72], la chimie des polymères [73-87], et les applications dans le domaine des matériaux [88-91].

Nous détaillerons dans les deux chapitres II et III de cette thèse la structure cristalline de quelques complexes à base de tétrazole et d'alcalino terreux.

V. Conclusion

L'indisponibilité observée de ces composés il y'a quelques dizaines d'années a poussé de nombreux chercheurs à développer leur recherche vers la découverte de nouvelles procédures de synthèse. Ceci a contribué énormément au développement de ces matériaux jusqu'à arriver aux composés de coordination à base d'alcalino-terreux qui ont connus un grand essor ces dernières années, d'où l'importance porté actuellement aux complexes à base de tétrazole.

Il a été montré dans ce chapitre que la modification des procédures de préparation, et que le changement des substrats utilisés, ainsi que les conditions de synthèse ont permis d'obtenir des complexes à base de tétrazole et de métaux de transition, de terre rares ou d'alcalino-terreux, possédants de diverses structures ; uni-bi et tridimensionnelles.

VI. Références

1. Ostrovskii, V. A.; Koldobskii, G. I.; Trifonov, R. E. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Scriven, E. F. V.; Taylor, R. J. K. Eds.; Elsevier: Oxford. 2008, Vol. 6, p 257.
2. a) Gaponik, P. N.; Voitekhovich, S. V.; Ivashkevich, O. A. *Russ. Chem. Rev.* 2006, 75, 507. b) FISCHER N., Klapötke, T. M., Scheutzow S. and Stierstorfer J. *Cent.Eur.J.of Energ. Mat.*, 2008, 5(3-4),3 -18. c) T.M. Klapotke and D. G. Piercey, *Inorg. Chem.*, 2011, 50 (7), pp 2732–2734. d) T. M. Klapötke,; Stierstorfer, J. *Helv. Chim. Acta* 2007, 90, 2132–2150. e) Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Sabate, C. M.; Penger, A.; Welch, J. M. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 1007–1019. f) Klapötke, T. M.; Sabate, C. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, 635, 1812–1822.
3. Anaconda, J. R.; Alvarez, P. *Trans. Met. Chem.* 2002, 27, 856.
4. Chohan, Z. H.; Supuran, C. T.; Scozzafava, A. J. *Enzyme Inhibit. Med. Chem.* 2004, 19, 79.
5. Ostrovskii, V. A.; Zubarev, V. Yu.; Putis, S. M.; Trifonov, R. E.; Popova, E. A. *Pinchuk, L. S. Khimicheskaya Promyshlennost* 2005, 82, 605.
6. Andreeva, N. P.; Kazanskiy, L. P.; Seljaninov, I. A.; Kuznetsov, Yu. I.; Ostrovskii, V. A. *Korroziya: Materialy, Zashchita* 2008, 12, 1.
7. Voitekhovich, S. V.; Gaponik, P. N.; Koldobskii, G. I. *Russ. J. Org. Chem.* 2005, 41, 1565.
8. Tong, X.-L.; Wang, D.-Z.; Hu, T.-L.; Song, W.-C.; Tao, Y.; Bu, X.-H. *Cryst. Growth Des.* 2009, 9, 2280.
9. Tao, Y.; Li, J.-R.; Chang, Z.; Bu, X.-H. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 564.
10. Kostakis, G. E.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Bioinorg. Chem. Applic.* 2010, 5, doi:10.1155/2010/104329 (Article ID: 104329).
11. Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Polborn, K.; Stierstorfer, J.; Weigand, J. J. *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings.* 2006, 641.
12. Yang, G.-W.; Ma, Y.-S.; Li, Q.-Y.; Zhou, Y.; Gu, G.-Q.; Wu, Y.; Yuan, R.-X. *J. Coord. Chem.* 2009, 62, 1766.
13. Gilbert, G. L.; Brubaker Jr., C. H. *Inorg. Chem.* 1963, 2, 1216.
14. Franke, P. L.; Groeneveld, W. L. *Trans. Met. Chem.* 1981, 6, 54.
15. Degtyarik, M. M.; Gaponik, P. N.; Naumenko, V. N.; Lesnikov, A. I.; Nikanovich M. V. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular Spectroscopy* 1987, 43, 349.
16. Poturovica, S.; Lua, D.; Heega, M. J.; Winter, C. H. *Polyhedron* 2008, 27, 3280.
17. Garber, L. L.; Brubaker Jr., C. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 4266.
18. Soliman, A. A.; Khattab, M. M.; Linert, W. J. *Coord. Chem.* 2005, 58, 421.
19. Koningsbruggen, P. J.; Garcia, Y.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Kahn, O. *Inorg. Chimica Acta.* 2001, 326, 101.
20. Shvedenkov, Yu.; Bushuev, M.; Romanenko, G.; Lavrenova, L.; Ikorskii, V.; Gaponik, P.; Larionov, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 9, 1678.
21. Gaponik, P. N.; Voitekhovich, S. V.; Lyakhov, A. S.; Matulis, V. E.; Ivashkevich, O. A.; Quesada, M.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta.* 2005, 358, 2549.
22. Franke, P. L.; Haasnoot, J. G.; Zuur, A. P. *Inorg. Chim. Acta.* 1982, 59, 5.

23. Muttenthaler, M.; Bartel, M.; Weinberger, P.; Hilscher, G.; Linert, W. J. *Mol. Struct.* 2005, 741, 159.
24. Schweifer, J.; Weinberger, P.; Mereiter, K.; Boca, M.; Reichl, C.; Wiesinger, G.; Hilscher, G.; Koningsbruggen, P. J.; Kooijman, H.; Grunert, M.; Linert, W. *Inorg. Chim. Acta.* 2002, 339, 297.
25. Koningsbruggen, P. J.; Garcia, Y.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Kahn, O.; Linares, J.; Codjovi, E.; Varret, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 466.
26. Grunert, C.M.; Schweifer, J.; Weinberger, P.; Linert, W.; Mereiter, K.; Hilscher, G.; Muller, M.; Wiesinger, G.; Koningsbruggen, P. J. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 155.
27. Kusz, J.; Gütlich, P.; Spiering, H. *Top. Curr. Chem.* 2004, 234, 129.
28. Stassen, A. F.; Grunert, M.; Dova, E.; Müller, M.; Weinberger, P.; Wiesinger, G.; Schenk, H.; Linert, W.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 2273.
29. Białońska, A.; Bronisz, R.; Weselski, M. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 4436.
30. Yu, J.-H.; Mereiter, K.; Hassan, N.; Feldgitscher, C.; Linert W. *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 1535.
31. Liu, P.-P.; Cheng, A.-L.; Yue, Q.; Liu, N.; Sun, W.-W.; Gao, E.-Q. *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 1668.
32. Bronisz, R. *Inorg. Chim. Acta.* 2002, 340, 215.
33. Gaponik, P. N.; Degtyarik, M. M.; Lyakhov, A. S.; Matulis, V. E.; Ivashkevich, O. A.; Quesada, M.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta.* 2005, 358, 3949.
34. Bronisz, R. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 6733.
35. Voitekhovich, S. V.; Serebryanskaya, T. V.; Lyakhov, A. S.; Gaponik, P. N.; Ivashkevich, O. A. *Polyhedron* 2009, 28, 3614.
36. Talawar, M. B.; Agrawal, A. P.; Asthana, S. N. *J. Hazardous Materials* 2005, 120, 25.
37. Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2110.
38. Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 7945.
39. Himo, F.; Demko, Z. P.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9983.
40. Zhang X.-M. *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1201.
41. Wang, X.-S.; Tang, Y.-Z.; Huang, X.-F.; Qu, Z.-R.; Che, C.-M.; Chan, P.W.H.; Xiong, R.-G. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5278.
42. Wang, L.-Z.; Qu, Z.-R.; Zhao, H.; Wang, X.-S.; Xiong, R.-G.; Xue, Z.-L. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 3969.
43. Mautner, F. A.; Gspan, C.; Gatterer, K.; Goher, M. A. S.; Abu-Youssef, M. A. M.; Bucher, E.; Sitte, W. *Polyhedron* 2004, 23, 1217.
44. Zhao, H.; Ye, Q.; Wu, Q.; Song, Y.-M.; Liu, Y.-J.; Xiong, R.-G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 1367.
45. Tao, J.; Ma, Z.-J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 6133.
46. Huang, X.-H.; Sheng, T.-L.; Xiang, S.-C.; Fu, R.-B.; Hu, S.-M.; Li, Y.-M.; Wu, X.-T. *Inorg. Chem. Commun.* 2006, 9, 1304.
47. Qiu, Y.; Li, Y.; Peng, G.; Cai, J.; Jin, L.; Ma, L.; Deng, H.; Zeller, M.; Batten, S.R. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 1332.
48. Li, Z.; Li, M.; Zhou, X.-P.; Wu, T.; Li, D.; Ng, S. W. *Cryst. Growth Des.* 2007, 7, 1992.
49. Qiu, Y.; Liu, B.; Peng, G.; Cai, J.; Deng, H.; Zeller, M. *Inorg. Chem. Commun.* 2010, 13, 749.
50. Wu, T.; Yi, B.-H.; Li, D. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 4130.

51. Ye, Q.; Li, Y.-H.; Song, Y.-M.; Huang, X.-F.; Xiong, R.-G.; Xue, Z. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 3618.
52. Bosch, L.; Vilarrasa, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 3926.
53. Deng, H.; Qiu, Y.-C.; Li, Y.-H.; Liu, Z.-H.; Zeng, R.-H.; Zeller, M.; Batten, S. R. *Chem. Commun.* 2008, 2239.
54. Zhao, H.; Qu, Z.-R.; Ye, H.-Y.; Xiong, R.-G. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 84.
55. Fu, D.-W.; Zhang, W.; Xiong, R.-G. *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 3461.
56. Song, W.-C.; Li, J.-R.; Song, P.-C.; Tao, Y.; Yu, Q.; Tong, X.-L.; Bu, X.-H. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 3792.
57. Huang, Y.; Chen, L.-Z.; Xiong, R.-G.; You, X.-Z. *Inorg. Chim. Acta* 2010, 363, 2512.
58. Sengupta, O.; Mukherjee, P. S. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 8583.
59. Singh, S.; Mayer, P.; Pandey, A. *Ind. J. Chem.* 2010, 49, 1345.
60. Lin, P.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Henderson, R. A. *Dalton Trans.* 2005, 14, 2388.
61. Kang, S.-G.; Kim, H.; Kim, N.; Jeong, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, 30, 3101.
62. Mukhopadhyay, S.; Lasri, J.; Charmier, M. A. J.; da Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. *Dalton Trans.* 2007, 5297.
63. Smoleński, P.; Mukhopadhyay, S.; da Silva, M. F. C. G.; Charmier, M. A. J.; Pombeiro, A. J. L. *Dalton Trans.* 2008, 6546.
64. Anastas PT, Warner JC (1998) *Green chemistry: theory and practice*. Oxford University Press, New York, NY
65. Anastas PT, Kirchhoff MM (2002) *Acc Chem Res* 35:686
66. Trost BM (1995) *Angew Chem Int Ed* 34:259
67. Trost BM (1991) *Science* 254:1471
68. Kobayashi S, Yamashita Y (2011) *Acc Chem Res* 44:58
69. Kazmaier U (2009) *Angew Chem Int Ed* 48:5790
70. Harder S (2010) *Chem Rev* 110:3852
71. Yanagisawa A, Yoshida K (2011) *Synlett* 20:2929
72. Yamashita Y, Tsubogo T, Kobayashi S (2012) *Chem Sci* 3:967
73. Kobayashi S, Matsubara R (2009) *Chem Eur J* 15:10694
74. Geary LM, Hultin PG (2009) *Tetrahed Asym* 20:131
75. Kobayashi S, Manabe K, Ishitani H, Matsuo J, Kobayashi S, Manabe K, Ishitani H, Matsuo J (2002) In: Bellus D, Ley SV, Noyori R (eds) *Silyl enol ethers. In science of synthesis, Houben–Weyl methods of molecular transformations, vol 4*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p 317
76. Mahrwald R (ed) (2004) *Modern aldol reactions*. Wiley-VCH, Weinheim
77. Notz W, Tanaka F, Barbas CF III (2004) *Acc Chem Res* 37:580
78. Mukherjee S, Yang JW, Hoffmann S, List B (2007) *Chem Rev* 107:5471
79. Riley RF (2009) *McGraw-Hill concise encyclopedia of science and technology, 6th edn*. McGraw-Hill, New York, NY
80. Cotton FA, Wilkinson G, Gaus PL (eds) (1995) *Basic inorganic chemistry, 3rd edn*. Wiley, New York, NY
81. Greenwood NN, Earnshaw A (1984) *Chemistry of the elements*. Pergamon, Oxford
82. Clarke FW (1924) *The data of geochemistry, 5th edn*. G.P.O, Washington, DC
83. Harder S (2004) *Angew Chem Int Ed* 43:2714

84. Yamada YM, Shibasaki M (1998) *Tetrahedron Lett* 39:5561
85. Suzuki T, Yamagiwa N, Matsuo Y, Sakamoto S, Yamaguchi K, Shibasaki M, Noyori R (2001) *Tetrahedron Lett* 42:4669
86. Saito S, Kobayashi S (2006) *J Am Chem Soc* 128:8704
87. Yamada YMA, Ikegami S (2000) *Tetrahedron Lett* 41:2165
88. Yamaguchi A, Matsunaga S, Shibasaki M (2009) *J Am Chem Soc* 131:10842
89. Jacobsen EN, Pfaltz A, Yamamoto H (eds) (1999) *Comprehensive asymmetric catalysis*, 1st edn. Springer, Berlin
90. Almas, i D, Alonso DA, Na´jera C (2007) *Tetrahed Asym* 18:299
91. Tsogoeva SB (2007) *Eur J Org Chem* 11:1701

CHAPITRE I-2

- Imidazoles ; définitions, synthèses, et propriétés

I. Introduction

Dans ce manuscrit nous détaillerons aussi la structure de deux composés à base d'imidazole, toujours dans l'objectif initial des travaux de cette thèse, qui est basé sur la synthèse de nouveaux composés riches en azote. Nous donnerons dans cette partie du chapitre un bref aperçu sur la synthèse de composés de coordination, les hybrides et les sels à base d'imidazole. Nous donnerons un aperçu aussi les avancées dans ce domaine et les diverses applications de ces matériaux.

II. Définitions et synthèse de composés à base d'imidazole

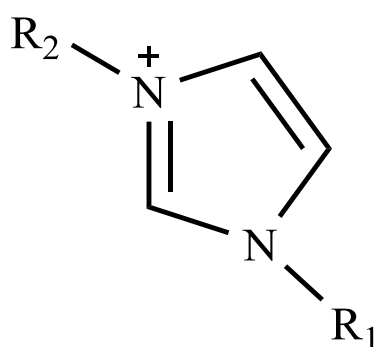
L'étude de l'imidazole comme un agent complexant a été le centre d'intérêt de plusieurs chimistes pendant des décennies, et cela en raison de son implication dans plusieurs processus biologiques importants [1-3].

Un imidazole est un hétérocycle qui contient deux atomes d'azote qui peuvent avoir deux formes ; une première déprotonée qui peut former une liaison de coordination avec un ion métallique ; une série de composés à base d'imidazole et de plusieurs ions métalliques ont été rapportés [4-8]. Une deuxième forme protonée qui servira comme groupement donneur de liaisons hydrogène [9-14]. L'imidazole peut aussi établir une liaison métal-carbone par le biais de son atome de carbone, un grand nombre de complexes contenant cette liaison a été synthétisé [15].

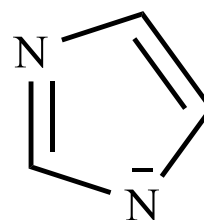
Une série de nouveaux composés de coordination contenant le ligand N-méthyl imidazole (NMIz) comme ligand a été synthétisée et caractérisée par le chercheur J. Reedijk [16]. Les composés obtenus ont la formule générale $M(\text{NMIz})_m(\text{anion})_n$, dans laquelle $M = \text{Ag(I)}$ ou l'un des ions métalliques divalents Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd; $m = 2, 4$ ou 6 , les anions sont ClO_4^- ou BF_4^- , avec $n = 1$ ou 2 .

Dans la littérature, douze nouveaux ligands bi- et tridentates à base d'imidazole ont été synthétisés et caractérisés par diffraction des Rayons X. Elles ont été divisés en deux catégories selon leurs liaisons, dans la première ; des α -acides aminés sont liés aux imidazoles et par une liaison amine, dans la seconde; des ligands tridentés contenant deux groupement imidazole qui sont liés par une liaison amide [17].

Les imidazoles peuvent aussi avoir la forme d'un sel, ils sont appelés les sels d'imidazolium, formés à partir de la protonation ou de la substitution de l'atome d'azote du cycle imidazole. Ils sont constitués donc d'un cation dérivé de l'imidazole et un anion qui contient une paire libre, ces sels sont considérés comme des liquides ioniques et aussi comme des précurseurs de carbènes stables. Les sels où l'imidazole est déprotoné sont considérés comme des anions, ils sont également bien connus et ils sont appelés imidazolates.



IMIDAZOLIUM



IMIDAZOLATE

En plus de l'application réponde des sels d'imidazolium comme des liquides ioniques, ils sont considérés actuellement comme des substances biologiques très actives, et aussi comme des agents antitumorales , antimicrobiens, anti-oxydant, et trouvent aussi des applications dans la bio-ingénierie. Cette diversité des propriétés est essentiellement due à la richesse structurale qu'offrent les sels à base d'imidazole grâce à la polyvalence du cycle diazole, avec la quelle les propriétés telles que l'amphiphilicité, lipophilicité et la solubilité peuvent être réglés facilement [18].

III- Conclusion

Nous avons introduit dans cette partie du chapitre les différentes méthodes de synthèse des imidazoles ainsi que leurs différentes formes ; ioniques ou neutres, ce qui leur offre la possibilité de former une large gamme de produits (sels ioniques, hybrides, complexes et polymères de coordination). Ces composés trouvent des applications dans la biologie, elles sont considérés entre autre comme des agents antitumorales , antimicrobiens et anti-oxydant..

Nous allons étudier dans cette thèse deux composés à base d'imidazole ; un polymère de coordination à base de fer, et un composés hybride contenant un imidazolium et un anion thiocyanate.

IV- Références

1. A. M. Atria, A. Vega, C. Contreras, et al., *Inorg.Chem.* 38 , 5681 (1999).
2. P. Mura, A. Casini, G. Marcon, and L. Messori, *Inorg. Chim. Acta* 312, 74 (2001).
3. F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* 58, 380 (2002).
4. N. Masciocchi, G. A. Ardizzoi, S. Brenna, et al., *Chem. Commun.* 16, 2018 (2003),
5. F. Lambert, J. P. Renault, C. Policar, et al., *Chem. Commun.* 1, 35 (2000).
6. X. C. Huang, J. P. Zhang, Y. Y. Lin, et al., *Chem. Commun.* 9, 1100 (2004).
7. O. Sanchiz, Y. R. Martin, C. R. Perrez, et al., *New J. Chem.* 11, 1624, (2002).
8. B. H. Ye, T. Mak, I. D. Williams, and X. Y. Li, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, No. 12, 1935 (1998).
9. A. M. Atria, P. Cortes, M. T. Garland, and R. Baggio, *Acta Crystallogr. Sect. C* 5, m396 (2003).
10. G. J. M. Ivarsson, W. Forsling, *Acta Crystallogr., Sect. B* 35 , 1896 (1979).
11. F. F. Jian, P. S. Zhao, H. L. Xiao, and S. S. Zhang, *Chin. J. Chem.* 20 , 1134 (2002).
12. K. B. Shiu, C. H. Yen, F. L. Liao, and S. L. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. E* 59 , m1189 (2003).
13. S. Y. Niu and Z. Z. Yan, *Chem J. Chin. Univ.* 20, 1671 (1999).
14. P. S. Zhao, F. F. Jian, L. D. Lu, et al., *Chin. J. Inorg. Chem.* 16 , 964 (2000).
15. R.J.Sundberg, D.C.Mente, I. Yilmaz, G. Gupta, *J. Hetero. Chem.*14, 1279(1977).
16. J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 3 , 517–522, (1969).
17. R. Sívek, F. Bureš, O. Pytela and J. Kulhánek, *Molecules* 2008, 13, 2326-2339.
18. S. N. Riduan and Y. Zhang, *Chem.Soc.Rev.* 2013, 42(23),9055-70.

CHAPITRE I-3

- Synthèse hydrothermale *InSitu* de composés de coordination

I. Introduction

Afin de décrire et étudier la méthode de synthèse par voie hydrothermale *In situ*, il nous a paru essentiel de définir le mot latin *In situ* qui signifie " dans la position d'origine, ou sur place " le contraire est *ex situ*). Traditionnellement, les complexes de coordination sont obtenus par des réactions de ligands pré-synthétisés ou disponibles dans le commerce avec des ions métalliques. La croissance de monocristaux de complexes obtenus est établie par l'évaporation des solvants ou par des procédures de diffusion.

La synthèse des ligands *In situ* est d'un grand intérêt dans la chimie organique et de coordination pour la préparation de composés de coordination à l'état cristallin, et aussi pour le développement de nouvelles voies de synthèses organiques [1].

Récemment, une nouvelle approche a été développée dans la synthèse de ligand *In situ* où on utilise un précurseur à la place du ligand qui réagit avec le métal et se développe au même temps pour donner le complexe. L'avantage de la méthode *In situ* qu'elle soit solvo /ou hydrothermale c'est qu'elle se fait en une seule étape à partir des réactifs.

Jusqu'à présent, plus d'une dizaine de méthode de synthèse hydro(solvo)thermale ont été reportées (il y'a celle qui conduit à la formation de la liaisons carbone-carbone [2-7], l'hydroxylation [8-11], le remplacement du groupement carboxyle par le groupement sulfonique [14], l'alkylation [15], la formation de liaison éther par couplage de déshydratation [16], l'hydrolyse [17-24], l'oxydation par hydrolyse [25,26], l'amination [27], l'acylation [28,29], la décarboxylation [9a,30], la formation de triazole [2+2+1] cycloaddition d'un groupement nitrile sur une amine [13], et enfin la formation de tétrazole par cycloaddition du groupement nitrile sur de l'azoture [12].

La réaction hydro(solvo)thermale a été utilisée auparavant pour la synthèse des zéolithes où elle est typiquement effectuée dans des autoclaves en téflon scellés et chauffés dans la gamme de température de 120 à 200°C sous pression autogène (généralement de 10 à 30 atm) [1d]. Elle a conduit à de complexes de coordination à l'état solide par auto-assemblage de précurseurs initialement solubles. Dans la plupart des cas, les cristaux se forment à la température de réaction et pas lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Des changements dans une ou plusieurs paramètres de la réaction hydrothermale tels que ; le temps, la température, le pH, la stœchiométrie peuvent avoir une grande influence sur le résultat de réaction et les produits obtenus (Rendement, stœchiométrie..) [31]. En effet, cette méthode a connu un succès croissant en offrant de nouvelles voies de synthèse qui parfois sont alternatives pour la production de complexes sous forme cristalline avec des ligands obtenus *In situ*, et qui sont difficiles à obtenir par des méthodes de synthèse directe.

II. Synthèse hydrothermale In situ des composés M.O.N Metal Organic Network à base de tétrazole

La méthode de synthèse employée par le chercheur chimiste Américain Karl Barry Sharpless et son coéquipier Zachary P. Demko [38] (schéma 1) a inspirée le chercheur chinois Ren Gen Xiong et ses collaborateurs, et a conduit à la préparation d'une série de composés de coordination à base tétrazole *in situ* à partir d'une large gamme de composés nitriles avec de l'azoture de sodium[12].

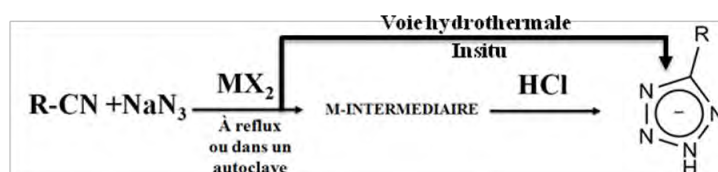


Schéma1 Synthèse In situ des tétrazoles selon Sharpless et ses collaborateurs

Cette réaction a attirée, par la suite l'attention de nombreux chercheurs dans le monde et ceci grâce à son importance, vu à l'abondance des nitriles qui sont les précurseurs essentiels pour la synthèse des tétrazoles. La température de réaction qui est facilement atteinte (de 110 à 180°C) et le rapport molaire de nitrile azoture qui est de 1:1 / 1:1,5 ou 1:2.

Zachary P. Demko et K. Barry Sharpless, ont publiés en 2001 un article qui détaille le mécanisme de la réaction de cycloaddition [2+3] de l'azoture et le nitrile [13] et par la suite apparue en 2003 ont détaillé avec d'autres collaborateurs par une deuxième publication [14] confirmant l'effet catalyseur des sels de zinc sur la réaction de cycloaddition [2+3].

III. La rationalisation de la réaction de synthèse de ligands In situ par la réaction de la [2+3] cycloaddition

La réaction hydro(solvo)thermale étant influencée par plusieurs paramètres à savoir; le temps, la température, le pH, la stœchiométrie et la durée de la réaction, il demeure difficile de rationaliser toutes les réactions [31]. Cependant, il y'a quelques types de réactions In situ qui peuvent être rationalisées; il s'agit notamment de la réaction de l'hydrolyse de l'ester et du nitrile, aussi la [2 + 3] cycloaddition des nitriles et de l'azoture, la [2+2+1] cycloaddition du nitrile et de l'ammoniac, ainsi que la réaction d'amination.

Les ligands peuvent être synthétisés In situ si le choix des matériaux de départ est judicieux dans la réaction correspondante, comme dans la réaction hydro(solvo)thermale du groupement cyano qui se transforme In situ à un acide carboxylique, où cette transformation n'est pas particulièrement liée qu'à la nature des ions métalliques, le pH, la température et la stœchiométrie [17-24]. Cependant, et afin d'obtenir des monocristaux, l'expérience a montré qu'il est préférable de réagir à une température pas élevées et pendant un temps plus long.

Les dérivés de tétrazole peuvent également être synthétisés In situ par une [2 + 3] cycloaddition en faisant réagir des nitriles avec de l'azoture de sodium dans un intervalle de température de 110 à 160°C avec un rapport molaire de nitrile : azide de 1: 1 à 2. Le chapitre 1-2 montre quelques précurseurs nitrile conduisant à la formation des tétrazoles ou bi-tétrazole [12]

IV. Conclusion

La synthèse de complexes par production du ligand *In situ* est une méthode en évolution rapide et attire de plus en plus l'attention de plusieurs chercheurs dans le monde en raison de sa simplicité, de son efficacité et de sa convivialité vis à vis l'environnement ainsi que la facilité qu'elle offre pour avoir des monocristaux adéquats pour une analyse par diffraction des rayons X.

La synthèse hydro(solvo)thermale est la technique de choix pour préparer des composés de coordination impliquant la synthèse In situ des ligands. Elle est très prometteuse, et son utilité réside dans la facilité de préparer des complexes qui ne sont pas productibles par une réaction directe à partir d'un sel de métal et des ligands commerciaux. Cette voie de synthèse de ligands joue un rôle important, non seulement dans la chimie de coordination mais également dans la chimie organique. Elle est la voie de synthèse qui a été utilisée pour l'élaboration de la grande partie des composés étudiés dans ce manuscrit.

V. Références

- 1- (a) E.C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim, 1996; (b) R.A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* 147 (1996) 299; (c) V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1771, (d) X.-M. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1201–1219.
- 2- J. Blake, N.R. Champness, S.S.M. Chung, W.-S. Li, M. Schroder, *Chem. Commun.* (1997) 1675.
- 3- C.M. Liu, S. Gao, H.-Z. Kou, *Chem. Commun.* (2001) 1670.
- 4- D.-R. Xiao, Y. Hou, E.-B. Wang, J. Lou, Y.-G. Li, L. Xu, C.-W. Hu, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 437.
- 5- N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9688.
- 6- O.R. Evans, W. Lin, *Cryst. Growth Des.* 1 (2001) 9.
- 7- Q.-H. Wei, L.-Y. Zhang, G.-Q. Yin, L.-X. Shi, Z.-N. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9940.
- 8- (a) X.-M. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1029; (b) X.-M. Zhang, M.-L. Tong, M.-L. Gong, H.-K. Lee, L. Luo, K.-F. Li, Y.-X. Tong, X.-M. Chen, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3187.
- 9- (a) Y. Yan, C.-D. Wu, C.-Z. Lu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1991; (b) X. He, C.-Z. Lu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2003) 1756.
- 10- D.-R. Xiao, Y. Hou, E.-B. Wang, S.-T. Wang, Y.-G. Li, G.-J. De, L. Xu, C.-W. Hu, *J. Mol. Struct.* 659 (2003) 13.
- 11- J. Tao, Y. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, T. Yuen, C.L. Lin, X.-Y. Huang, J. Li, *Chem. Commun.* (2002) 1342.
- 12- (a) R.-G. Xiong, X. Xue, H. Zhao, X.-Z. You, B.F. Abrahams, Z.-L. Xue, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3800; (b) X. Xue, X.-S. Wang, L.-Z. Wang, R.-G. Xiong, B.F. Abrahams, X.-Z. You, Z.-L. Xue, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* (c) Z.-R. Qu, H. Zhao, X.-S. Wang, Y.-H. Li, Y.-M. Song, Y.-J. Liu, Q. Ye, R.-G. Xiong, B.F. Abrahams, Z.-L. Xue, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 7710; (d) X. Xue, B.F. Abrahams, R.-G. Xiong, X.-Z. You, *Aust. J. Chem.* 55 (2002) 495; (e) L.-Z. Wang, X.-S. Wang, Y.-H. Li, Z.-P. Bai, R.-G. Xiong, M. Xiong, G.-W. Li, *Chin. J. Inorg. Chem.* 18 (2002) 1191; (f) L.-Z. Wang, Z.-R. Qu, H. Zhao, X.-S. Wang, R.-G. Xiong, Z.-L. Xue, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3969.
- 13- J.-P. Zhang, S.-L. Zheng, X.-C. Huang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 206.
- 14- R.-G. Xiong, J. Zhang, Z.-F. Chen, X.-Z. You, C.-M. Che, H.-K. Fun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 780.
- 15- J.-K. Cheng, Y.-G. Yao, J. Zhang, Z.-J. Li, Z.-W. Cai, X.-Y. Zhang, Z.-N. Chen, Y.-B. Chen, Y. Kang, Y.-Y. Qin, Y.-H. Wen, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7796.
- 16- X.-M. Zhang, J.-J. Hou, H.-S. Wu, *Dalton Trans.* (2004) 3437.
- 17- O.R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 756.
- 18- (a) O.R. Evans, R.-G. Xiong, Z. Wang, G.K. Wong, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 536; (b) O.R. Evans, Z. Wang, R.-G. Xiong, B.M. Foxman, W. Lin, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 2969; (c) O.R. Evans, W. Lin, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2705; (d) W. Lin, L. Ma, O. Evans, *Chem. Commun.* (2000) 2263; (e) J. Zhang, W. Lin, Z.-F. Chen, R.-G. Xiong, B.F. Abrahams, H.-K. Fun, *Dalton Trans.* (2001) 1806.
- 19- (a) W. Lin, O.R. Evans, R.-G. Xiong, Z.J. Wang, *Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13272; (b) O.R. Evans, W. Lin, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3009; (c) W. Lin, Z. Wang, L. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11249.
- 20- (a) O.R. Evans, Z. Wang, W. Lin, *Chem. Commun.* (1999) 1903; (b) O.R. Evans, W. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3949.
- 21- M.-L. Tong, L.-J. Li, K. Mochizuki, H.-C. Chang, X.-M. Chen, Y. Li, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* (2003) 428.
- 22- D.-F. Sun, R. Cao, Y.-C. Liang, Q. Shi, W.-P. Su, M.-C. Hong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 2335.
- 23- G.B. Hix, B.M. Kariuki, S. Kitchin, M. Tremayne, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1477.
- 24- (a) X.-M. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 544; (b) X.-M. Zhang, R.-Q. Fang, H.-S. Wu, S.W. Ng, *Acta Cryst. E* 59 (2003) m1149.
- 25- X.-M. Zhang, H.-S. Wu, X.-M. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2959.
- 26- X. Li, R. Cao, D. Sun, Q. Shi, W. Bi, M. Hong, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 815.

- 27- Y.-L. Fu, et al. (résultats non publié). [28] (a) X.-X. Hu, J.-Q. Xu, P. Cheng, X.-Y. Chen, X.-B. Cui, J.-F. Song, G.-D. Yang, T.-G. Wang, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2261; (b) X.-X. Hu, C.-L. Pan, J.-Q. Xu, X.-B. Cui, G.-D. Yang, T.-G. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 1566.
- 29- F.-C. Liu, L.-Y. Duan, Y.-G. Li, E.-B. Wang, X.-L. Wang, C.-W. Hu, L. Xu, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 355.
- 30- X.-M. Zhang, R.-Q. Fang, (résultats non publié)
- 31- P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2638.
- 32- R.D. Gillard, *Coord. Chem. Rev.* 16 (1975) 67.
- 33- (a) N. Serpone, G. Ponterini, M.A. Jamieson, *Coord. Chem. Rev.* 50 (1983) 209; (b) E.C. Constable, *Polyhedron* 2 (1983) 551.
- 34- C.M. Che, Z. Mao, V.M. Miskowski, M.C. Tse, C.K. Chan, K.K. Cheung, D.L. Philips, K.H. Leung, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 4084.
- 35- (a) D.D. LeCloux, R. Davydov, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6810; (b) S.M.-F. Lo, S.S.-Y. Chui, L.-Y. Shek, Z.-Y. Lin, X.-X. Zhang, G.-H. Wen, I.D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6293; (c) G. Al-Obaidi Baranovic, J. Coyle, C.G. Coates, J.J. McGarvey, V. McKee, J. Nelson, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3567.
- 36- R.N. Butler, in: A.R. Katritzky, C.W. Rees, E.F.V. Scriven (Eds.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 4, Pergamon, Oxford, UK, 1996.
- 37- (a) H. Singh, A.S. Chawla, V.K. Kapoor, D. Paul, R.K. Malhotra, *Prog. Med. Chem.* 17 (1980) 151; (b) V.A. Ostrovskii, M.S. Pevzner, T.P. Kofmna, M.B. Shcherbinin, I.V. Tselinskii, *Targets Heterocycl. Syst.* 3 (1999) 467; (c) M. Hiskey, D.E. Chavez, D.L. Naud, S.F. Son, H.L. Berghout, C.A. Bome, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* 27 (2000) 3.
- 38- (a) Z.P. Demko, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2110; (b) Z.P. Demko, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2113; (c) Z.P. Demko, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 7945.

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation des composés à base du
ligand : *5-(2-pyrazin-2 yl)tetrazolato* :

- **II-1**[Diaqua-bis(5-(2-pyrazin-2yl)tetrazolato)-cuivre(II)]2-cyanopyrazine (1/2)
- **II-2**Bis(η^2 (tetrazolato)pyrazine-N1,N6)tétraquastrontium dihydrate
- **III-3**Bis(pyrazine-2-tetrazolate)hexaaquamagnesium(II)

CHAPITRE II-1

Synthèse et caractérisation des composés à base du
ligand : **[Diaqua-bis(5-(2-pyrazin-2yl)tetrazolato)-
cuivre(II)]2-cyanopyrazine**

I. Introduction

Durant la dernière décennie, beaucoup d'intérêt a été porté aux complexes de coordination à base de tétrazole comme ligand avec plusieurs et divers centres métalliques allant des alcalins, alcalino-terreux jusqu'aux métaux de transitions et les lanthanides. Cet intérêt est essentiellement dû à la richesse structurale et les propriétés physicochimiques qu'offrent ces complexes [1-2]. On trouve 763 Résultats dans la banque de données structurales, Cambridge CCDC Conquest (dernière mise à jour Mai 2015).

Ce chapitre présente les détails physico-chimiques des complexes obtenus avec le ligand pyrazine-tétrazolato (**Pyztz**). Ce dernier a été utilisé pour la synthèse de quelques trentaine de complexes dont 26 homo-nucléaires avec le ligand seul, cinq hétéro-nucléaire et sept autres contiennent un coligand (CSD V 5.36 (Mai 2015)). Les ligands dans ces complexes adoptent plusieurs modes de coordination et offrent une diversité topologique remarquable, ceci nous a poussé à synthétiser et étudier cette famille de composés.

Ces modes de coordination sont classés dans cette partie du chapitre en s'appuyant sur plusieurs études récentes qui détaillent des structures contenant le même type de ligand tétrazolique [3]

Cette classification est représentée dans le schéma-1 ;

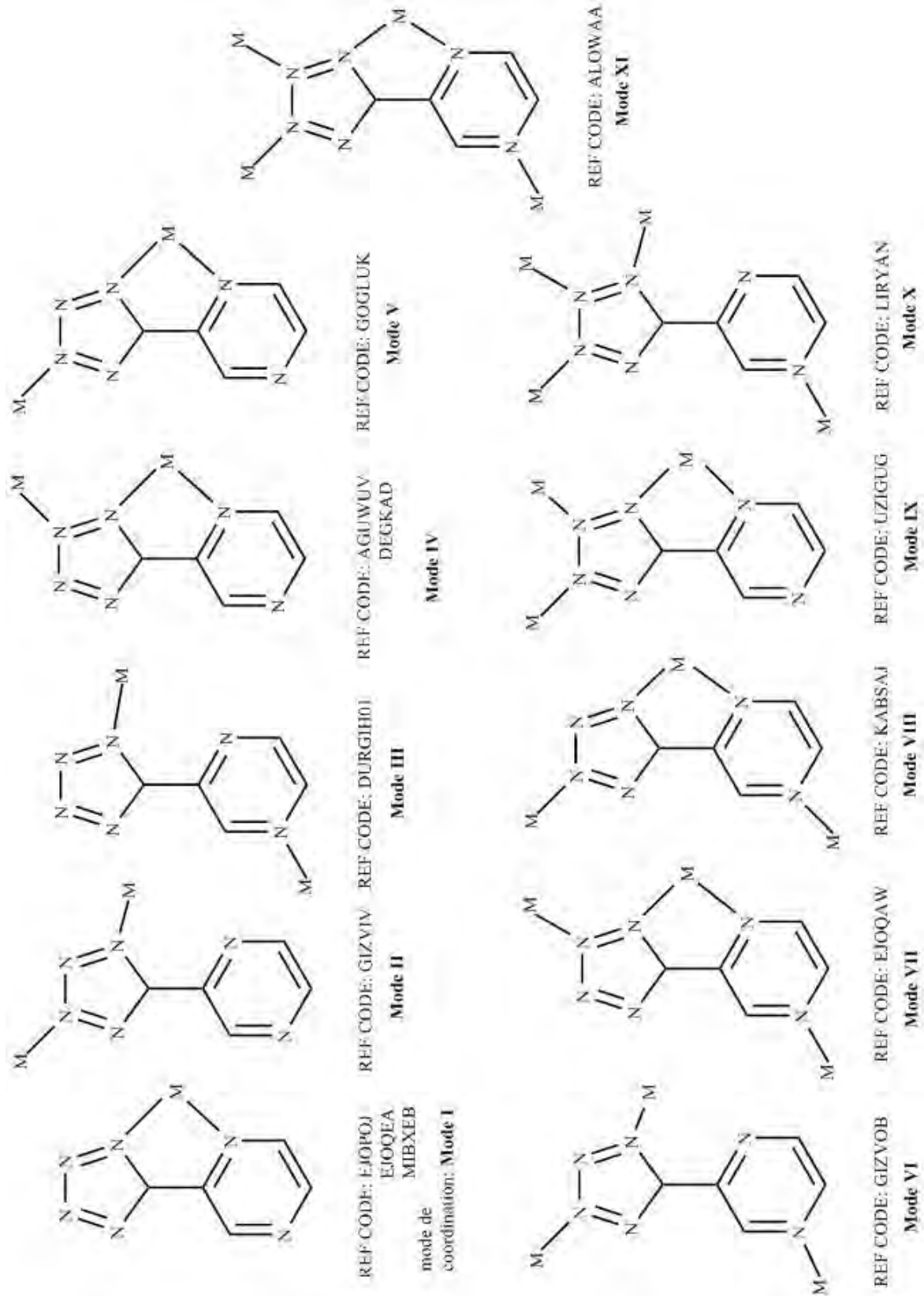


Schéma 1: Représentation des différents modes de coordination du ligand pyrazine-tétrazolato.

Pour pouvoir étudier ces différents modes de coordination, il est d'abord nécessaire de comprendre la balance de charge au sein d'un complexe à base de 5-pyrazine-tétrazolato, comme ce qui a été fait avec le ligand amine(bis-tétrazolato) [4-6], où la charge positive du métal provient en générale du cycle tétrazole (Ce ligand fera l'objet d'étude dans tout le chapitre II).

Dans cette partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse du composé [Diaqua-bis(5-(2-pyrazinyl)tetrazolato)-cuivre(II)] 2-cyanopyrazine (1:2), dans le but d'étudier sa structure moléculaire par le biais du réseau de liaisons hydrogène pour pouvoir la simplifier en détaillant sa topologie.

II. Préparation des échantillons et caractérisations préalables

Le composé [Diaqua-bis(5-(2-pyrazinyl)tetrazolato)-cuivre(II)] 2-cyanopyrazine (1:2), a été synthétisé au laboratoire URCHEMS-Algérie, et caractérisé par diffraction des rayons X au laboratoire CRM²- Nancy France. Le ligand Pyztz a été synthétisé par réaction de l'azoture de sodium et du cyanopyrazine en solution aqueuse dans des conditions hydrothermales. Les produits utilisés dans cette synthèse n'ont subit aucun traitement préalable.

II.1. Synthèse Insitu et cristallisation du composé [Cu(Pyztz)₂(H₂O)₄].(CPy)₂

Les monocristaux du composé [Cu(Pyztz)₂(H₂O)₄].(CPy)₂ ont été obtenus par évaporation lente de la solution qui contient le mélange réactionnel dissout dans un mélange de solvant (EtOH/ H₂O) en suivant le mode de préparation décrit par R.G.Xiong et ses collaborateurs [7]. Il s'agit de préparer d'une part une solution contenant 2ml du ligand pyrazine-2-cabonitrile et 0.068g (1 mmol) d'azoture de sodium, que l'on porte sous agitation. La deuxième solution contient 0.255g (1mmol) de Cu(BF₄)₂. xH₂O dans 10 ml eau/éthanol. Les deux solutions sont mélangées jusqu'à homogénéité, mises sous conditions hydrothermales et laissées refroidir à température ambiante pendant quelques jours.

Le schéma du produit obtenu est représenté ci-après :

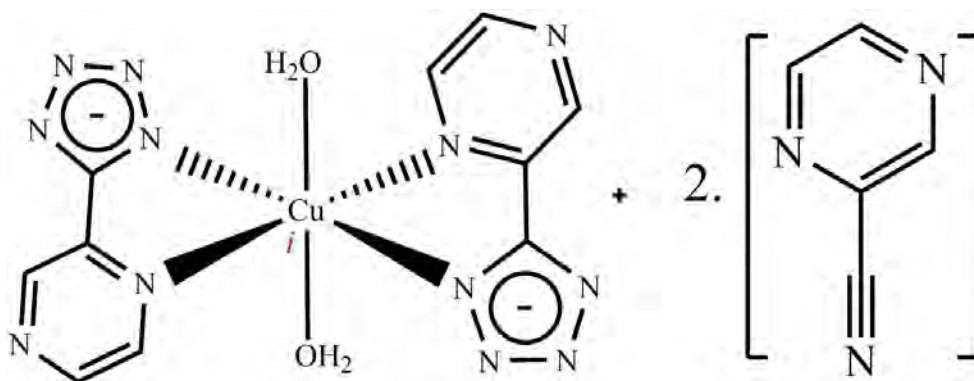


Schéma 3: Représentation du complexe obtenu, montrant le DO du métal, la balance de charge du complexe et les proportions du co-cristal. (1:2 entre Cu(Pyztz)₂(H₂O)₄ et (CPy))

La cristallisation du composé [Cu(Pyztz)₂(H₂O)₄].(CPy)₂ a été faite par évaporation à l'air libre et à la température ambiante. Les piluliers ont été soigneusement couverts par du *parafilm* afin d'obtenir une bonne qualité de cristaux de couleur bleue et sous forme de tiges adéquats pour une analyse structurale par diffraction des rayons X.

II.2. Résultats de l'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission

Les mesures par spectroscopie infrarouge de ce composé ont été réalisées à l'aide du spectromètre FT-IR PERKIN ELMER 1000 dans la gamme de fréquences de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} à température ambiante. L'échantillon est une poudre dispersée dans une pastille de KBr. Le spectre du composé a été mesuré en transmission, et les bandes caractéristiques ont été identifiées à l'aide de spectres des composés comportant le même ligand.

Après l'enregistrement et le traitement des données, le spectre du composé a révélé un pic d'une intensité faible dans la région 2200 à 2280 cm^{-1} , correspondant aux groupement nitrile du ligand cyanopyrazine, tandis que la bande correspondant au groupement N_3 est absente (vers 2140 cm^{-1}). La présence des pics dans la zone de 1000 à 1400 cm^{-1} confirme la formation du cycle tétrazole par la cycloaddition [2+3] du nitrile sur l'azoture. On trouve aussi une large bande entre 3000 ~ 3500 cm^{-1} qui est attribuée aux ligands aqua coordonnés au centre métallique de cuivre.

Les bandes caractéristiques du composé ont été répertoriées dans le tableau suivant : (*Pour plus de détails voir le spectre du composé dans annexes 2 spectres*).

Tableau 1 Les bandes IR caractéristiques du composé $[\text{Cu}(\text{Pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{CPy})_2$

$\nu_{\text{calc}} / \text{cm}^{-1[8-12]}$	$\nu_{\text{Mesuré}} / \text{cm}^{-1}$	Mode de vibration *
(IR)	Cyptz	
	3239,61(s)	$\nu(\text{O-H})$ Ligand aqua ^[8]
~3100	3100,25(s)	$\nu(\text{C-H})$ ^[10]
2350-3190	2363,84(m)	$\nu(\text{O-H} \dots \text{N})$ ^[11]
1630	1637,28(m)	$\nu(\text{C-N})_{\text{rg}}$ ^[8]
~1370, 1540	1595,66(m)	$\nu(\text{N-N})_{\text{rg}}$ ^[8]
~1366, 1358	1370,46(m)	+ $\nu_{\text{asym}}(\text{Tétrazole})$ ^[12]

~1409, 1418	1415,06(m)	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-C})^{[12]}$
	1293,52(w)	Pyrazine tetrazolate vibrations ^[12]
	1226,09(w)	
1182	1152,55(m)	$\nu_{\text{asymm}}(\text{Tetrazole})^{[9]}$
1130	1137,80(m)	$\nu(\text{N-N})_{\text{rg}}^{[32]}$
1018	1036,53(m)	$\delta_{\text{asymm}}(\text{Tetrazole})^{[9]}$
966	1071,87(w)	$\delta_{\text{symm}}(\text{Tetrazole})^{\text{a}}^{[9]}$
718	722,12(w)	$\gamma(\text{Tetrazole})^{\text{a}}^{[9]}$
664	639,56(w)	$\gamma(\text{Tetrazole})^{\text{b}[9]}$

**Pas de bande à: 2200-2280 cm^{-1} band absorption for cyano-compounds^[8-12]
2140 cm^{-1} asym stretching vibrations of the azide group^[8-12]**

** : ν : Allongement ou *élongation*, δ : flexion ou bending dans le plan, γ , flexion ou bending en dehors du plan, ω : Blancement ou *rocking* dans le plan, rg: cycle, (s): forte, (w): faible, m:(modérée), a: en dehors du plan, b: en phase; asymm : asymétrique et symm : symétrique.

III. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal

III. 1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X

La mesure par diffraction des rayons X de ce complexe a été effectuée à 100 K sur un diffractomètre Agilent SuperNova (Oxford) équipé de double microsources Cu/Mo (50W) et d'un détecteur CCD. Le cristal a été soigneusement monté sur une tige en verre, centré sur une tête goniométrique et trempé directement dans le jet d'azote liquide à 100 K.

Afin de déterminer la structure cristalline correspondante, une collecte de diffraction est faite selon la stratégie décrite dans l'annexe techniques expérimentales-*I-2-b* .

III. 2. Résultats des analyses par diffraction RX sur monocristal

Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau 1 ;

Tableau 1. Données de diffraction RX sur monocristal du complexe 1

Données cristallographiques

Formule : C ₁₀ H ₁₀ CuN ₁₂ O ₂ , 2(C ₅ H ₃ N ₃)	Groupe d'espace : P2 ₁ /c
Masse moléculaire Mw : 604.06	Dc (g.cm⁻³) : 1.656
a[Å] : 13.591(2)	μ (mm⁻¹) : 0.964
b[Å] : 12.784(3)	θ_{min}, θ_{max} : 2.2 , 30.6
c[Å] : 7.216(2)	Couleur du cristal : bleu
α[°] : 90	F(000) : 614
β[°] : 104.93(2)	V[Å³] : 1211.4(5)
γ[°] : 90	Z : 2

Données expérimentales

Température de mesure : 100(2)K	Complétude : 99.8%
Radiation utilisée : K _α (Mo) 0.71073(Å)	h_{min,max}/k_{min,max}/l_{min,max} : -19,19/-16,18/-10,10
Nombre de réflexions total : 72056	R_{int} : 0.0357
Nombre de réflexions utilisées : 3265	Nombre de paramètres : 195

Données d'affinement :

GOF	1.087	Δρ_{min}, Δρ_{min}(e.Å⁻³) : -0.249 ,0.691
R₁[I>2σ(I)]	0.0272	wR₂ (all data) : 0.0758

III.3. Structure cristalline du complexe $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Cpy})_2$:

Le composé $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Cpy})_2$ cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. La structure moléculaire est représentée dans la figure 1, où l'unité asymétrique contient une entité anionique qui est le ligand : 5-(2-pyrazinyl)tetrazolato (*Pyztz*), liée au métal formant un complexe monométallique, et une entité organique neutre comme co-cristal et qui n'est autre qu'une molécule du produit de départ 2-cyanopyrazine (Cpy). On retrouve aussi une molécule d'eau directement coordonnée au métal, et un ion central qui est le cuivre (II) localisé sur un centre d'inversion.

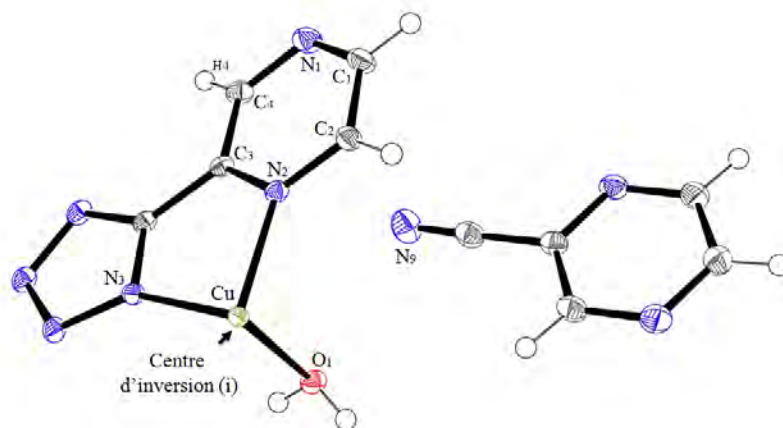


Figure 1 : Diagramme ORTEP[8] de $[\text{Cu}(\text{Pyztz})(\text{H}_2\text{O})].(\text{Cpy})_2$, les ellipsoïdes d'agitation thermiques sont tracés au niveau de probabilité 50%.

III.4. Géométrie du complexe et environnement du métal

L'effet Jahn-Teller est souvent observé avec un métal de cuivre adoptant une géométrie octaédrique comme dans le cas de notre complexe [2]. Cet effet peut-être soit statique ou dynamique, et pour prévoir son type une étude de structure électronique doit être faite. Cette déformation se manifeste par une distorsion de la géométrie, remarquée soit par l'élongation ou la diminution au niveau de la liaison axial métal-ligand par rapport aux liaisons

équatoriales. Cet effet est adopté par le métal dans ce complexe $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\text{Cpy})$, en impliquant les deux atomes de la molécule d'eau directement coordonnées au métal et les quatre atomes d'azote du ligand qui est dans ce cas chélate bidentate en offrant au métal une géométrie distordue [4+2] octaédrique (Figure 1).

Les distances Métal-Eau (Cu-O) sont nettement plus longues que celles des distances Métal-pyztz (Cu-N), cet allongement dans les liaisons est observé lorsqu'il y'a levée de dégénérescence dans les niveaux énergétiques des orbitales atomiques d de l'atome de cuivre, en stabilisant (abaissement en énergie) les OA : d_z^2 et d_{xz} et d_{yz} et en déstabilisant les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$. Voir schéma-4.

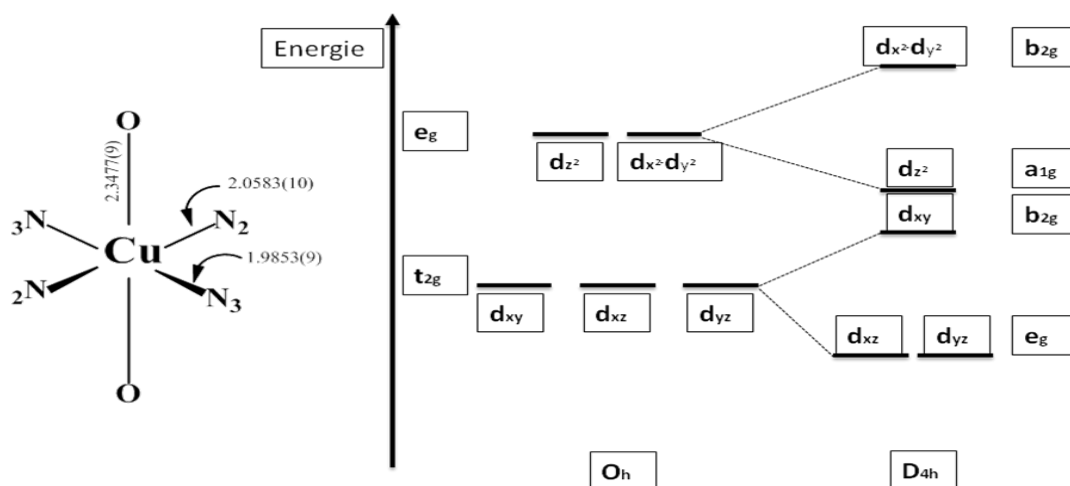


Schéma 4- L'effet Jahn-Teller (Elongation)

Les distances interatomiques dans le ligand pyztz sont en accord avec celles observées dans les complexes contenant le même ligand $[\text{Cu}(\text{Pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [5] et $[\text{Cu}(\text{Pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6]. Du point de vue géométrique du complexe $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\text{Cpy})$, les deux hétérocycles tétrazole et pyrazine sont en légère déviation avec un angle de $8,46^\circ$ (Figure 2).

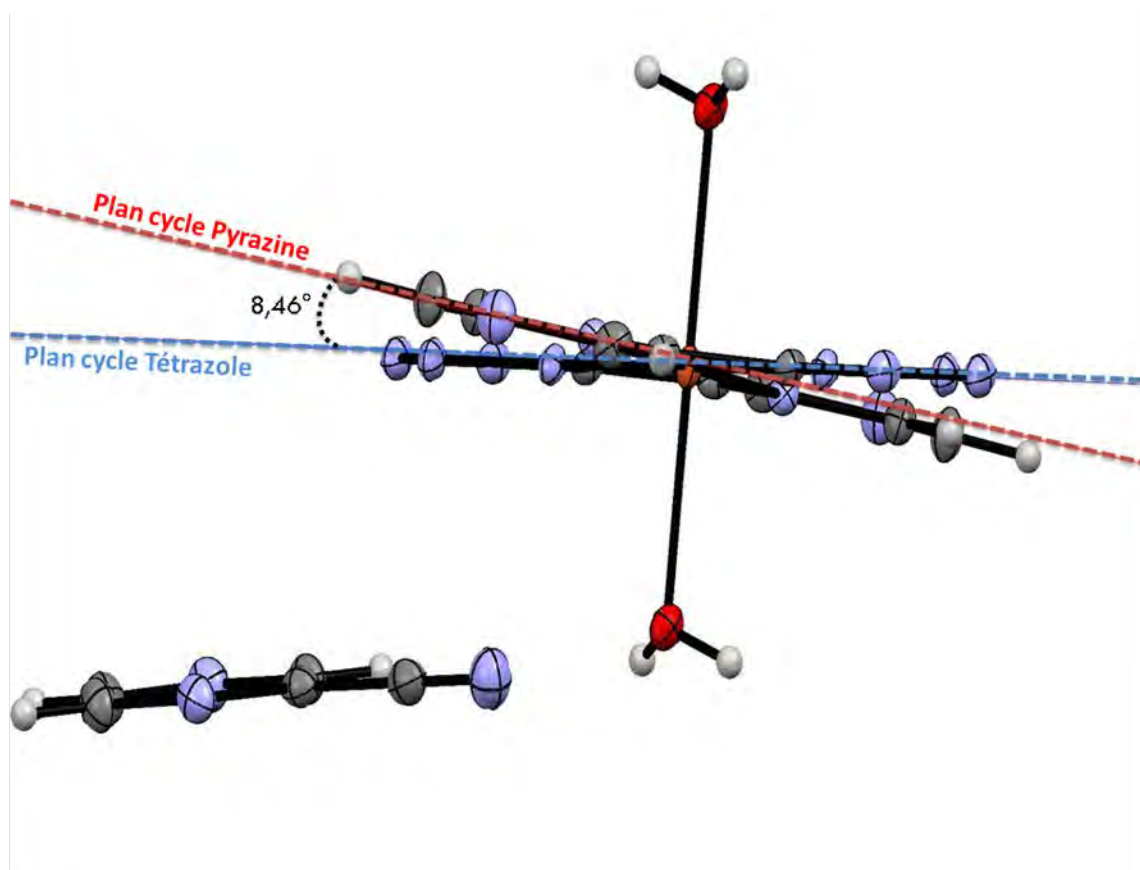


Figure 2: Angle de déviation entre (pyztz) et (Cpy) dans le composé
 $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cpy})$

Bien que la déviation entre les deux hétérocycles existe, l'allure générale du complexe est plane, elle est résultante du fait que les deux ligands 2-pyrazinyltétrazolato (**Pyztz**) sont essentiellement coplanaires (Figure 3).

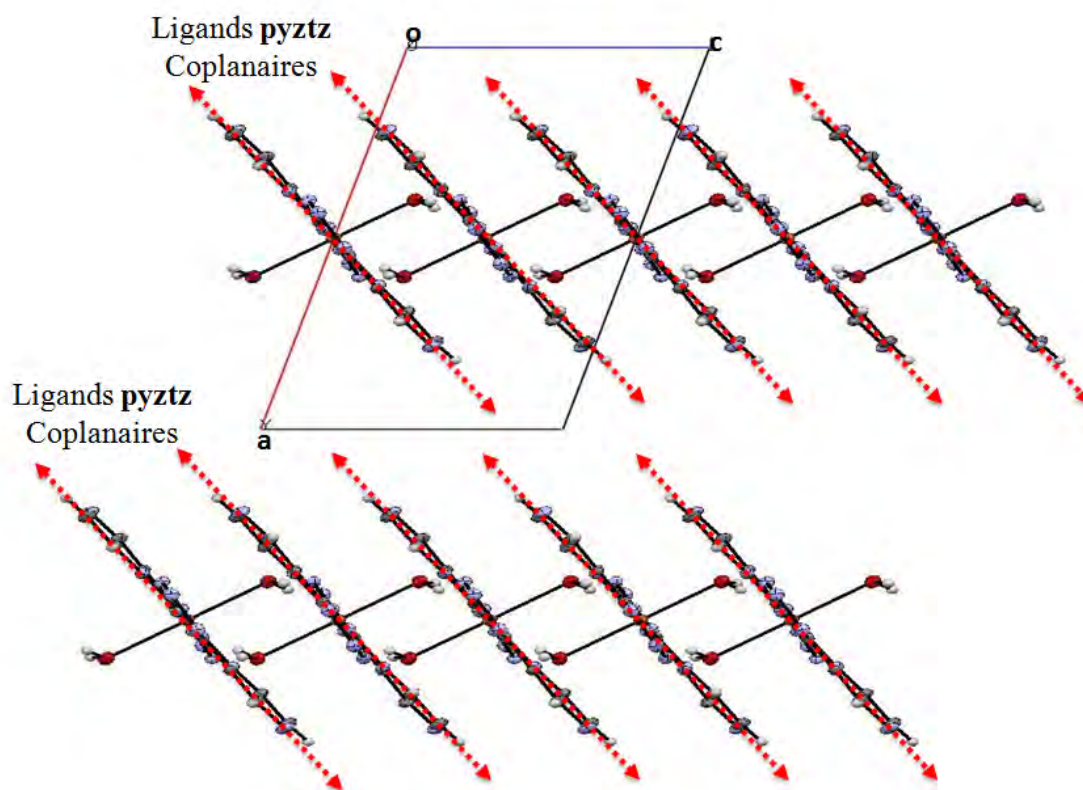


Figure 3 Vue selon b du complexe, montrant la coplanarité des deux ligands.

III.5. Etude des interactions intermoléculaires (π - π et liaisons hydrogène) :

Le réseau tridimensionnel de la structure est assuré par des interactions intermoléculaires, faibles représentées par des interactions π - π , et faibles et fortes de type liaisons hydrogène.

III.5.1 Étude des liaisons hydrogène

Dans le composé étudié, le complexe $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cpy})$ forme des couches parallèles au plan (bc), formant un réseau bidimensionnel de plans parallèles liés par des liaisons hydrogène de type O-H...N, formées par les ligands aqua, comme molécules donneuses et les atomes d'azote N5 et N6 du groupement tétrazole comme atomes accepteurs. Entre ces plans s'insèrent des résidus du produit de départ (CPy), qui à leur tour lient ces plans par des liaisons hydrogène du type C-H...N. (Tableau 2)

Tableau 2 Liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Cu}(\text{Pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{Cpy})$ (Distances mesurées en Å, et angles en °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H1W...N5 ⁱ	0.80 (2)	2.07 (2)	2.8577 (13)	170 (2)
O1—H2W...N6 ⁱⁱ	0.81 (1)	2.05 (1)	2.8543 (14)	173 (2)
C1—H1...N9 ⁱⁱⁱ	0.95	2.57	3.2993 (17)	134
C3—H3...N4	0.95	2.51	3.2825 (15)	138
C11—H11...N1 ^{iv}	0.95	2.51	3.2800 (17)	138

Codes de symétrie: (i) $x, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $-x+2, y-1/2, -z+5/2$; (iii) $x, -y-1/2, z-1/2$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$.

Toutes les liaisons hydrogène présentes dans ce composé sont à deux centres, fortes de type O-H...N et faibles du type C-H...N. On note aussi la présence d'une seule liaison hydrogène intra-moléculaire C3-H3...N4.

Les liaisons hydrogène fortes sont des liaisons intermoléculaires et sont celles qui assurent la cohésion dans la couche des plans formés par le complexe $[\text{Cu}(\text{Pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, renforçant la stabilité du composé. Les liaisons faibles C1-H1...N9, C11-H11...N1 sont celles présentes entre CPy et le complexe $[\text{Cu}(\text{Pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figure 4).

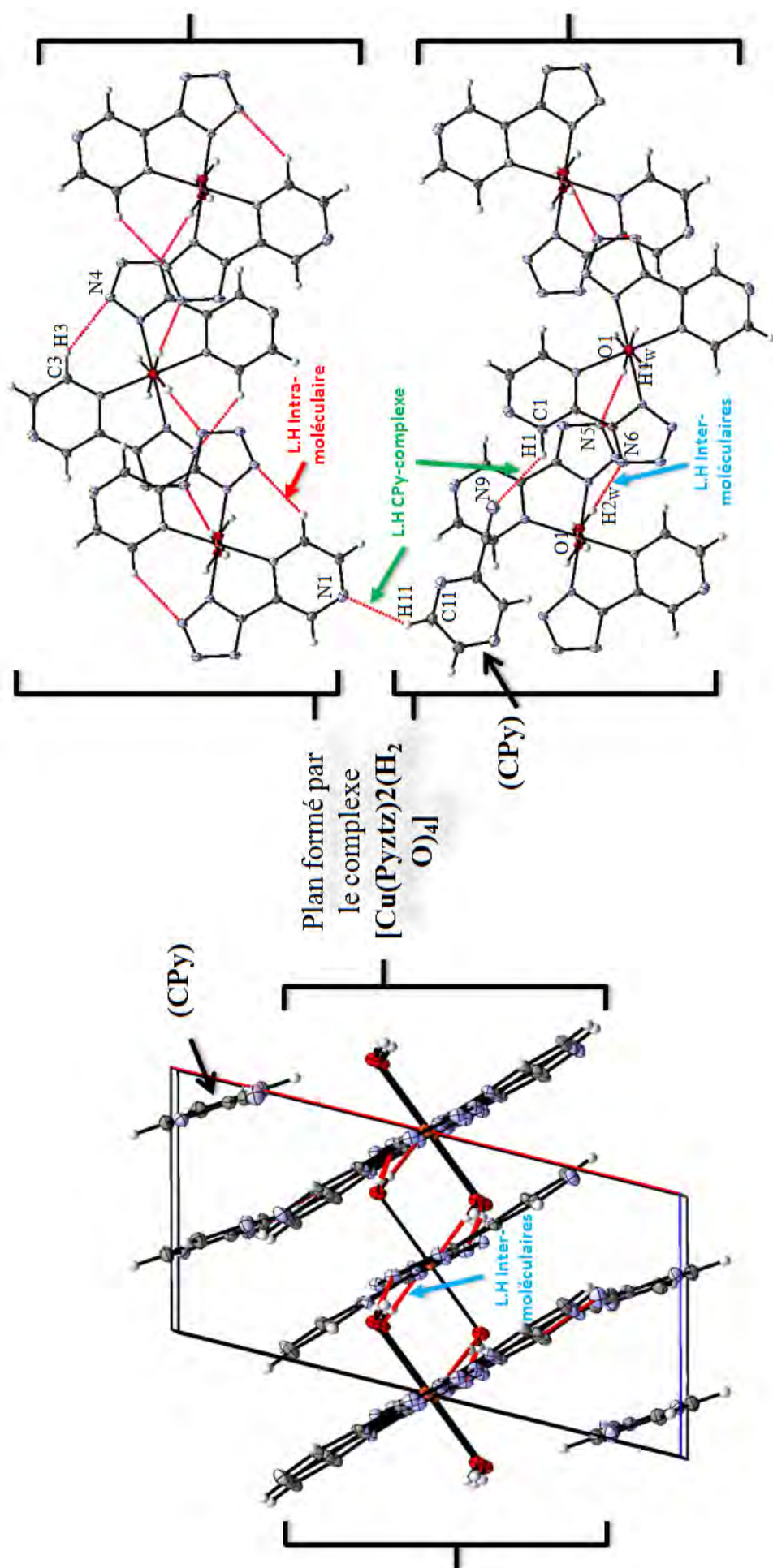


Figure 4 Liaisons hydrogène dans le composé $[Cu(pyztz)_2(H_2O)_4] \cdot (Cpy)$

III.5.2 Étude des Interactions π - π

Dans le composé $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\text{Cpy})$, on a noté la présence d'interactions électrostatiques π - π , qui sont observées avec les cycles tétrazole dont le centre de gravité Cg3 représente le centre du cycle (C5 N3 N4 N5 N6). Cette interaction est du type chevauchement parallèle (schéma-3), et la distance Cg3-Cg3 de 3,6139(8)Å contribue beaucoup à la stabilité de la structure tridimensionnelle.

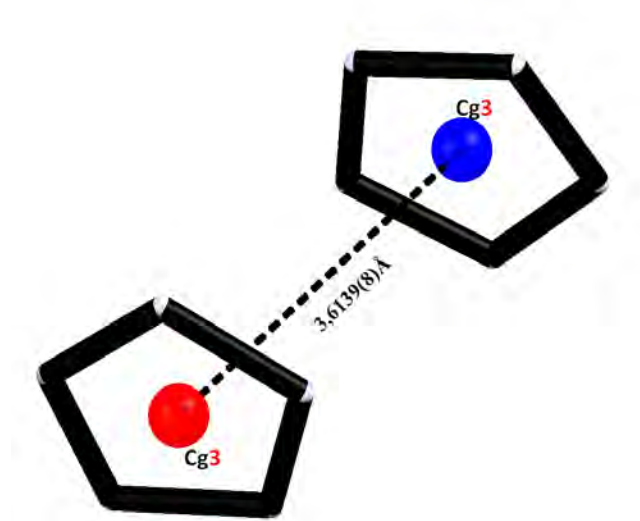


Schéma 3 : Représentation de l'interaction π - π parallèle [9] des cycles tétrazole (Cg3 est le centre de gravité du cycle : C5 N3 N4 N5 N6)

Les figures 5a et 5b illustrent l'enchaînement de cette interaction à deux et à trois dimensions, où on constate que chaque entité isolée de $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ est connectée à une autre adjacente via ces interactions π - π , en renforçant ainsi l'enchaînement de couches bidimensionnelles. Deux distances de 7,216Å et 7,340Å sont observées entre chaque deux centres métalliques $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{Cu}^{2+}$ proches et séparés par ces interactions π - π . (ces valeurs représentent les distances entre les nœuds (Sc) voisins qu'on verra plus tard dans la partie topologie).

Des interactions de même type entre les cycles pyrazine représentée par le centre de gravité Cg5, et entre le groupement nitrile et le cycle pyrazine du complexe (Cg4), avec des distances de 3,7092(8)Å et 3,1910(16)Å respectivement (Figure 5)

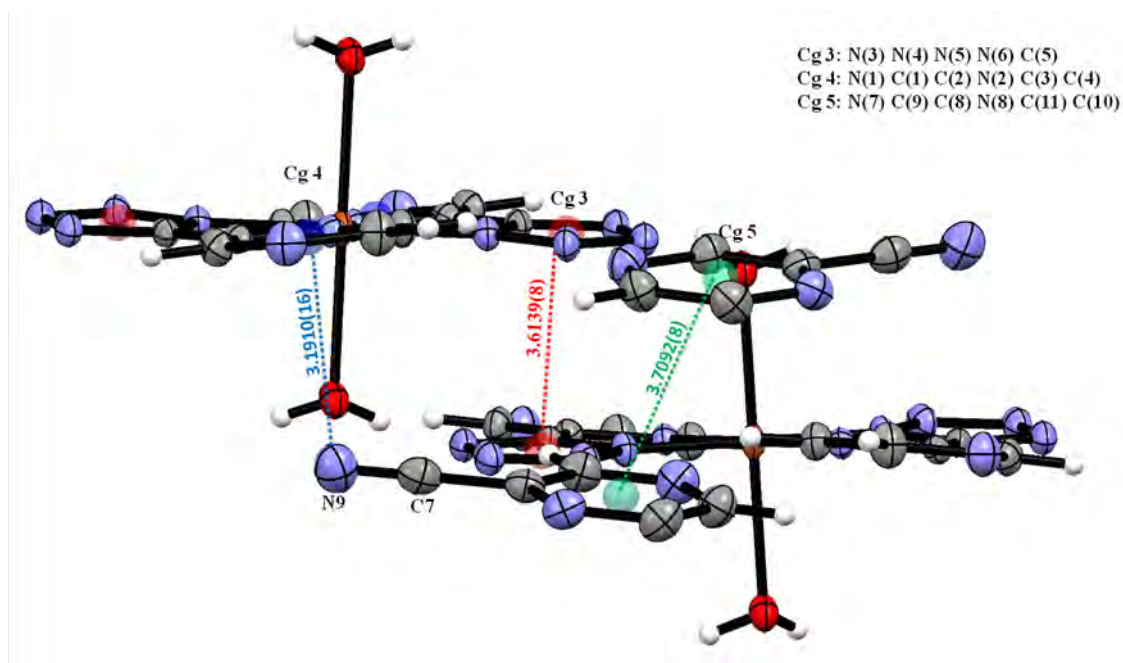


Figure 5 représentation des différents types d'interactions π - π Cg..Cg et C-X...Cg

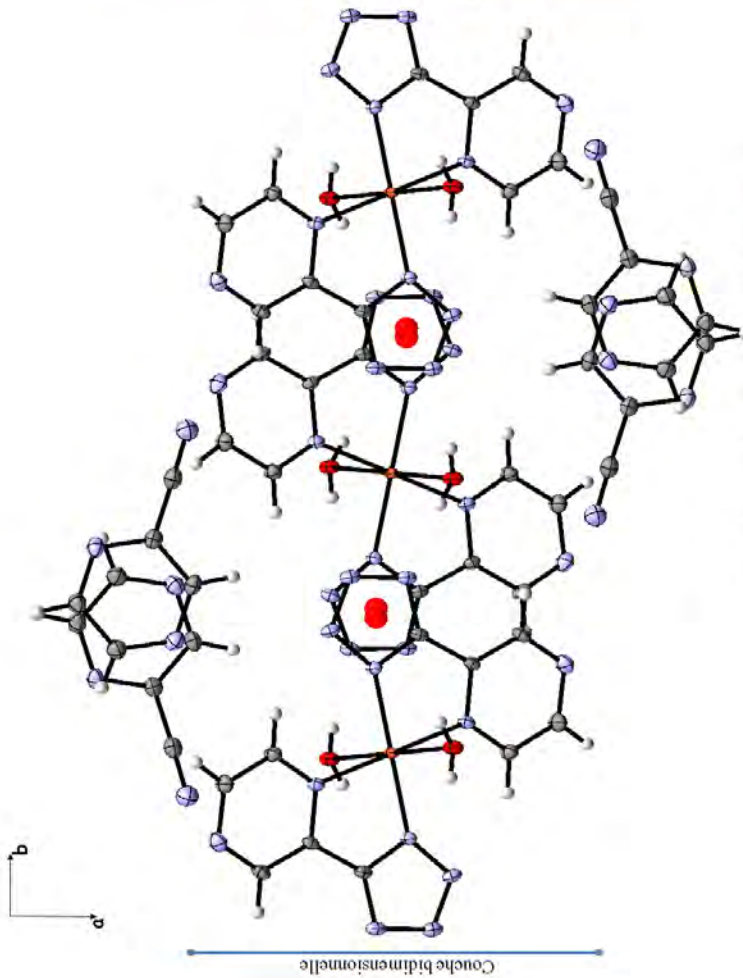


Figure 5a. Vue de la Couche bidimensionnelle selon l'axe c

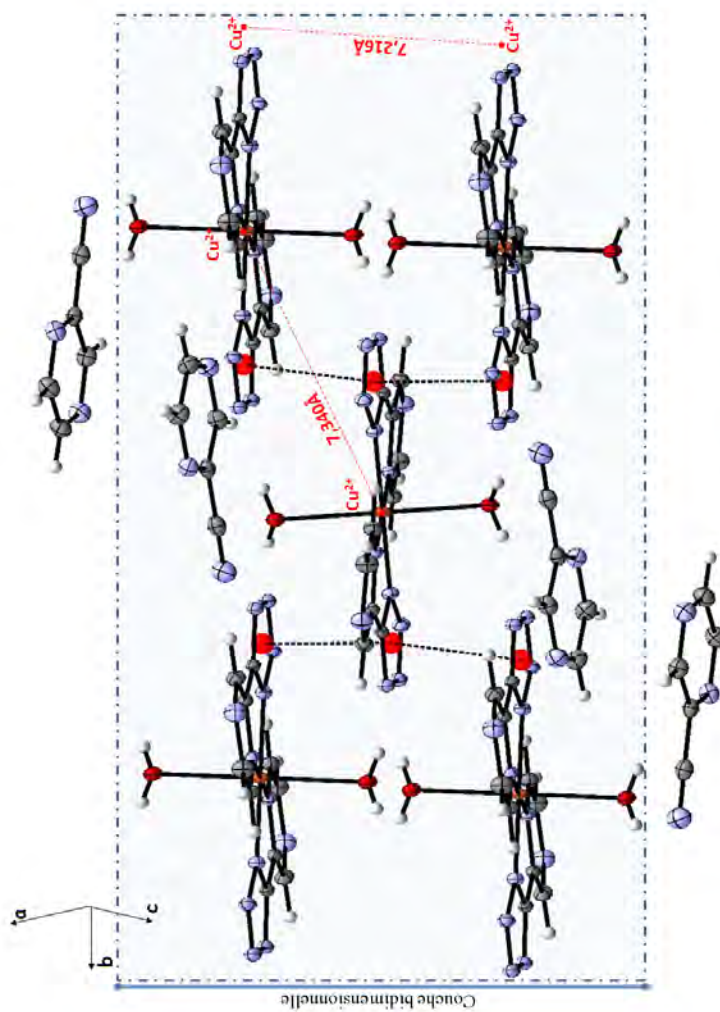


Figure 5b. Enchainement de la Couche bidimensionnelle selon l'axe c

III.6. Enchaînement tridimensionnel et topologie

Les distances calculées dans la partie précédente (IV.5.2) entre les deux centre métalliques Cu^{+2} adjacents sont de grande importance du point de vue structurale et topologique, elles sont deux distances résultantes de la réduction de l'entité isolée $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

On détaillera dans ce qui suit la simplification de l'enchaînement tridimensionnel de notre structure, pour pouvoir étudier sa topologie et la comparer avec d'autres qui sont déjà répertoriés dans les deux banques de données topologiques (*TTD et TTO collections*) (Voir annexe étude topologique et classification du réseau).

Avant d'entamer la simplification et l'étude topologique du réseau cristallin de ce composé, et pour comprendre le principe de la méthode, des définitions avec quelques exemples d'illustration sont donner dans cette partie et seront utilisés dans tout le manuscrit.

III.6.1. Etude topologique et classification des réseaux

Les bases de données de cristallographie (CSD, Inorganic Crystal Structure Database, Pearson's Crystal Data, CrystMet, Protein Data Bank) ont accumulées depuis leurs créations une grande quantité d'informations, cependant pour classifier et établir les relations entre les structures cristallines en plus des données cristallographiques, il est essentiel aujourd'hui d'étudier la topologie et classifier les réseaux cristallins tout en créant une base de donnée correspondante.

a- Principaux paramètres topologiques de structures cristallines et leur analyse :

a-1 Définitions

Pour donner une définition exacte du mot topologie du point de vue chimique, le chimiste doit tenir en compte la signification mathématique du terme, et l'applique par la suite à une structure chimique, pour obtenir les deux principales définitions suivantes :

- 1- La topologie est un ensemble de liaisons chimiques ou d'autres liens entre les groupes structuraux (atomes, des molécules, des résidus).
- 2- Cependant, tout paramètre qui caractérise les propriétés de cet ensemble peut être considéré comme topologique [13].

a-2 Principaux paramètres topologiques de structures cristallines

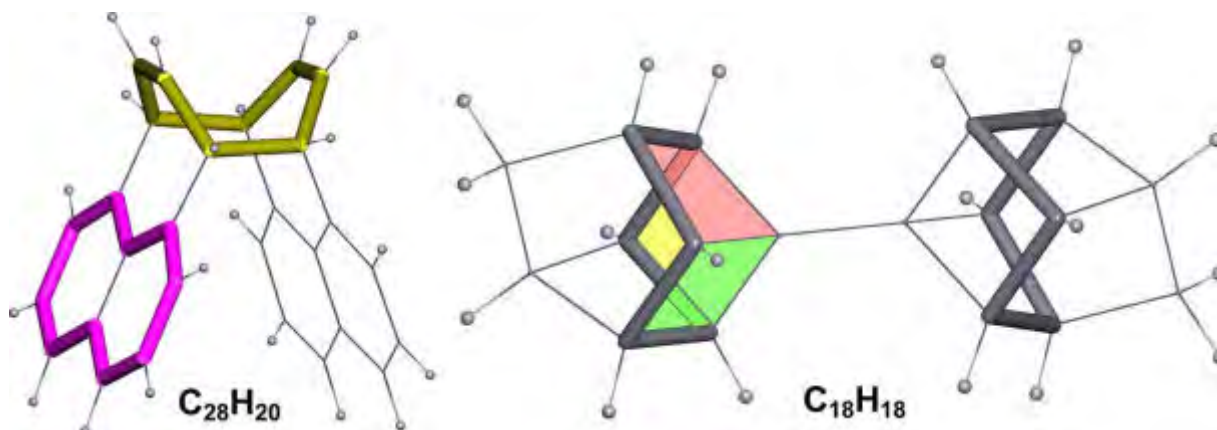
Toute structure chimique appartenant à un réseau périodique infini peut être décrite et analysée de manière très différente selon ces groupes structuraux (atomes, molécules, résidus) et le type de ces liaisons. La description topologique de chaque réseau emploie le mot graphe chimique, qui est utilisé et attribué à la structure par la suite, ce graphe tient en compte deux termes ; nœud et arrête, qui correspondent aux groupes structuraux et aux interactions qui les lient entre eux respectivement [13,14].

a-3 Les éléments du réseau.

Pour caractériser la topologie globale du réseau, on identifie les éléments « finis » suivants :

- Un cycle (Cycle): est un ensemble de liaisons qui forment un chemin clos, et qui ne contient pas d'intersection.
- Un anneau (Ring): est un cycle qui n'est pas une somme de deux cycles plus petits.
- Un anneau fort (Strong ring) : est le plus souvent exploité et le plus important parmi les anneaux, et par définition c'est l'anneau qui n'est pas une somme de n petits cycles [13] cet anneau est appelé « cycle primitif », à partir duquel tous les cycles plus grands peuvent être construits par sommation.

Prenons les deux exemples de la figure suivante :



A gauche : couleur rose : cycle à 10 (10-Cycle), en jaune : cycle primitif à 8 (strong 8-Ring)

A droite : couleur gris : cycle faible à 6 (weak 6-Ring), ne contient pas d'intersection et qui est la somme de trois petits cycles à 4.

Indices du réseau

- La topologie de chaque réseau est basée sur ses les éléments finis détaillés précédemment.
- Les paramètres quantitatifs de la topologie d'un réseau donné, sont les indices du réseau (Net indices) ; qui ne sont que les séquences ordonnées de la taille des petits cycles et anneaux, il génèrent deux type de nomenclature de topologie:
 - les symboles de point (point symbols) correspondent aux petits cycles.
 - les symboles de vertex (vertex symbols) correspondent aux petits anneaux.

L'écriture du symbole de point ou de vertex est unique pour chaque réseau. Par exemple :

Le composé AuNb_3 a un réseau binodale 12,14-coordonnée, et les nœuds de ce réseau sont : l'atome Nb et Au qui ont comme symbole de point dans ce réseau : $(3^{36}4^{42}5^{13})$ et $(3^{30}4^{30}5^6)$, respectivement.

Chaque réseau a un nom unique, et la seule nomenclature qui existe actuellement est celle proposée par O'Keeffe, M. et ces collaborateurs [15].

b- Représentation topologique

L'approche la plus générale à la description du réseau d'une structure cristalline est de considérer tous les atomes et tous les liens (liaisons, interactions) entre eux.

Les atomes ou les molécules seront réduits aux nœuds, et la liaisons entre eux(les) seront représentée par des arrêtes.

c- Classification des topologies des réseaux cristallins

Les indices du réseau caractérisant les topologies de réseaux qui lui correspond sont stockés dans la collection (base de donnée topologique, appelée ; TTD). Actuellement, cette base de donnée contient près de 80 000 topologies qui devient très importante pour tout chimiste cristallographe qui s'intéresse à la topologie des réseaux cristallins, y compris ceux provenant d'autres bases de données topologique RCSR et la banque EPINET.

Cette banque de donnée TTD est continuellement mise à jour avec de nouvelles topologies obtenues à partir des banque de données de cristallographie CSD, ICSD, et Pearson's Crystal Data), ces données regroupe les données cristallographique de la structure, la topologie, la classification ainsi que les auteurs auxquels appartient la structure.

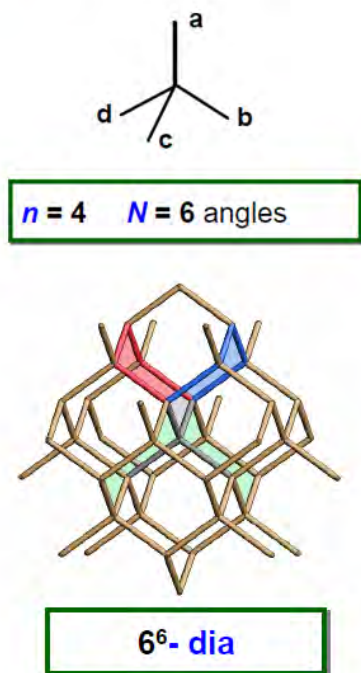
d- Exemples d'illustration

Pour définir une topologie donnée ; une notation du graphes est envisagée, elle est appelée le symbole de point, cette notation tient en compte le volume d'un chemin fermé (cycle) et le nombre de ces cycles dans le réseau.

d-1 Le symbole de point (PS) où symbole de Schläfli: $A^a B^b C^c \dots$

- Chaque nœud **N-coordiné** ($n-C$) correspond à $N(N-1)/2$ angles
- Pour chaque symbole de point (PS) donné $A^a B^b C^c$, les indices A, B, C.. correspondent à la taille du cycle primitif (nombre de nœuds qui constituent le cycle). Et les exposants a, b, c représentent le nombre de ces cycles, cela donne le nombre totale des cycles qui ne doit pas excédé (N) ($a+b+c= N$) (Schéma 1).

(a): Diamond (4-c)



(b): Réseau cubique primitif

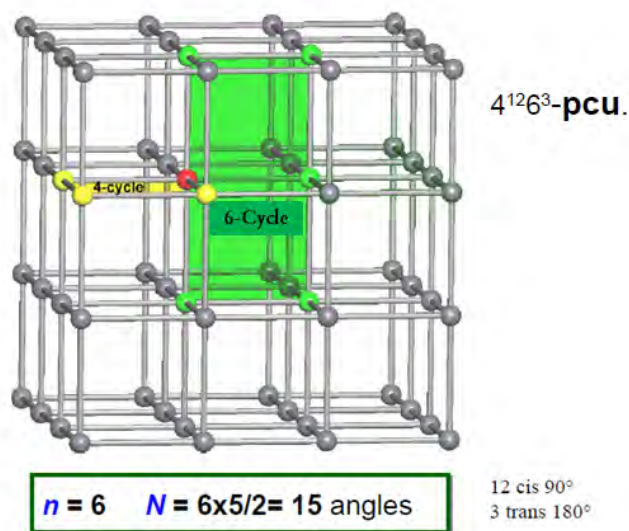


Schéma 1 (a) : illustration du symbole de point 6^6 du diamant (à chaque nœud (angle) on trouve six petits cycles à 6 nœuds), **(b)** : illustration du symbole de point $4^{12}6^3$ d'un réseau primitif pcu^[31] (on trouve deux angles 90° et 180° ; 12 petits cycles à 4 nœuds, 3 petits cycles à six nœuds pour les deux angles respectivement)

d-2- Le symbole de vertex (VS): $A_a B_b C_c \dots$

Une autre notation est envisagée pour les réseaux cristallins pour faire la différence entre des cycles contenant le même nombre de nœud mais avec différents angles dans certains cas, elle est appelée le symbole de vertex (VS) cette notation est illustrée dans le schéma 2

Pour le symbole de vertex, les mêmes règles nomenclature que celles du symbole de point, sauf que les nombre a,b,c... deviennent des indices et les cycles seront remplacés par des anneaux (Rings)

Le schéma ci-dessous représente une autre notation appelée le symbole de point étendu (EPS)

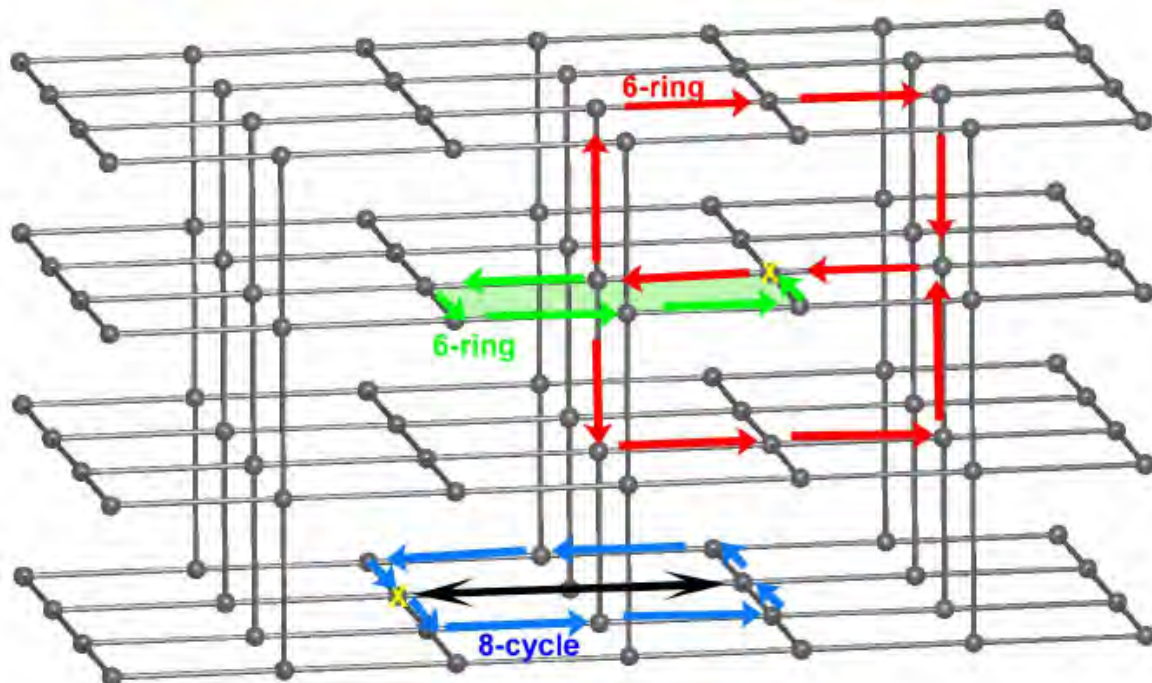


Schéma 2 illustration du symbole de point 6⁵8 de la structure CdSO₄ du réseau cds^[3];
(rouge) : (deux anneaux à six nœuds avec un angle de 90°), **(vert)** : (anneau à six nœuds avec un angle de 90°), **(bleu)** : (cycle à huit nœuds avec un angle de 180°)

III.6.2. Etude topologique et classification du réseau du composé [Cu(pyztz)₂(H₂O)₄].(Cpy)

Après ce qui a été introduit dans les parties précédentes de ce chapitre, il est évident que le composé étudié ; [Cu(pyztz)₂(H₂O)₄].(Cpy) présente une structure en couche bidimensionnelle (2D).

Ceci a été observé après l'analyse de la dimensionnalité de la structure, où on a remarqué qu'elle est principalement due aux deux liaisons hydrogène fortes observées avec la molécule d'eau coordonnée au métal et liant les deux atomes N5 et N6 des cycles tétrazoles. Cette importante observation, nous conduit à simplifier la structure de la manière suivante : La

molécule $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ sera réduite à un nœud 4-coordiné qui sera appelé dans cette partie : « *Sc* », et le résidu (réactif) (*Cpy*) au nœud isolé « *Ti* » (Figure 6).

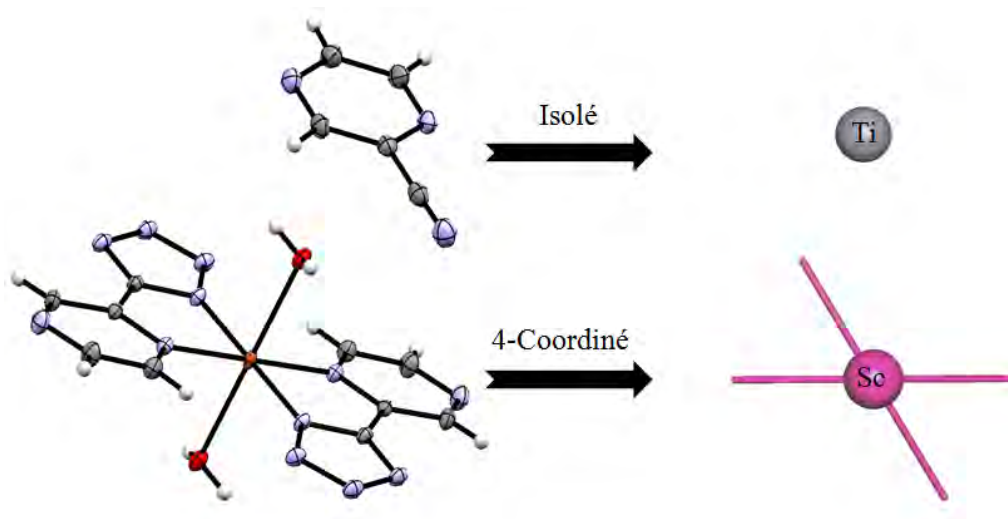


Figure 6 Réduction du complexe $[\text{Cu}(\text{pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ et du résidu (*Cpy*)

Après avoir contracté le complexe et le résidu à deux nœuds connectés et isolés, l'enchaînement de ces derniers forme des plans de losange parallèles au plan (bc), l'allure de ces plans est représentée dans la figure ci-dessous ;

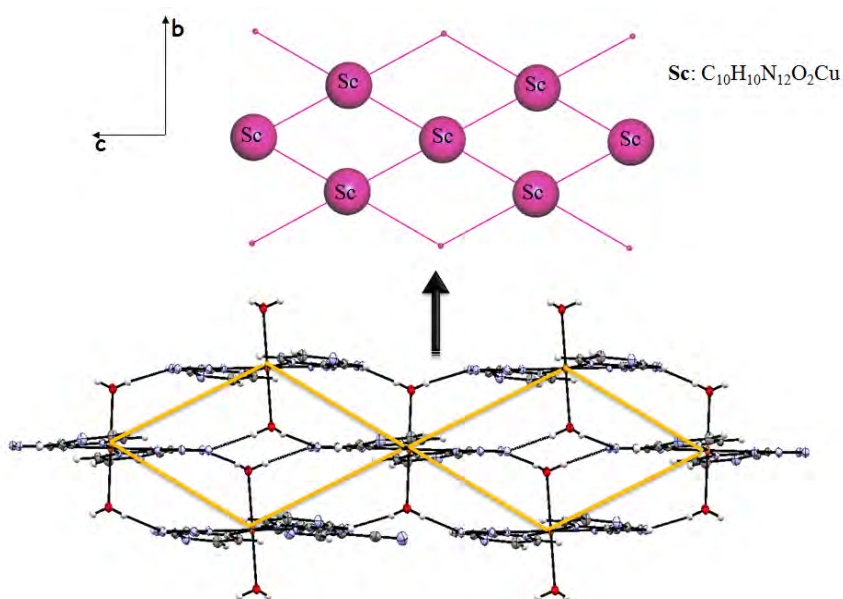


Figure 7 Vue selon l'axe a de la simplification du réseau (Plans de losanges)

La liaison hydrogène C1-H1...N9 qui lie les deux entités « *Sc* » et « *Ti* » étant une liaison faible et les deux nœuds *Ti* et *Sc* sont trop éloigné ($d(\text{Ti}\dots\text{Sc}) = 8,543\text{Å}$), la connexion entre ces deux nœuds ne sera donc pas prise en compte. Le nœud *Ti* sera considéré ainsi, comme un nœud isolé et la simplification du réseau conduit, donc à un réseau bidimensionnel de plans tétraonaux, où chaque nœud *Sc* est connecté à quatre autre nœuds *Sc*, il est noté 4-C, et le réseau est donc uni-nodal, et chaque nœud isolé s'insère entre deux réseau de plans tétraonaux.

« Le type de topologie dans ce cas est sql le symbole de point (Schläfli) pour ce réseau est $4^4 6^2$ ». (Figure 8).

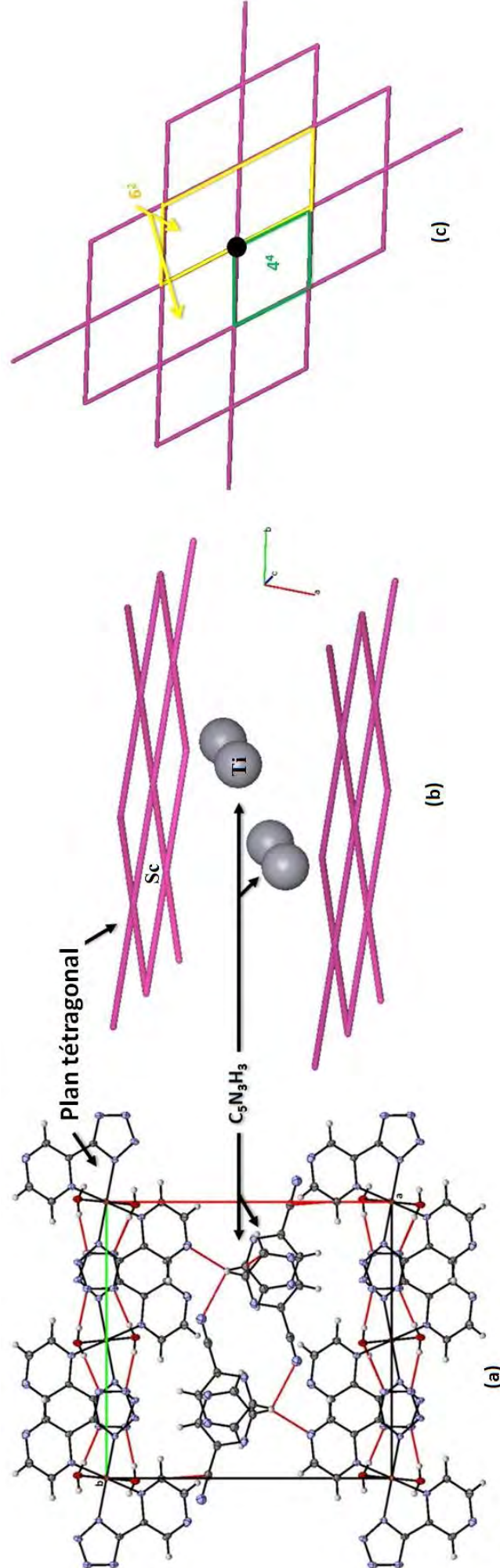


Figure 8 (a) Vue de l'enchaînement de liaison hydrogène de la structure $[Cu(pyztz)_2(H_2O)_4] \cdot (Cpy)$ (représentée par un trait rouge). (b) simplification et topologie de la structure (c) Point symbole de Schläfli

Conclusion

Le composé étudié dans ce chapitre : $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3)$, a été obtenu *insitu* par une réaction hydrothermale d'un précurseur organique qui est le 2-cyanopyrazine sur le chlorure de cuivre. c'est un mélange dans une stœchiométrie (1/2) du complexe : **Diaqua-bis(5-(2-pyrazin-2 yl)tetrazolato)cuivre(II)** et du 2-cyanopyrazine.

L'atome Cu(II) est situé sur un centre d'inversion et possède la géométrie d'un octaèdre déformé [4+2], avec une sphère de coordination formée par quatre atomes d'azote de deux ligands tetrazolate chélates bidentés. Les distances les plus courtes dans cette géométrie sont générées par le ligand 5- (pyrazine-2-yl), tandis que les deux ligands aqua qui complètent la coordination possèdent les plus longues distances.

La structure du complexes est maintenue par des liaisons hydrogène de type O-H...N renforcée par des interactions π - π , avec une distance centroïde-centroïde de 3,6139 (8)Å. Elle est formée par une succession de couches parallèles à (100) qui s'alternent avec des molécules de pyrazine-2-carbonitrile, et l'ensemble est maintenu par des liaisons hydrogène C-H...N et des interactions π - π .

Le réseau tridimensionnel de cette structure est 4-Coordiné avec un type de topologie du réseau sql où le point symbole de Schläfli pour ce réseau est $4^4 6^2$.

Références

- 1- (a) Xi-Sen Wang, Yun-Zhi Tang, Xue-Feng Huang, Zhi-Rong Qu, Chi-Ming Che, Philip Wai Hong Chan, et Ren-Gen Xiong, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5278–5285, (b) K. Karaghiosoff, Th. M. Klapötke, and C.M. Sabaté, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009), 238–250, (c) Th. M.Klapötke, M.Stein, and J. Stierstorfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634, (2008), 1711-1723
- 2- (a) Wen-Ting Liu, Jin-Yan Li, Zhao-Ping Ni, Xin Bao, Yong-Cong Ou, Ji-Dong Leng, Jun-Liang Liu, et Ming-Liang Tong, *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 1482–1488, (b) A. Rodríguez-Diéguez, M. E. López-Viseras, J. E. Perea-Buceta, A. J. Mota, E. Colacio *Inorg. Chim. Acta*, (2012), 385, 73–80, (c) Wayne Ouellette, Kari Darling, Andrey Prosvirin, Kelly Whitenack, Kim R. Dunbar et Jon Zubieta, *Dalton Trans.*, 2011,40, 12288–12300. (d) Ying Tao, Jian-Rong Li, Ze Chang, and Xian-He Bu, *Cryst.Growth Des.* (2010), 10, 564, (e) Di-Chang Zhong, Miao Meng, Ji-Hua Deng, Xu-Zhong Luo, Yong-Rong Xie , *Inorg. Chem.Comm.* 14 (2011) 1952–1956, (f) Ming-XingLi, Hui Wang, Sheng-Wen Liang, Min Shao, Xiang He, Zhao-Xi Wang, et Shou-Rong Zhu, *Cryst. Grow. & Des.*,Vol.9, No.11, 2009.
- 3- Xi-Sen Wang, Yun-Zhi Tang, Xue-Feng Huang, Zhi-Rong Qu, Chi-Ming Che, Philip Wai Hong Chan, et Ren-Gen Xiong, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5278–5285, Ying Tao, Jian-Rong Li, Ze Chang, and Xian-He Bu, *Cryst.Growth Des.* (2010), 10, 564:
- 4- A. Rodríguez-Diéguez, M. E. López-Viseras, J. E. Perea-Buceta, A. J. Mota, E. Colacio *Inorg. Chim. Acta*, (2012), 385, 73–80
- 5-M.A.M.Abu-Youssef, F.A.Mautner, A.A.Massoud, L.Ohrstrom, *Polyhedron* (2007), 26, 1531
- 6-Ju-Tao Liu, Sheng-Di Fan, S.W.Ng, *Acta Cryst.,Sect.E:* (2007), 63, m1651
- 7-Hong Zhao, Zhi-Rong Qu, Heng-Yun Ye and Ren-Gen Xiong, *Chem. Soc. Rev.*, 2008,37, 84–100,
- 8- (a) A.Hammerl, G.Holl, M.Kaiser, Th.M.Klapotke, H.Piotrowski, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 629, (2003), 2117-2121, (b) A.Hammerl, G.Holl, Th.M.Klapotke, P.Mayer, H.Nothe, H.Piotrowski, M.Warchhold, *Eur.J.Inorg.Chem.* 4, (2002), 834-845. (c) R.Damavarapu, Th.M.Klapotke, J.Stierstorfer, K.R.Tarantik, *Propellants,Explos.,Pyrotech.* 35, (2010), 395-406, (d) X.-Bo Zhang, Y.-H.Ren, W. Li, F.-Q. Zhao, J.-H. Yi, B.-Z. Wang, J.-R. Song, *J.Coord.Chem.* 66, (2013), 2051-2064.
- 9- X.-S. Wang, Y.-Z. Tang, X.-F. Huang, Z.-R. Qu, C.-M. Che, P. W. H. Chan and R.-G. Xiong, *Inorg. Chem.*, 44, (2005), 5278-5285.
- 10- (a)K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (1978), 2nd ed., Wiley, New York.,(b) Sadtler *Handbook of Infrared Spectra*, edition (August 1978).
- 11- (a) Q.Hu, X. Wu, B. Zhou, F. Meng and J. Pan, *Designed Monomers and Polymers*, 17, (2014) 445-452, (b) F. A. Mautner, C. Gspan, K. Gatterer, M. A.S. Goher, M. A.M. Abu-Youssef, *Polyhedron* 23, (2004) 1217–1224.
- 12- T. Qin, J. Gong, J.Ma, X. Wang, Y. Wang, Y. Xu, X. Shen and D. Zhu, *Chem. Commun.*,50,(2014), 15886-15889
- 13-Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M. J. *Solid State Chem.* 2005, 178, 2480.
- 14-Blatov, V. A.; Proserpio, D. M.; O’Keeffe, M. *CrystEngComm*, 2010, 12, 44.
- 15-O’Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 1782.

ANNEXE 1

Nom du composé : **Di-aqua-bis-[5-(2-pyrazin-2-yl)tetra-zolato] copper(II)-pyrazine-2-carbo-nitrile (1/2)**

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques () et équivalentes (Å²)*

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cu1	0.0000	0.0000	0.0000	0.01027 (6)
O1	0.89916 (7)	-0.01043 (7)	1.21907 (13)	0.01521 (17)
H1W	0.9008 (14)	0.0452 (12)	1.271 (3)	0.022 (4)*
H2W	0.9197 (14)	-0.0577 (11)	1.294 (2)	0.028 (5)*
N1	0.71720 (8)	-0.15880 (9)	0.54002 (16)	0.0195 (2)
N2	0.87742 (8)	-0.05530 (7)	0.79219 (14)	0.01180 (18)
N3	0.97170 (8)	0.15216 (7)	0.96694 (14)	0.01155 (18)
N4	0.90083 (8)	0.21867 (8)	0.86795 (14)	0.01393 (19)
N5	0.93288 (8)	0.31435 (8)	0.91544 (15)	0.01499 (19)
N6	1.02487 (8)	0.31291 (8)	1.04561 (15)	0.01458 (19)
N7	0.64661 (9)	0.29939 (9)	0.97445 (17)	0.0217 (2)
N8	0.51739 (8)	0.13314 (9)	0.80887 (16)	0.0188 (2)
N9	0.66710 (10)	-0.07623 (10)	0.97158 (19)	0.0269 (3)
C1	0.78740 (9)	-0.21147 (9)	0.67013 (17)	0.0155 (2)
H1	0.7816	-0.2853	0.6786	0.019*
C2	0.86881 (9)	-0.16041 (8)	0.79360 (16)	0.0115 (2)
C3	0.80715 (10)	-0.00197 (9)	0.66417 (17)	0.0148 (2)
H3	0.8108	0.0722	0.6597	0.018*
C4	0.72809 (10)	-0.05505 (10)	0.53648 (18)	0.0186 (2)
H4	0.6802	-0.0157	0.4434	0.022*
C5	1.04598 (9)	0.21169 (8)	1.07398 (16)	0.0116 (2)
C7	0.64409 (10)	0.01012 (10)	0.9505 (2)	0.0195 (2)
C8	0.61209 (9)	0.11813 (10)	0.91986 (17)	0.0165 (2)
C9	0.67664 (10)	0.19991 (10)	1.00151 (18)	0.0191 (2)
H9	0.7432	0.1845	1.0778	0.023*
C10	0.55197 (10)	0.31480 (11)	0.86613 (19)	0.0214 (3)
H10	0.5274	0.3845	0.8444	0.026*
C11	0.48782 (10)	0.23276 (11)	0.78358 (19)	0.0210 (2)
H11	0.4213	0.2483	0.7073	0.025*

Paramètres d'agitation thermique des atomes (Å^2)

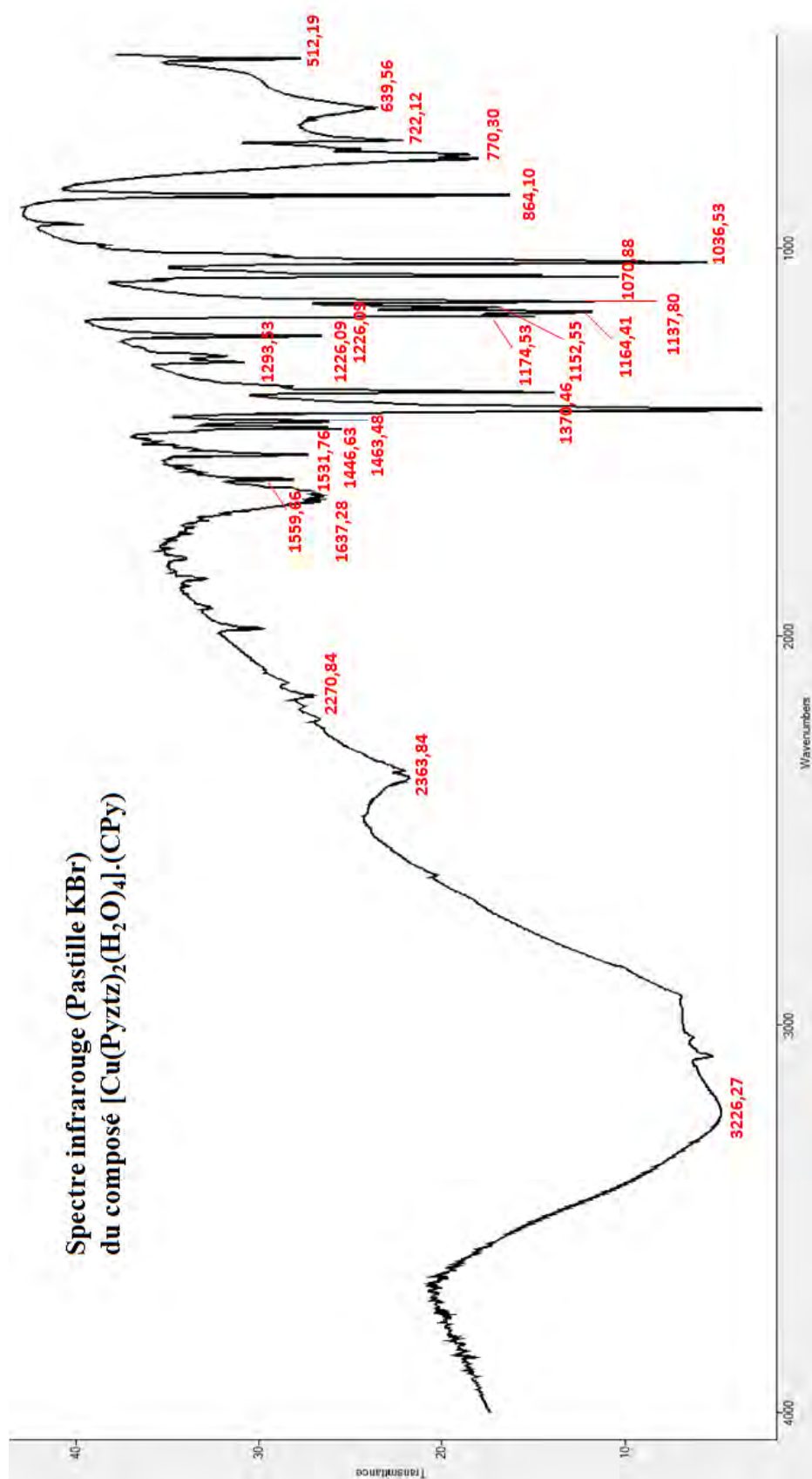
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01191 (10)	0.00595 (9)	0.01099 (10)	-0.00037 (6)	-0.00058 (7)	-0.00041 (6)
O1	0.0205 (4)	0.0105 (4)	0.0139 (4)	-0.0007 (3)	0.0032 (3)	-0.0003 (3)
N1	0.0178 (5)	0.0192 (5)	0.0187 (5)	-0.0033 (4)	0.0000 (4)	-0.0030 (4)
N2	0.0139 (4)	0.0097 (4)	0.0116 (4)	-0.0010 (3)	0.0028 (3)	-0.0009 (3)
N3	0.0138 (4)	0.0090 (4)	0.0110 (4)	0.0004 (3)	0.0016 (3)	0.0002 (3)
N4	0.0170 (5)	0.0104 (4)	0.0142 (4)	0.0030 (3)	0.0035 (4)	0.0020 (3)
N5	0.0197 (5)	0.0104 (4)	0.0155 (5)	0.0016 (4)	0.0057 (4)	0.0009 (3)
N6	0.0202 (5)	0.0089 (4)	0.0158 (4)	-0.0004 (4)	0.0068 (4)	-0.0004 (3)
N7	0.0188 (5)	0.0222 (5)	0.0225 (5)	-0.0026 (4)	0.0024 (4)	-0.0030 (4)
N8	0.0151 (5)	0.0225 (5)	0.0176 (5)	-0.0017 (4)	0.0020 (4)	-0.0032 (4)
N9	0.0231 (6)	0.0247 (6)	0.0316 (6)	-0.0003 (5)	0.0044 (5)	0.0031 (5)
C1	0.0168 (5)	0.0135 (5)	0.0154 (5)	-0.0044 (4)	0.0026 (4)	-0.0028 (4)
C2	0.0141 (5)	0.0103 (5)	0.0107 (5)	-0.0020 (4)	0.0042 (4)	-0.0015 (4)
C3	0.0159 (5)	0.0133 (5)	0.0139 (5)	0.0002 (4)	0.0014 (4)	0.0005 (4)
C4	0.0171 (6)	0.0186 (6)	0.0164 (6)	-0.0002 (4)	-0.0023 (4)	-0.0004 (4)
C5	0.0155 (5)	0.0087 (5)	0.0117 (5)	-0.0013 (4)	0.0051 (4)	-0.0004 (4)
C7	0.0153 (6)	0.0248 (6)	0.0178 (6)	-0.0019 (4)	0.0032 (4)	0.0007 (5)
C8	0.0154 (5)	0.0199 (6)	0.0141 (5)	-0.0015 (4)	0.0038 (4)	-0.0002 (4)
C9	0.0144 (5)	0.0228 (6)	0.0184 (6)	-0.0025 (4)	0.0012 (4)	-0.0009 (5)
C10	0.0196 (6)	0.0209 (6)	0.0225 (6)	0.0011 (5)	0.0033 (5)	-0.0019 (5)
C11	0.0153 (6)	0.0246 (6)	0.0207 (6)	0.0010 (5)	0.0005 (5)	-0.0030 (5)

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

Cu1-N3	1.9853 (9)	N7-C10	1.3365 (17)
Cu1-N3 ⁱ	1.9853 (9)	N8-C11	1.3338 (17)
Cu1-N2	2.0583 (10)	N8-C8	1.3431 (16)
Cu1-N2 ⁱ	2.0583 (10)	N9-C7	1.1467 (17)
Cu1-O1	2.3477 (9)	C1-C2	1.3915 (15)
Cu1-O1 ⁱ	2.3477 (9)	C1-H1	0.9500
O1-H1W	0.801 (17)	C2-C5 ⁱ	1.4538 (16)
O1-H2W	0.810 (13)	C3-C4	1.3978 (17)
N1-C4	1.3355 (16)	C3-H3	0.9500
N1-C1	1.3355 (16)	C4-H4	0.9500
N2-C3	1.3325 (15)	C5-C2 ⁱ	1.4538 (16)
N2-C2	1.3491 (14)	C7-C8	1.4475 (18)
N3-C5	1.3390 (15)	C8-C9	1.3940 (17)
N3-N4	1.3441 (13)	C9-H9	0.9500
N4-N5	1.3139 (14)	C10-C11	1.3955 (19)
N5-N6	1.3567 (15)	C10-H10	0.9500
N6-C5	1.3299 (14)	C11-H11	0.9500
N7-C9	1.3346 (18)		
N3-Cu1-N3 ⁱ	180.0	C11-N8-C8	115.26 (11)
N3-Cu1-N2 ⁱ	81.16 (4)	N1-C1-C2	121.32 (11)
N3 ⁱ -Cu1-N2 ⁱ	98.84 (4)	N1-C1-H1	119.3
N3-Cu1-N2	98.84 (4)	C2-C1-H1	119.3
N3 ⁱ -Cu1-N2	81.16 (4)	N2-C2-C1	121.24 (11)
N2 ⁱ -Cu1-N2	180.0	N2-C2-C5 ⁱ	113.46 (10)
N3-Cu1-O1	90.45 (4)	C1-C2-C5 ⁱ	125.21 (10)
N3 ⁱ -Cu1-O1	89.55 (4)	N2-C3-C4	120.04 (11)
N2 ⁱ -Cu1-O1	91.85 (4)	N2-C3-H3	120.0
N2-Cu1-O1	88.15 (4)	C4-C3-H3	120.0
N3-Cu1-O1 ⁱ	89.55 (4)	N1-C4-C3	122.66 (11)
N3 ⁱ -Cu1-O1 ⁱ	90.45 (4)	N1-C4-H4	118.7
N2 ⁱ -Cu1-O1 ⁱ	88.15 (4)	C3-C4-H4	118.7
N2-Cu1-O1 ⁱ	91.85 (4)	N6-C5-N3	111.32 (10)
O1-Cu1-O1 ⁱ	180.0	N6-C5-C2 ⁱ	130.06 (10)
Cu1-O1-H1W	108.3 (13)	N3-C5-C2 ⁱ	118.51 (10)
Cu1-O1-H2W	109.2 (13)	N9-C7-C8	178.22 (15)
H1W-O1-H2W	112.8 (17)	N8-C8-C9	123.16 (12)
C4-N1-C1	116.84 (11)	N8-C8-C7	115.56 (11)

C3-N2-C2	117.82 (10)	C9-C8-C7	121.28 (11)
C3-N2-Cu1	129.08 (8)	N7-C9-C8	121.16 (12)
C2-N2-Cu1	113.08 (8)	N7-C9-H9	119.4
C5-N3-N4	106.12 (9)	C8-C9-H9	119.4
C5-N3-Cu1	113.18 (8)	N7-C10-C11	122.70 (13)
N4-N3-Cu1	140.70 (8)	N7-C10-H10	118.6
N5-N4-N3	107.83 (10)	C11-C10-H10	118.6
N4-N5-N6	110.64 (9)	N8-C11-C10	121.74 (12)
C5-N6-N5	104.10 (9)	N8-C11-H11	119.1
C9-N7-C10	115.97 (12)	C10-C11-H11	119.1
N3-Cu1-N2-C3	5.57 (11)	C3-N2-C2-C5 ⁱ	174.67 (10)
N3 ⁱ -Cu1-N2-C3	-174.43 (11)	Cu1-N2-C2-C5 ⁱ	-6.64 (12)
O1-Cu1-N2-C3	95.74 (11)	N1-C1-C2-N2	2.97 (18)
O1 ⁱ -Cu1-N2-C3	-84.25 (11)	N1-C1-C2-C5 ⁱ	-173.49 (11)
N3-Cu1-N2-C2	-172.94 (8)	C2-N2-C3-C4	-0.28 (17)
N3 ⁱ -Cu1-N2-C2	7.06 (8)	Cu1-N2-C3-C4	-178.73 (9)
O1-Cu1-N2-C2	-82.77 (8)	C1-N1-C4-C3	-1.44 (19)
O1 ⁱ -Cu1-N2-C2	97.24 (8)	N2-C3-C4-N1	2.2 (2)
N2 ⁱ -Cu1-N3-C5	6.01 (8)	N5-N6-C5-N3	0.31 (13)
N2-Cu1-N3-C5	-173.99 (8)	N5-N6-C5-C2 ⁱ	-175.83 (11)
O1-Cu1-N3-C5	97.81 (8)	N4-N3-C5-N6	-0.29 (13)
O1 ⁱ -Cu1-N3-C5	-82.19 (8)	Cu1-N3-C5-N6	179.06 (7)
N2 ⁱ -Cu1-N3-N4	-174.98 (13)	N4-N3-C5-C2 ⁱ	176.35 (10)
N2-Cu1-N3-N4	5.01 (13)	Cu1-N3-C5-C2 ⁱ	-4.31 (13)
O1-Cu1-N3-N4	-83.19 (12)	C11-N8-C8-C9	-1.01 (18)
O1 ⁱ -Cu1-N3-N4	96.82 (12)	C11-N8-C8-C7	179.02 (12)
C5-N3-N4-N5	0.14 (12)	C10-N7-C9-C8	0.21 (19)
Cu1-N3-N4-N5	-178.91 (9)	N8-C8-C9-N7	0.7 (2)
N3-N4-N5-N6	0.05 (13)	C7-C8-C9-N7	-179.38 (12)
N4-N5-N6-C5	-0.22 (13)	C9-N7-C10-C11	-0.7 (2)
C4-N1-C1-C2	-1.06 (18)	C8-N8-C11-C10	0.56 (19)
C3-N2-C2-C1	-2.18 (17)	N7-C10-C11-N8	0.3 (2)
Cu1-N2-C2-C1	176.51 (9)		

ANNEXE 2 Spectres



CHAPITRE II-2

Synthèse et caractérisation des composés à base du
ligand : **Bis(η^2 (tetrazolato)pyrazine-N₂,N₃)
tetraaquastrontium dihydrate**

I. Introduction

Dans cette partie du chapitre on détaillera la synthèse et la structure tridimensionnelle du composé bis(η^2 (tetrazolato) pyrazine –N₂,N₃) tetraaquastrontium dihydrate ainsi que son comportement thermique qui nous aidera à simplifier son réseau cristallin et établir sa nouvelle topologie. Ce complexe est le premier exemple synthétisé à base du ligand pyrazine tetrazolato et du strontium. On note aussi que seulement 35 composés à base de tétrazole et des métaux alcalino-terreux on été synthétisés et répertoriés (Cambridge CCDC Conquest V5.36(dernière mise à jour: Mai 2015)).

La chimie de coordination des cations alcalino-terreux a reçu un fort élan dans le domaine de la chimie bioinorganique [1]. Dans les deux dernières décennies, la chimie de ces complexes a attiré l'intention de plusieurs chercheurs [2-5]. A cet égard, les composés à base de strontium (II) présentent une gamme très variée de stéréo-isomères avec des nombres de coordination qui varient de 6 à 9 [6-10]. Ceci a été démontré par Smith et ses collaborateurs, qui ont synthétisé et étudié la stéréochimie du complexe {[Sr(phen)₂(OH₂)₄] (ClO₄)₂.phen} (où phen = 1,10-phénanthroline), qui a une géométrie cubique déformée autour du centre Sr²⁺ [11]. Avec les avancées que connaît actuellement la chimie de coordination avec les alcalino-terreux, où on trouve de plus en plus des complexes à base de tétrazole [12-16] et aussi à base du ligand pyrazine-tetrazolato[30].

Le composé étudié dans cette partie a été donc synthétisé dans le but d'élaborer de nouveaux matériaux contenant ce ligand lié à un centre alcalino-terreux, du fait de la richesse qu'il présente du point de vue structurale et topologique dans le domaine de la chimie de coordination [17] et propriétés diélectriques et aussi des effets pyrotechniques qu'il peut avoir [18].

Jusqu'au jour où nous rédigeons cette thèse, aucun composé de coordination sous une forme cristalline n'a été synthétisé avec ce ligand *5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate* et contenant un ion alcalino-terreux. Après consultation de la CSD V.5.36 (mise à jour mai 2015) il s'est avéré que seulement sept complexes à base tétrazole et de strontium ont été répertoriés.

II. Définitions :

Le composé ; bis(η_2 (tetrazolato) pyrazine-N₂,N₃) tetraaquastrontium dihydrate appartient à une famille de composés appelée composés riches en azote (*Nitrogen rich compounds*). Ce sont des composés hautement énergétiques (à forte densité d'énergie), et non nocifs pour l'environnement, du fait que leur décomposition devrait idéalement produire que le diazote. Cette propriété a rendu ces matériaux prometteurs en industrie [19]. Le nom du complexe sera réduit dans ce chapitre à (Pyztz-Sr), il suit le mode de coordination I (schéma-1 chapitre II-1).

III. Préparation des échantillons et caractérisations préalables

Le composé Pyztz-Sr a été synthétisé au laboratoire CRM²-Nancy (France), par réaction de l'azoture de sodium et du cyanopyrazine en solution aqueuse en suivant toujours le protocole de synthèse décrit par Sharpless et ses collaborateurs. Les produits utilisés dans cette synthèse n'ont subi aucun traitement préalable.

III. 1. Synthèse in situ et cristallisation du composé [Sr(Pyztz)₂(H₂O)₄].2(H₂O)

Les monocristaux du composé Pyztz-Sr ont été obtenus, après évaporation lente d'une solution, contenant 0,266g (1mmol) du ligand pyrazine-2-cabonitrile et 0,105g (1mmol) d'azoture de sodium et 0,969g (1mmol) SrCl₂ 6H₂O, portés sous agitation jusqu'à homogénéité dans 10ml d'eau. Le mélange est introduit par la suite dans un autoclave chauffé dans des conditions hydrothermales à 180°C pendant 03jours, le contenu liquide incolore. Des cristaux de couleur jaune verdâtre sont obtenus après trois jours d'évaporation à l'air.

Le schéma du produit obtenu est représenté ci-après :

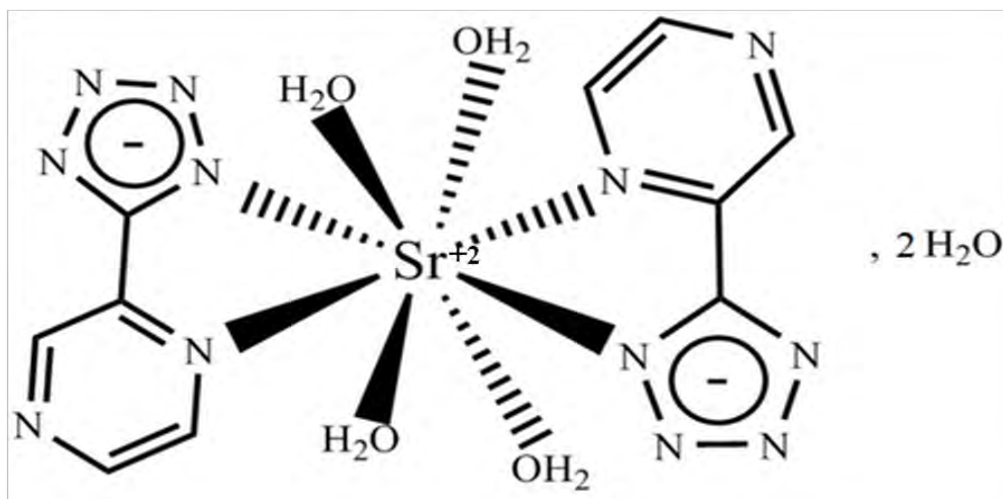


Schéma 1: Représentation du complexe obtenu montrant les équilibres de charge

III. 2. Résultats de l'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission

Les mesures en spectroscopie infrarouge de ce composé ont été réalisées à l'aide du spectromètre FT-IR PERKIN ELMER 1000 dans la gamme de fréquences de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} à $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Le spectre du composé a été mesuré en transmission et les fréquences ont été comparées à celles calculées sur des structures comportant soit le même ion central, le même ligand ou des ligands isolés [16(a-d), 32-36].

Après l'enregistrement et le traitement des données, le spectre du composé a révélé l'absence d'une bande dans la région du spectre entre 2200 et 2280 cm^{-1} , correspondant aux groupement cyano qui est souvent présent et caractéristique dans le spectre des composés nitrile. Il montre aussi une large bande à $3400 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée aux ligands aqua coordonnés au centre de strontium

Les bandes caractéristiques du composé ont été répertoriées dans le tableau suivant : (Pour plus de détails voir le spectre du composé dans annexes 2 spectres).

Tableau 1 Les bandes IR caractéristiques du composé Pytz-Sr

$\nu_{\text{calc}} / \text{cm}^{-1}$ ^[32-36]	$\nu_{\text{Mesuré}} / \text{cm}^{-1}$	Mode de vibration *
(IR)	Cyptz	
2600-3600	3325,04(s) 3239,61(s)	v(N-H) et v(O-H) _{eau} ^[32]
~3100	3028,22(s)	v(C-H) ^[34]
2350-3190	2923,41(m) 2852,95(m) 2360,60(m) 2340,34(m)	v(O-H...O) v(N-H...O) ^[35]
1630	1607,54(m)	v(C-N) _{rg} ^[32]
~1370, 1540	1576,71(m)	v(N-N) _{rg} ^[32]
~1366, 1358	1375,01(m)	+ ν_{asym} (Tetrazole) ^[36]
~1409, 1418	1406,72(m) 1279,89(w) 1214,72(w)	ν_{sym} (C-C) ^[36] Vibrations de pyrazine tetrazolate ^[36]
1182	1152,18(m)	ν_{asymm} (Tetrazole) ^[33]
1130	1134,56(m)	v(N-N) _{rg} ^[32]
1018	1031,51(m)	δ_{asymm} (Tetrazole) ^[33]
966	1069,38(w)	δ_{symm} (Tetrazole) ^a ^[33]
718	757,59(w)	γ (Tetrazole) ^a ^[33]
664	670,39(w)	γ (Tetrazole) ^b ^[33]

Pas de bande à : 2200-2280 cm^{-1} bande d'absorption pour un composé nitrile^[32-38]
2140 cm^{-1} asym vibrations d'élongation du groupement azoture^[32-38]

** : ν : Allongement ou *élongation*, δ : flexion ou bending dans le plan, γ , flexion ou bending en dehors du plan, ω : Blancement ou *rocking* dans le plan, rg: cycle, (s): forte, (w): faible, m:(modérée), a: en dehors du plan, b: en phase; asymm : asymétrique et symm : symétrique.

III. 3. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman

La mesure de spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge, de ce fait plusieurs bandes d'absorption ont été déjà observées dans le spectre infrarouge et qui confirment la présence du ligand pyrazine-tetrazolato. Il est important de noter que le spectre Raman nous donne des informations plus précises sur la position des bandes, La complémentarité avec un spectre infra-rouge consiste en la meilleure détection des vibrations en provenance de groupements peu polaires, par exemple C-C, N-N, etc.

Parmi ces bandes on cite celles: à 3074,26cm⁻¹ correspondant à ν (C-H) aromatique [38] et on trouve dans la zone entre 1000- 1600cm⁻¹ les bandes d'élongation du groupement tétrazole (ν (tetrazole)) [37,38]. A 1530 cm⁻¹ : la bande correspondant à ν (Ccycle-NPyrazine) dans le plan [37], des bandes de vibrations d'élongation et de flexion faibles à 1068,77(m)/1380,16(m)/1477,27(w)cm⁻¹ correspondant à la liaison (N-N)cycle dans le plan [37,38], et entre 1027-1070 cm⁻¹ correspondant à (ν (N-C-N)cycle dans le plan [37].

Dans la zone entre 50-1000 cm⁻¹, on trouve les bande de balancement ω , de flexion γ , (tetrazole) ajouté à celles-ci on trouve les bandes d'absorption correspondant aux liaisons Métal-Ligand autour de 296cm⁻¹. Le spectre du composé figure dans l'annexe 2.1

Tableau 2 Les bandes Raman caractéristiques du composé Pyztz-Sr

ν Mesuré /cm ⁻¹ (Raman)	Mode Raman
3074,26(w)	ν C-H ^[38]
1530(m)	ν (C-N)rg ^{b[37]}
1477(w)	γ C-H ^{b [38]}
1068,77(m)/1380,16(m)/1477,27(w)	ν (N-N)rg + γ (N-N) ^{b [37,38]}
1028,66(s)/1056,11(s)	ν (C-N-N) ^b rg ^[37]
50-1000	ω γ (Tetrazole) ^{a,b+} M-L

v: Allongement ou élongation , γ : flexion, ω : Balancement , rg: cycle, (s): forte, (w): faible, m: modérée, a: en dehors du plan, b: dans le plan

IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal

IV. 1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X

Le composé étudié a été obtenu sous forme de monocristaux jaunes verdâtres avec des tailles d'environ 5mm à 8mm. Les cristaux ont été isolés puis séchés à l'air libre, il est à noter qu'ils sont d'une stabilité remarquable (quatre ans sans qu'il y ait une quelconque dégradation).

La mesure par diffraction des rayons X de ce complexe a été effectuée à 100 K sur un diffractomètre Agilent SuperNova (Oxford) équipé de double microsources Cu/Mo (50W) et d'un détecteur CCD. Le cristal est trempé thermiquement directement par le jet d'azote liquide après l'avoir taillé soigneusement, collé sur une tige en verre et centré sur une tête goniométrique. La stratégie de collecte pour ce cristal a été choisie après avoir traité les taches collectées lors de la détermination de la maille (détails dans annexe techniques d'analyses physico-chimiques).

IV 2. Résultats de diffraction RX sur monocristal

Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau 1 ;

Tableau 1. Données de diffraction RX sur monocristal du complexe 1

Données cristallographiques

Formule : C₁₀H₁₈N₁₂O₆Sr

Groupe d'espace : Fdd2

Masse moléculaire Mw : 489.98

Dc (g.cm⁻³) : 1.737

a[Å] : 17,5480(3)

μ (mm⁻¹) : 2.936

b[Å] : 31,9803(5)

θ_{\min} , θ_{\max} : 3.3°- 33.1°

c[Å] : 6,6789(1)

Couleur du cristal : jaune verdâtre

α [°] : 90	F(000) : 344
β [°] : 90	V[Å³] : 3748.13(10)
γ [°] : 90	Z : 8

Données expérimentales

Température de mesure : 100(2)K	Fraction en θ : 99.5%
Radiation utilisée : K α (Mo) 0.71073	$h_{\min,\max}/k_{\min,\max}/l_{\min,\max}$: -26,26/-48,48/-10,10
Nombre de réflexions total: 3471	R_{int} 0.0302
Nombre de réflexions utilisées : 3398	Nombre de paramètres : 133

Données d'affinement :

GOF 1.073	$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}(\text{e}\cdot\text{Å}^{-3})$: -0.353, 0.304
R₁[I>2σ(I)]^a 1,4%	wR₂(all data)^b 3,6%

IV.3. Structure cristalline du complexe 1 : [Sr(Pyztz)₂(H₂O)₄].2(H₂O):

Le composé Pyztz-Sr cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Fdd2. La structure du composé est une entité symétrique neutre qui contient une molécule d'eau comme solvant, deux ligand anioniques :5-(2-pyrazinyl)tetrazolato et quatre ligands aqua liés à un centre cationique Sr⁺² (Figure 1).

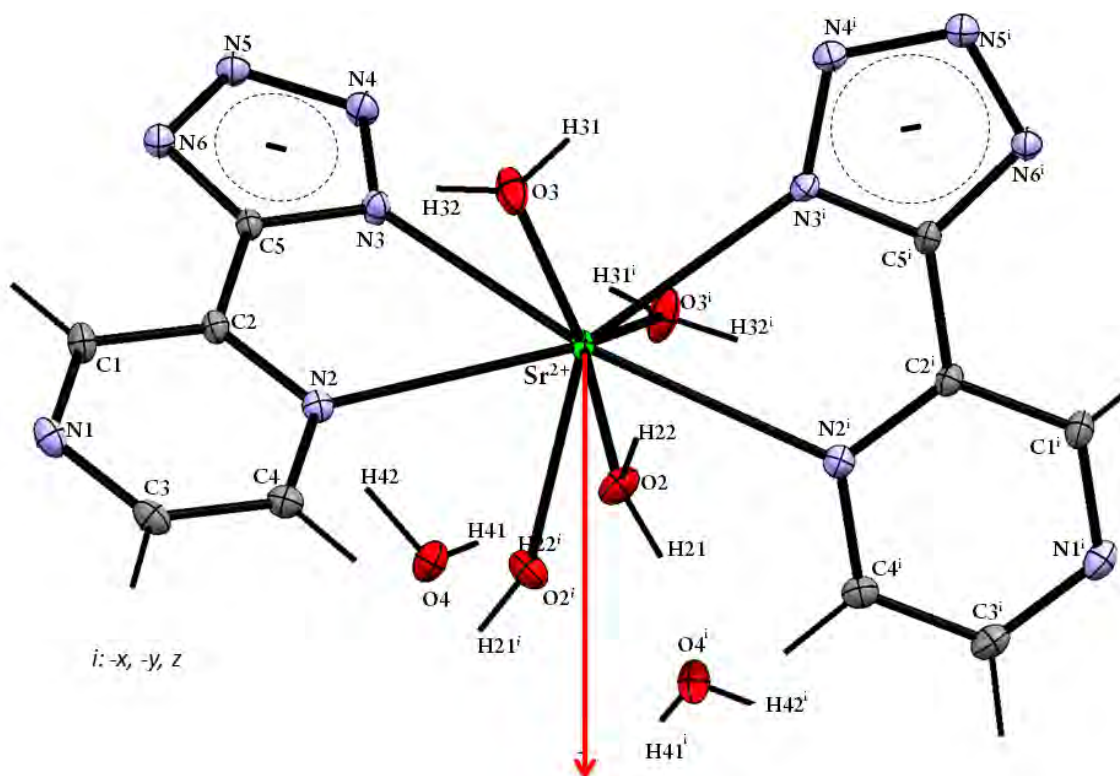


Figure 1 : Diagramme ORTEP de [Sr(Pyztz)₂(H₂O)₄].2(H₂O), les ellipsoïdes d'agitation thermiques sont tracées au niveau de probabilité 50%.

IV.4. Géométrie du complexe et environnement du métal

Dans le complexe [Sr(Pyztz)₂(H₂O)₄].2(H₂O), l'ion Sr²⁺ est octacordiné par quatre atomes d'azote et quatre molécules d'eau adoptant une géométrie antiprisme carrée déformée. Cette géométrie est aussi observée avec le complexe contenant les ligands (2-(pyrimidin-2-yl)tetrazolato) et tetrazol-5-carboxylato [20-21]. Il faut noter aussi que les composés de coordination contenant le strontium comme centre métallique, présentent en général une géométrie dodécaédrique [15-17].

Les distances de la liaison Sr-O et Sr-N sont de l'ordre de 2,56Å à 2,77Å, et sont comparables à celles trouvées dans les composés suscités [20-21]. On retrouve aussi ces distances dans d'autres composés avec le même cation Sr²⁺ [22-25]. Cette géométrie est générée par symétrie, impliquée par un axe de rotation d'ordre 2 sur lequel est positionné l'atome de

strontium, qui est lié aux quatre atomes O₂, O₃ provenant des ligand aqua et chélaté par le ligand Pyztz via les deux atomes N₂, N₃ (Figure 2).

Géométrie: ML₆X₂ antiprisme carrée déformée

Volume du Polyèdre: 32.483 Å³

Distances autour de Sr :

2.5580(10) -- O₂

2.5593(10) -- O₃

2.6982(10) -- N₂

2.7716(10) -- N₅

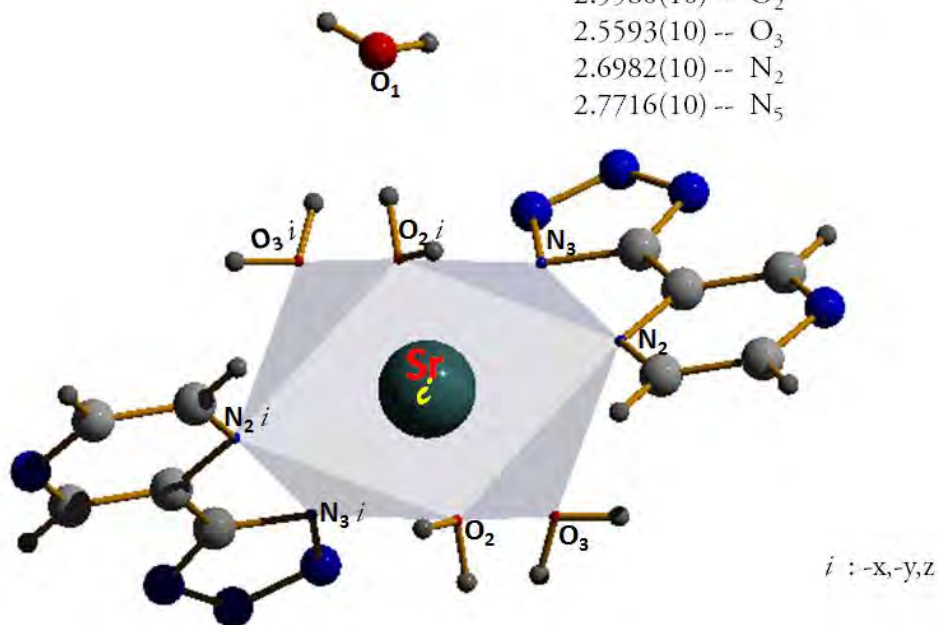


Figure 2 La coordination de huit dans le complexe [Sr(Pyztz)₂(H₂O)₄].(H₂O)

Les distances interatomiques dans le ligand pyztz sont en accord avec celles observées dans les complexes contenant le même ligand [Sr(pmtz)₂(H₂O)₄] [20] et [Sr(btz)₂(H₂O)₄].H₂O [21]. La distance C2-N2 = 1.34Å se situe entre une longueur d'une liaison simple et une liaison double, elle est considérée comme liaison aromatique, tandis que C3-N3 = 1.33Å est une liaison simple, ce qui confère au ligand le type (LX) et confirme aussi le schéma du complexe représenté dans Figure1.

Contrairement à ce qui a été observé avec le complexe vu dans le chapitre I-1 [Cu(pyztz)₂(H₂O)₄].(Cpy), on n'observe aucune déviation entre les deux cycles pyrazine et tétrazole. Cependant, les deux ligands présents dans l'unité asymétrique [Sr(Pyztz)₂(H₂O)₄]

sont croisés, et l'angle entre les deux plans de ligands est de $56,53^\circ$, comme le montre la figure suivante.

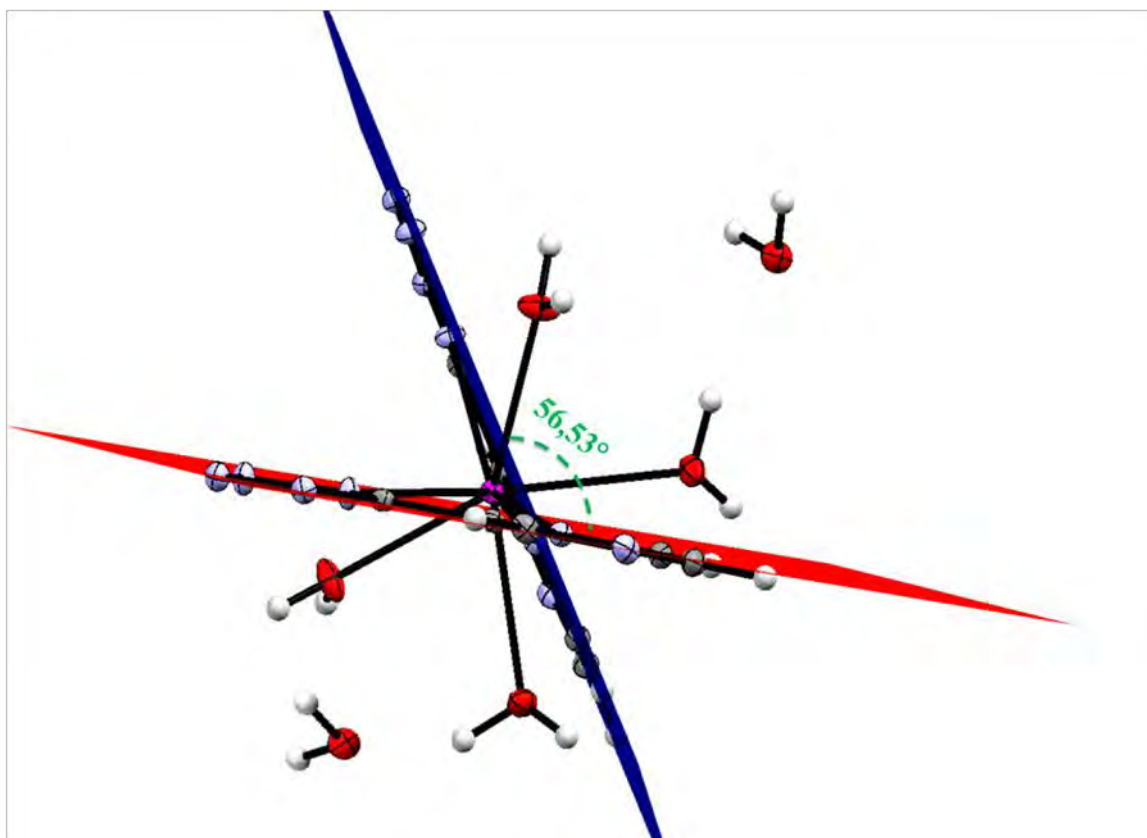


Figure 3 Angle entre deux ligands Pyztz dans le complexe $[\text{Sr}(\text{Pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{H}_2\text{O})$

Cet angle entre les deux ligands symétriques, joue un rôle très important dans la cohésion tridimensionnelle de l'édifice cristallin (Figure 4), générant un réseau de liaisons hydrogène formé essentiellement par les molécules d'eau et les cycles tétrazole, et se déployant suivant les trois directions de l'espace.

Pour pouvoir décrire l'enchaînement de cette structure et étudier la stabilité des molécules, une étude détaillée sur les différents types d'interactions demeure de grande utilité.

IV.5. Etude des interactions intermoléculaires (π - π et liaisons hydrogène) :

La cohésion de l'empilement tridimensionnel de la structure est assurée par des interactions intermoléculaires, faibles représentées par des interactions de type π - π , et modérées et fortes de type liaisons hydrogène.

IV.5.1 Etude des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène générées par le composé Pytz-Sr sont essentiellement à deux centres de type O-H...O, O-H...N et C-H...N. Les deux premiers types sont des liaisons fortes et modérées tandis que la liaison C₄-H₄...N₅ est une liaison faible, la plus forte liaison hydrogène est O₃-H₃₂...N₆⁽ⁱⁱⁱ⁾. Elle est générée par un ligand *aqua* comme groupement donneur et l'atome d'azote N₆ du groupement tétrazole comme accepteur.

Le tableau 2 résume les distances et angles des différentes liaisons hydrogène présentes dans ce composé.

Tableau 2 Liaisons hydrogène dans le composé [Sr(Pyvtz)₂(H₂O)₄].(H₂O) (Distances mesurées en Å, et angles en °)

Liaison hydrogène:	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A (Å)	D-H...A(°)
O1-H11...N4 ^(vii)	0.86(2)	2.23(2)	3.032(1)	155 (2)
O1-H12.. N1 ^(v)	0.88(2)	1.94(2)	2.785(1)	160.5(2)
O2-H21....N4 ⁽ⁱⁱ⁾	0.86(2)	2.05(2)	2.861(1)	169.7(2)
O2-H22.... O1 ⁽ⁱ⁾	0.88(2)	1.95(2)	2.822(1)	169.3(2)
O3-H31....O1 ^(iv)	0.86(2)	2.04(2)	2.898(1)	175.7(2)
O3-H32....N6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.85(2)	2.02(2)	2.898(1)	179(2)
C4-H4....N5 ^(vi)	0.95	2.50	3.873(1)	170

Codes de symétrie : (i) :-x,-y,z, (ii):-x,-y,-1+z, (iii):-1/4+x,1/4-y,-1/4+z, (iv):-1/2+x,y,1/2+z, (v):1/4+x,1/4-y,1/4+z, (vi):-1/4+x,1/4-y,-5/4+z, (vii): 1/2-x,-y,-1/2+z

Les liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau, génèrent des chaînes liées selon la direction [101] par les liaisons $O_1-H_{11} \dots N_4$, $O_3-H_{31} \dots O_1$ et $O_2-H_{22} \dots O_1$, donnant des cycles avec un motif de $R^2_2(7)$ [31]. La combinaison de ces liaisons hydrogène avec la liaison $O_3-H_{32} \dots N_6$, assure la tridimensionnalité de la structure (Figure 4).

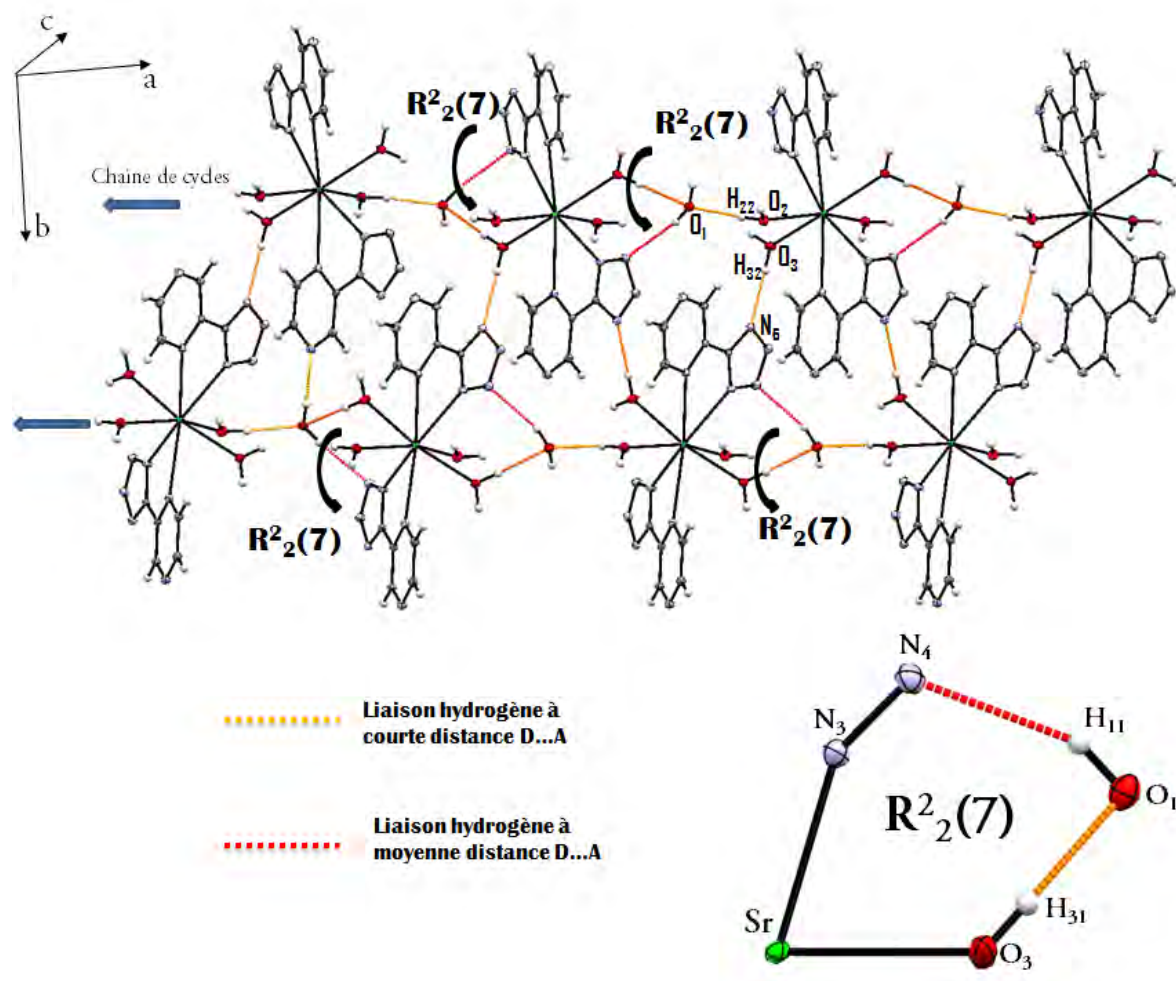


Figure 4 Enchaînement tridimensionnel et graphe des liaisons hydrogène dans le composé $[Sr(Pyztz)_2(H_2O)_4] \cdot (H_2O)$.

IV.5.2 Etude des interactions π - π

Le composé Pyztz-Sr présente des interactions de type π - π qui sont observées avec les cycles tétrazole dont le centre de gravité est Cg_1 pour le cycle ($C_5 N_3 N_4 N_5 N_6$), et Cg_2 pour le

cycle à six atome (la pyrazine) : (N1 C1 C2 N2 C3 C4). La distance entre ces deux centres Cg1...Cg2 est de 3,4407(5)Å. Elle est du type chevauchement parallèle décalé (schéma-2), et contribue à la stabilité de la structure tridimensionnelle du composé.

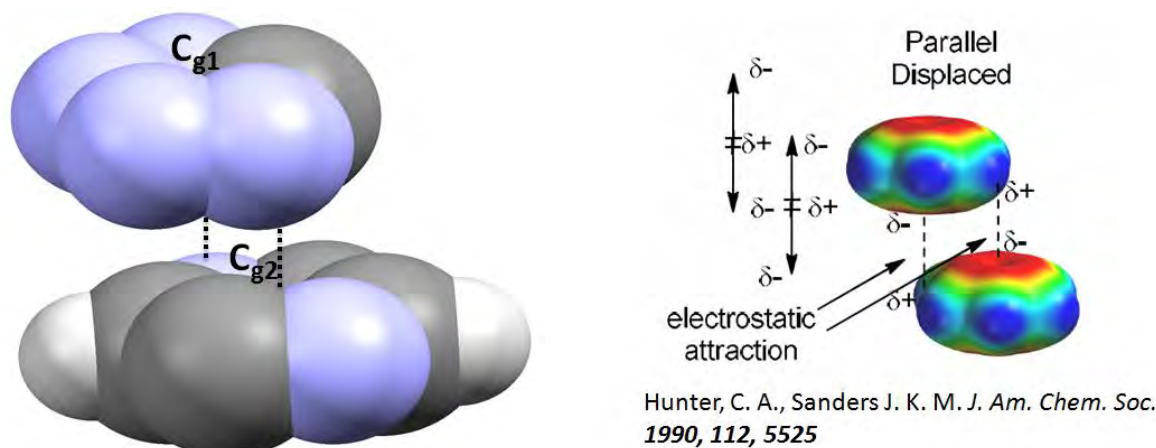


Schéma 2. Représentation de l'interaction π - π de type chevauchement parallèle décalé selon C.A.Hunter [24]

La figure 5 montre l'enchaînement de cette interaction à trois dimensions, où on constate que chaque cycle du ligand pyrazine (Cg2) est parallèle à un autre cycle tétrazole (Cg1). Ces deux cycles sont connectés par ces interactions π - π , qui renforcent l'empilement de l'édifice cristallin qui est assuré essentiellement par des liaisons hydrogène, comme déjà montré dans la partie IV.5.1.

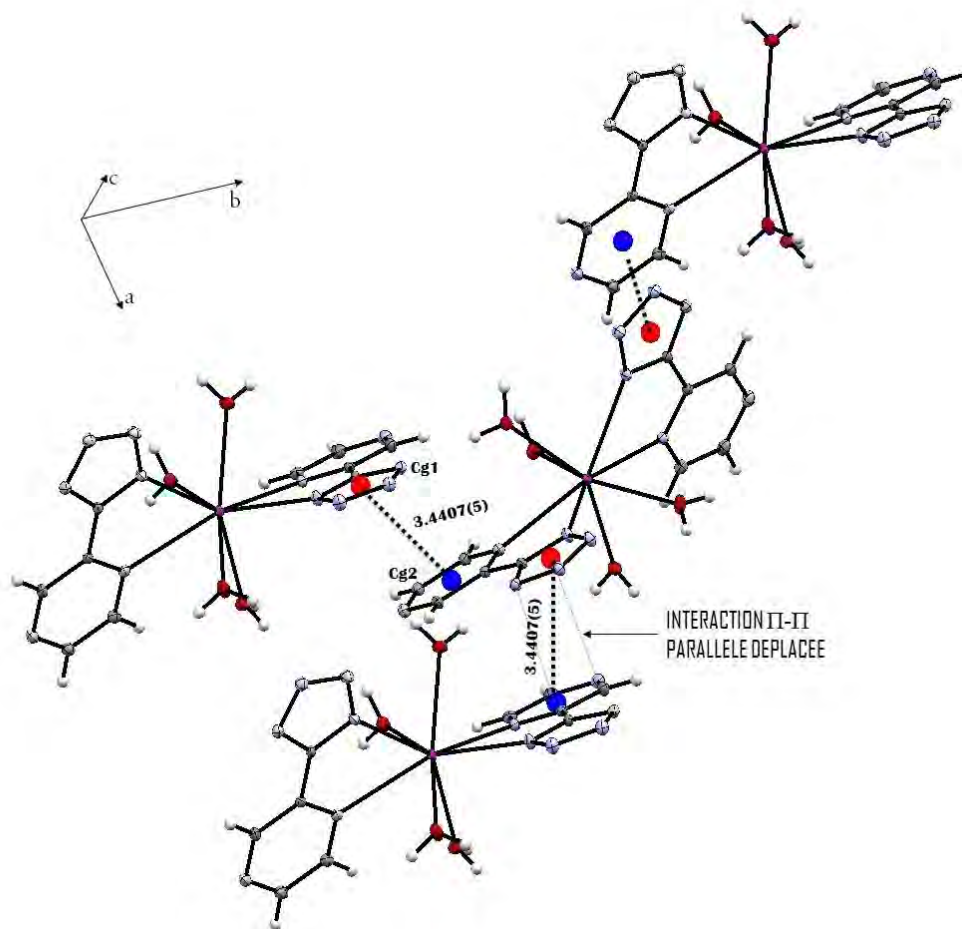


Figure 5 : Représentation de l'enchaînement de l'interaction π - π parallèle décalée^[26,27] entre les cycles tétrazole et pyrazine

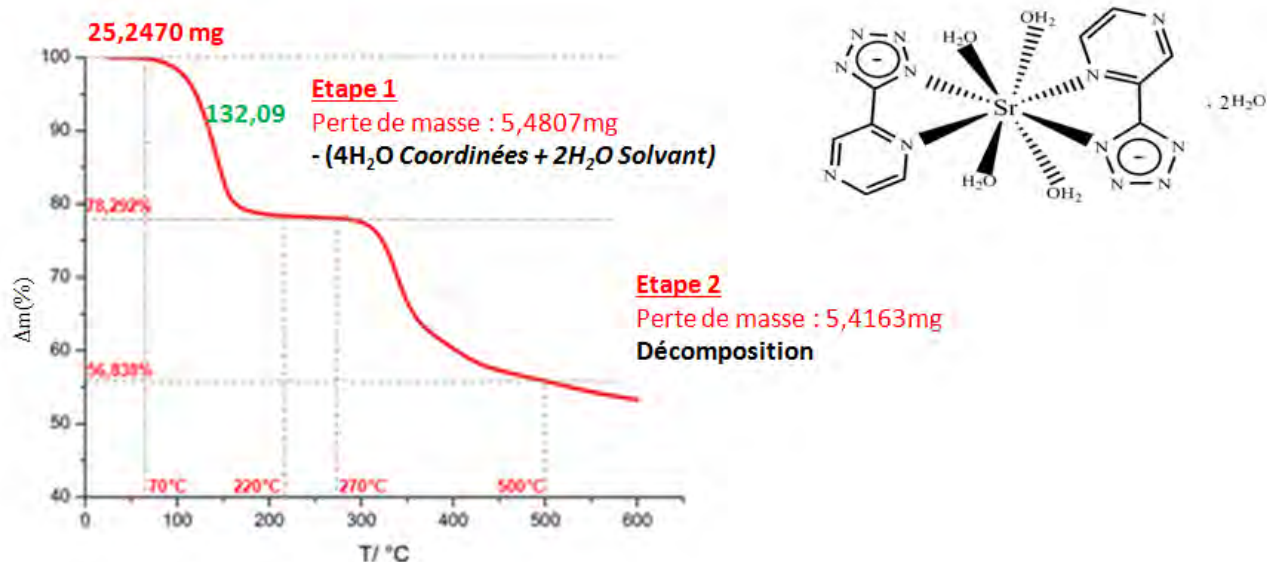
V.1. Résultats d'analyse thermogravimétrique du composé

Pour étudier et comprendre le comportement thermique de la structure cristalline, et pouvoir décrire par son empilement tridimensionnel, deux analyses thermiques ATG et DSC ont été faites. Ces mesures vont servir pour la simplification et la classification de la topologie de la structure.

La mesure thermogravimétrique a été effectuée sur un appareil un appareil METTLER TOLEDO TGA/DSC1 sous un flux d'azote (100ml/min), en utilisant un creuset d'alumine de 70 μ L, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min (Annexe techniques d'analyse physico-chimiques).

Selon la courbe il est à noter que le composé est stable à plus de 70°C, et la première perte de masse est enregistrée dans un intervalle de température de 70 à 220 ° C ($T_f=132,09^\circ\text{C}$) correspondant à quatre ligands aqua et deux molécules d'eau (solvant), avec une perte de poids de 21,708% correspondant (calculé. 22,02%). En théorie, une perte d'une molécule d'eau correspond à une perte de poids de 3,67%.

On remarque aussi que le réseau tridimensionnel désolvaté est stable dans l'intervalle de température entre 220-270°C, et peut subir une décomposition dans la gamme de température de 270 à 500°C. (Spectre 1).



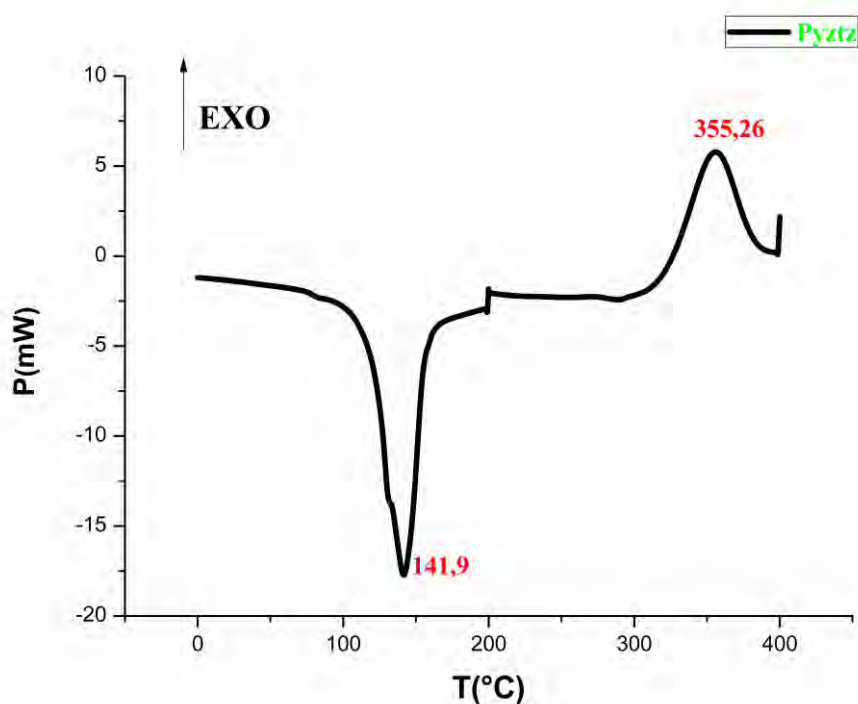
Spectre 1: Spectre ATG du composé (Pyztz-Sr)

V.2. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC) du composé

La mesure calorimétrique DSC (*Differential scanning calorimetry*) a été faite sur un calorimètre différentiel à balayage (DSC) équipé d'une sonde (capteur céramique) de haute sensibilité HSS8 de Mettler-Toledo. Les mesures sont faites à basse température, et le

chauffage de l'échantillon passe de 0°C à 500°C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. (Annexe techniques d'analyse physico-chimiques).

De la courbe DSC du composé pyztz représentée ci après, nous constatons que la fusion du complexe se produit à une température proche de 141°C représenté par un pic endothermique, Cette étape est suivie par une deuxième aux environs de 355,26°C représentée par un pic exothermique correspondant à une décomposition de la structure (cristallisation), ce processus correspond bien avec la courbe ATG présentée dans la partie précédente.



Spectre 2: Spectre DSC du composé (Pyztz-Sr) mesuré entre 0 et 400°C

Note : La manipulation représentée dans la courbe DSC ci-après correspond à deux cycles thermiques qui ont été effectués sur un échantillon du composé Pyztz-Sr, La figure 5a. schématise ces deux cycles thermiques ;

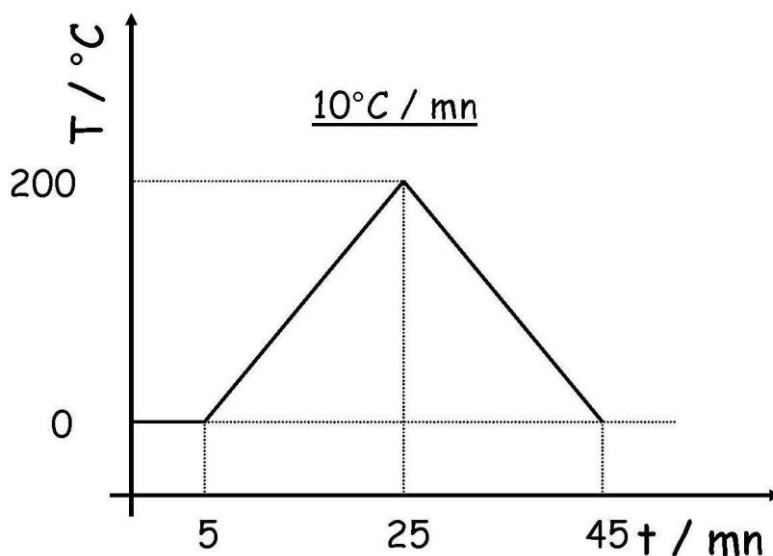
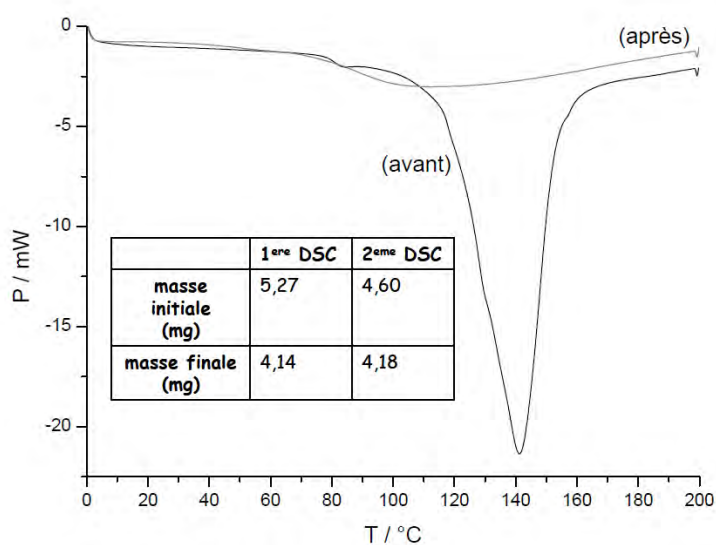


Figure 5a : Schéma des deux cycles thermiques opérés sur le complexe Pytz-Sr

Un premier cycle de chauffage en allant de 0°C jusqu'à 200°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min qui donne lieu au même pic attribué au même phénomène de fusion. Un deuxième cycle de refroidissement qui passe de 200°C à 0°C du même échantillon ne donne lieu à aucun pic significatif, ceci confirme l'irréversibilité du phénomène de décomposition (fusion). Donc on ne récupère pas le ligand après 24h, et les masses finales après les deux cycles sont équivalentes (Spectre 3).



Spectre 3: Spectre DSC du composé (Pytz-Sr) et mesure des masses après 24h

VI. Enchaînement tridimensionnel et topologie

Avant d'entamer toute simplification l'empilement tridimensionnel de la structure Pyztz-Sr, une analyse avec soin des liaisons hydrogène assurant la cohésion de ce dernier est nécessaire. Et après analyse du réseau, on a constaté la présence de six liaisons hydrogène en négligeant la liaison C4-H4...N5, qui est une liaison faible n'affectant pas le réseau. De ce fait, la simplification nous donne un réseau à deux nœuds, et la structure peut donc être réduite en considérant que le premier nœud « Sc » est le complexe $C_{10}H_{14}N_{12}O_4Sr$, et le deuxième « Ti » les molécules d'eau (Solvant). (Figure 6).

Note : En se référant à la courbe ATG de la partie (*V-1 et V-2*), où il a été montré que les premières pertes des molécules d'eau sont observées à partir de 132°C, et étant donné que les cristaux du composé ont été obtenus à température (ambiante) variant entre 20-22°C, ceci implique qu'une simplification du réseau en se basant sur cette molécule d'eau est significative.

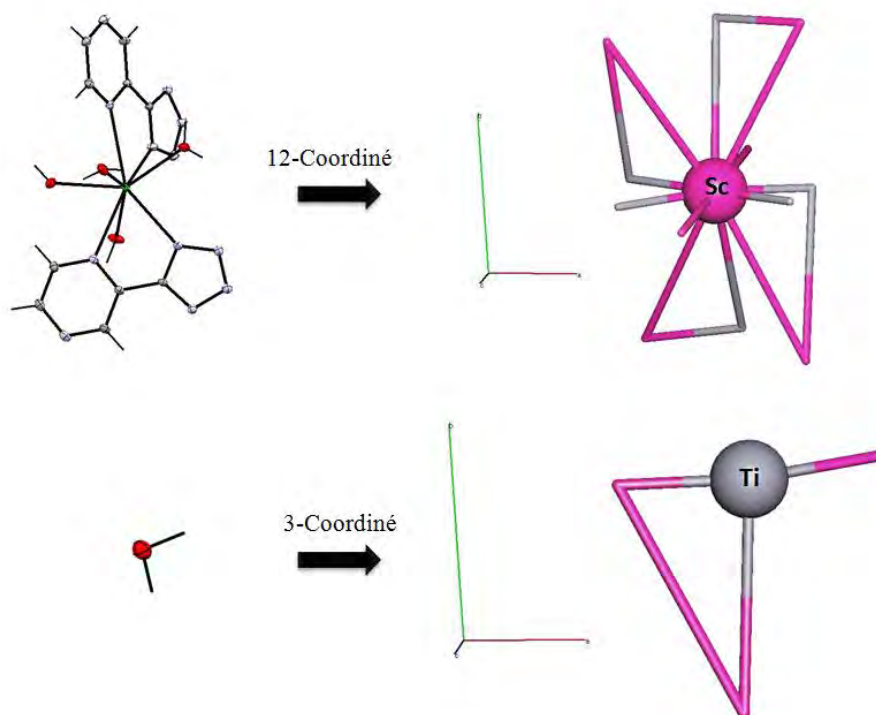


Figure 6 Réduction du complexe $[\text{Sr}(\text{Pyztz})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})$

La molécule d'eau présente dans ce composé est tri-coordinée, tandis que le complexe à une coordinence de 12 (Figure 6), générée par symétrie des six liaisons hydrogène présentes autour du nœud (Sc). La simplification donne donc un réseau tridimensionnel avec un réseau à deux nœuds 3,12-c avec une stœchiométrie $(3\text{-c})_2(12\text{-c})$, et une topologie nouvelle qui est: $(3.4^2)_2(3^4.4^{22}.5^{22}.6^{17}.7)$ (Figure 7).

Cette simplification est aussi envisagée et donne la même topologie même en écartant la liaison O1-H11...N4 qui est une liaison à trois centres faible, où l'atome d'azote N₄ est doublement accepteur, et la distance N...O est de 3.032(1)Å, et l'angle OHN est de 155,2°.

La consultation des deux banques de données topologiques (*TTD et TTO collections*) a montré que cette topologie est nouvelle et qu'elle n'a jamais été obtenue auparavant.

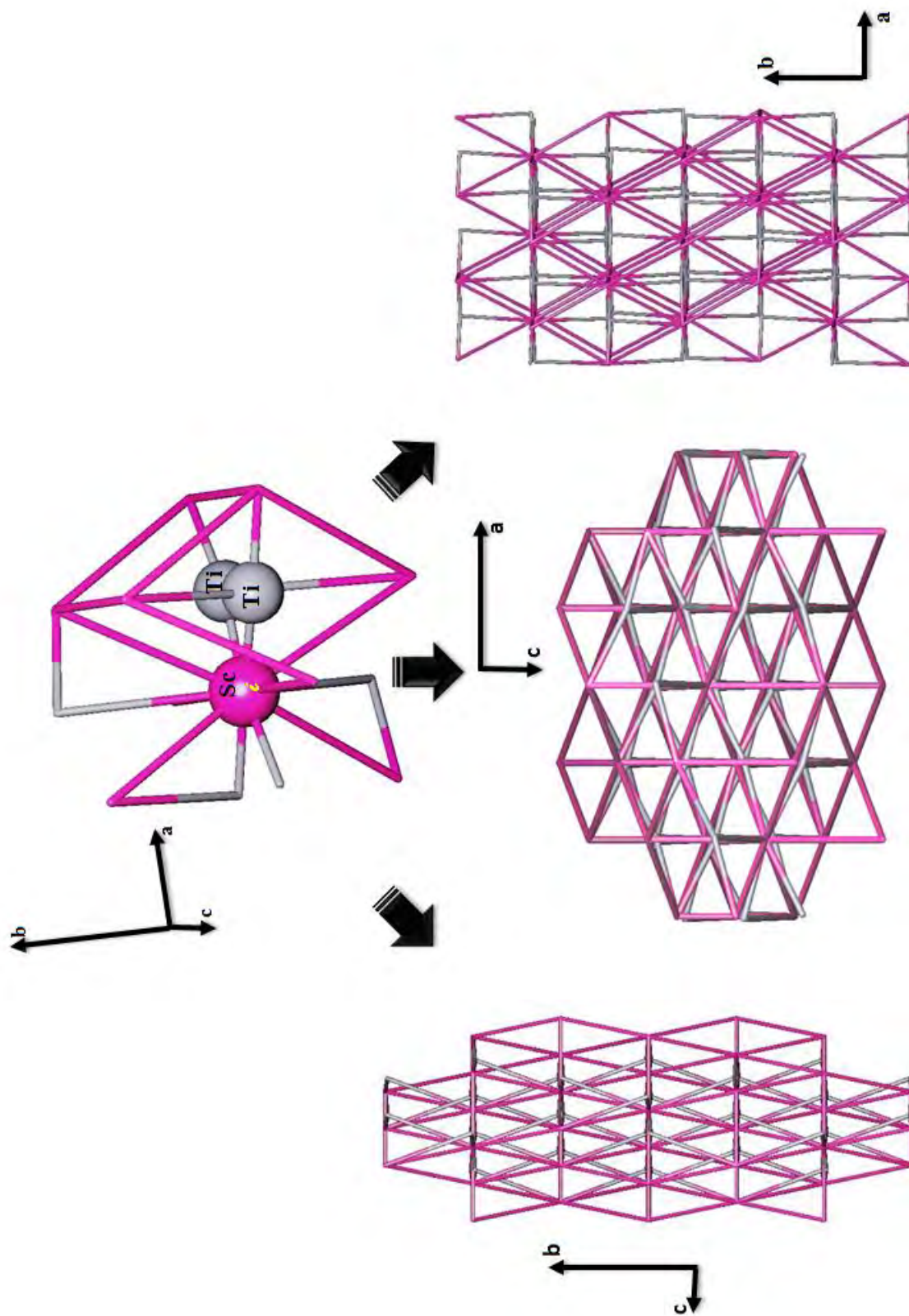


Figure 7 (a) Vue de la simplification et topologie de la structure selon a, b, c

Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre un composé de coordination à base d'un alcalino-terreux et le ligand *tetrazolato-pyrazine*, qui a été synthétisé en utilisant la même méthode conduisant à la formation *insitu* du ligand à partir des deux précurseur cyanopyrazine et azoture.

Le ligand utilisé dans la préparation de ce composé est un ligand polydenté et peut adopter plusieurs modes de coordination. Dans le cas du complexe détaillé dans ce chapitre, ***Bis*($\eta^2(\text{tetrazolato})\text{pyrazine-N2,N3}$) *tetraaquastrontium dihydrate***, le ligand adopte le mode chélate bidentate. L'enchaînement tridimensionnel de la structure est construit à partir d'entités $\text{Sr}(\text{Pyztz})_2$ liées par des molécules d'eau (solvant), par le biais d'un réseau complexe tridimensionnel de liaisons hydrogène. La simplification de ce réseau a conduit à un réseau binodale, **3,12-c** avec une stœchiométrie **(3-c)2(12-c)**, et une topologie nouvelle qui est: **(3.4²)₂(3⁴.4²².5²².6¹⁷.7)**.

Références

- 1- W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, *Polyhedron* 13, 2125 (1994).
- 2- T. P. Hanusa, *Polyhedron* 9, 1345 (1990).
- 3- R. D. Hancock, in A. F. Williams, C. Floriani and A. E. Merbach (eds.): *Perspectives in Coordination Chemistry*, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, (1992).
- 4- R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* 91, 1721 (1991)
- 5- A. Datta, N. K. Karan, S. Mitra, and K. M. Abdul Malik, *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung* (2002).
- 6- F. J. Hollander, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Acta Crystallogr.* B29, 1303 (1973).
- 7- P. J. C. Voegelé, J. Fischer, R. Weiss, *Acta Crystallogr.* B30, 66 (1974).
- 8- S. Haddad, P. S. Gentile, *Inorg. Chim. Acta* 12, 131 (1975)
- 9- N. S. Poonia, N. Chhabra, W. S. Sheldrick, G. Hundal, S. Obrai, M. S. Hundal, *Acta Crystallogr.* C55, 24 (1999).
- 10- J. A. Kanters, S. Harder, N. S. Poonia, *Acta Crystallogr.* C43, 1042 (1987).
- 11- G. Smith, E. J. O'Reilly, C. H. L. Kennard, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1184 (1977).
- 12- N. Fischer, T.M.Klapotke, K.Peters, M.Rusan, J.Stierstorfer, *Z.Anorg.Allg.Chem.* ,637,1693 (2011)
- 13- Xian-Bo Zhang, Ying-Hui Ren, Wen Li, Feng-Qi Zhao, Jian-Hua Yi, Bo-Zhou Wang, Ji-Rong Song *J.Coord.Chem.* ,66, 2051, (2013)
- 14- Zhengqiang Xia, Sanping Chen, Qing Wei, Chengfang Qiao, *J.Solid State Chem.* ,184,1777, (2011)
- 15- Gao-Wen Yang, Bai-Jun Wang, Zhen-Tong Shen, Qiao-Yun Li, Cheng Ji, Xiao-Feng Shen, Ming-Hua He, *J., Coord.Chem.* ,65,2657, (2012)
- 16-(a)V.Hartdegen, T.M.Klapotke, S.M.Sproll, *Inorg.Chem.* ,48,9549, (2009), (b) T. M. Klapötke, P. Mayer, C.Miró Sabaté, J. M. Welch and N.Wiegand, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47 (13), pp 6014–6027(c) Klapötke T. M., Stein M., and Stierstorfer J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634, 1711-1723.(d) M.Ebspacher, T.M.Klapotke, C.M.Sabate, *New J.Chem.* (2009), 33, 517
- 17- (a)C. M. Sabaté, E. Jeanneau, and J. Stierstorfer, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 637, 1490., (2011), (b) V.Hartdegen, T.M.Klapotke, S.M.Sproll, *Inorg.Chem.*, 48, 9549. (2009).
- 18-(a) R.Damavarapu, T.M.Klapotke, J.Stierstorfer, K.R.Tarantik, *Propellants,Explos.,Pyrotech.* (2010), 35, 395.(b) T.M.Klapotke, F.XaverSteemann, *Propellants,Explos.,Pyrotech.* (2010), 35, 114
- 19-(a) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Gilardi, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 1791. (b) Fraenk, W.; Habereeder, T.; Hammerl, A.; Klapotke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Noth, H.; Warchhold, M. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 1334-1340. (c) Hammerl, A.; Holl, G.; Kaiser, M.; Klapotke, T. M.; Noth, H.; Ticmanis, U.; Warchhold, M. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3570-3575. (d) Hammerl, A.; Holl, G.; Kaiser, M.; Klapotke, T. M.; Piotrowski, H. *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2001, 26, 161-164.
- 20- G.-W. Yang, B.-J. Wang, Z.-T. Shen, Q.-Y. Li, C. Ji, X.-F. Shen, M.-H. He, *J.Coord.Chem.*, 65, 2657, (2012)
- 21- V.Hartdegen, T.M.Klapotke, S.M.Sproll, *Inorg.Chem.* , 48, 9549, (2009)
- 22- C.M.Sabate, E.Jeanneau, J.Stierstorfer, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 637, 1490,(2011)
- 23- Xian-Bo Zhang, Ying-Hui Ren, Wen Li, Feng-Qi Zhao, Jian-Hua Yi, Bo-Zhou Wang, Ji-Rong Song, *J.Coord.Chem.* 66, 2051, (2013)
- 24- Zhengqiang Xia, Sanping Chen, Qing Wei, Chengfang Qiao, *J.Solid State Chem.*, 184, 1777,(2011)
- 25- N.Fischer, T.M.Klapotke, K.Peters, M.Rusan, J.Stierstorfer, *Z.Anorg.Allg.Chem.* (2011), 637, 1693
- 26- Hunter, C. A., Sanders J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525
- 27- These en Chimie de Carlos Filipe Reis Alves Costa Lima, (2011) "Study of Aromatic Systems with Intramolecular Interactions".
- 28- K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (1978), 2nd ed., Wiley, New York.
- 29- Sadtler Handbook of Infrared Spectra, edition (August 1978)
- 30- M.A.M. Abu-Youssef, F.A. Mautner, A. A. Massoud, L. Ohrstrom. / *Polyhedron* 26 (2007) 1531–1540

- 31- Bernstein, J. (1991). Acta Cryst. B74, 1004-10.
- 32- A.Hammerl, G.Holl, M.Kaiser, Th.M.Klapotke, H.Piotrowski, Z.Anorg.Allg.Chem. 629, (2003), 2117-2121, b) A.Hammerl, G.Holl, Th.M.Klapotke, P.Mayer, H.Nothe, H.Piotrowski, M.Warchhold, Eur.J.Inorg.Chem. 4, (2002), 834-845. c) R.Damavarapu, Th.M.Klapotke, J.Stierstorfer, K.R.Tarantik, Propellants,Explos.,Pyrotech. 35, (2010), 395-406,d) X.-Bo Zhang, Y.-H.Ren, W. Li, F.-Q. Zhao, J.-H. Yi, B.-Z. Wang, J.-R. Song, J.Coord.Chem. 66, (2013), 2051-2064.
- 33- X.-S. Wang, Y.-Z. Tang, X.-F. Huang, Z.-R. Qu, C.-M. Che, P. W. H. Chan and R.-G. Xiong, Inorg. Chem., 44, (2005), 5278-5285.
- 34- (a)K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, (1978), 2nd ed., Wiley, New York.,(b) Sadtler Handbook of Infrared Spectra, edition (August 1978),
- 35- a) Q.Hu, X. Wu, B. Zhou, F. Meng and J. Pan, Designed Monomers and Polymers, 17, (2014) 445-452, b) F. A. Mautner, C. Gspan, K. Gatterer, M. A.S. Goher, M. A.M. Abu-Youssef, Polyhedron 23, (2004) 1217-1224.
- 36- T. Qin, J. Gong, J.Ma, X. Wang, Y. Wang, Y. Xu, X. Shen and D. Zhu, Chem. Commun.,50,(2014), 15886-15889
- 37- K. Karaghiosoff, Th. M. Klapötke, and C.M. Sabaté, Eur. J. Inorg. Chem. (2009), 238-250
Th. M.Klapötke, M.Stein, and J. Stierstorfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 634, (2008), 1711-1723.
- 38- Th. M.Klapötke, M.Stein, and J. Stierstorfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 634, (2008), 1711-1723.

ANNEXE 1

Nom du composé :

Bis (η^2 (tétrazolato)pyrazine-N2,N3) tétraaquastrontium dihydrate

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques () et équivalentes (Å^2)*

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sr1	0.0000	0.0000	0.942125 (18)	0.00722 (3)
O2	-0.10047 (5)	0.00183 (2)	0.66497 (12)	0.01415 (14)
N1	0.00556 (4)	0.16682 (3)	0.70882 (14)	0.01291 (15)
C2	0.03844 (5)	0.11101 (2)	0.92930 (14)	0.00867 (13)
N2	0.00900 (4)	0.08182 (3)	0.80733 (12)	0.00949 (13)
N6	0.10826 (4)	0.12101 (2)	1.24992 (12)	0.01021 (13)
O3	-0.11173 (4)	0.04233 (2)	1.08155 (13)	0.01734 (14)
C3	-0.02154 (5)	0.09537 (3)	0.63594 (14)	0.01105 (15)
H3	-0.0426	0.0756	0.5453	0.013*
N4	0.11572 (5)	0.05603 (2)	1.34081 (12)	0.01198 (14)
N3	0.07687 (4)	0.05602 (2)	1.16672 (12)	0.01040 (13)
N5	0.13442 (5)	0.09467 (3)	1.39029 (12)	0.01154 (14)
C4	-0.02343 (5)	0.13775 (3)	0.58633 (14)	0.01239 (15)
H4	-0.0457	0.1461	0.4631	0.015*
C5	0.07344 (5)	0.09647 (3)	1.11534 (14)	0.00846 (14)
C1	0.03662 (5)	0.15346 (3)	0.87970 (15)	0.01142 (15)
H1	0.0580	0.1733	0.9697	0.014*
O1	0.25560 (4)	0.00551 (2)	0.77039 (13)	0.01431 (13)
H21	-0.1015 (10)	-0.0126 (5)	0.564 (2)	0.026 (4)*
H22	-0.1471 (9)	0.0012 (5)	0.714 (3)	0.035 (6)*
H31	-0.1525 (8)	0.0316 (5)	1.132 (3)	0.030 (4)*
H32	-0.1203 (11)	0.0682 (5)	1.059 (3)	0.043 (5)*
H12	0.2549 (10)	0.0266 (5)	0.856 (3)	0.042 (6)*
H11	0.2844 (10)	-0.0131 (5)	0.825 (3)	0.031 (4)*

II-2 Synthèse et caractérisation de Bis(η^2 (tétrazolato)pyrazine-N₂,N₃) tétraaquastrontium dihydrate

Paramètres d'agitation thermique des atomes (Å^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sr1	0.00780 (4)	0.00493 (4)	0.00894 (4)	-0.00040 (4)	0.000	0.000
O2	0.0132 (3)	0.0149 (3)	0.0143 (3)	0.0006 (2)	-0.0022 (3)	-0.0048 (2)
N1	0.0118 (3)	0.0111 (3)	0.0158 (4)	0.0008 (2)	0.0005 (3)	0.0042 (3)
C2	0.0075 (3)	0.0079 (3)	0.0107 (3)	0.0001 (2)	0.0005 (3)	0.0011 (3)
N2	0.0086 (3)	0.0094 (3)	0.0105 (3)	0.0002 (2)	0.0004 (3)	0.0004 (3)
N6	0.0105 (3)	0.0092 (3)	0.0110 (3)	-0.0006 (2)	-0.0004 (3)	0.0002 (2)
O3	0.0156 (3)	0.0096 (3)	0.0268 (4)	0.0023 (2)	0.0091 (3)	0.0025 (3)
C3	0.0102 (3)	0.0124 (4)	0.0105 (4)	0.0010 (3)	0.0002 (3)	0.0006 (3)
N4	0.0140 (3)	0.0107 (3)	0.0112 (3)	0.0000 (3)	-0.0029 (3)	0.0012 (3)
N3	0.0129 (3)	0.0075 (3)	0.0108 (3)	0.0000 (2)	-0.0028 (3)	0.0015 (2)
N5	0.0123 (3)	0.0112 (3)	0.0111 (3)	-0.0004 (3)	-0.0007 (3)	0.0003 (2)
C4	0.0112 (4)	0.0135 (4)	0.0124 (4)	0.0013 (3)	0.0006 (3)	0.0038 (3)
C5	0.0081 (3)	0.0069 (3)	0.0104 (3)	-0.0004 (3)	0.0010 (3)	0.0007 (3)
C1	0.0109 (4)	0.0079 (3)	0.0155 (4)	-0.0007 (3)	-0.0003 (3)	0.0018 (3)
O1	0.0151 (3)	0.0108 (3)	0.0171 (3)	0.0010 (2)	-0.0013 (2)	-0.0027 (3)

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions($^\circ$)).

Sr1—O2	2.5571 (8)	N2—C3	1.3361 (12)
Sr1—O2 ⁱ	2.5571 (8)	N6—C5	1.3406 (12)
Sr1—O3	2.5581 (7)	N6—N5	1.3413 (11)
Sr1—O3 ⁱ	2.5581 (7)	O3—H31	0.860 (13)
Sr1—N3	2.6980 (8)	O3—H32	0.854 (14)
Sr1—N3 ⁱ	2.6980 (8)	C3—C4	1.3956 (13)
Sr1—N2	2.7718 (8)	C3—H3	0.9500
Sr1—N2 ⁱ	2.7718 (8)	N4—N5	1.3204 (11)
O2—H21	0.861(13)	N4—N3	1.3478 (11)
O2—H22	0.881 (14)	N3—C5	1.3398 (11)
N1—C1	1.3350 (13)	C4—H4	0.9500
N1—C4	1.3388 (13)	C1—H1	0.9500
C2—N2	1.3422 (12)	O1—H12	0.882 (14)
C2—C1	1.3977 (12)	O1—H11	0.861 (13)
C2—C5	1.4619 (12)		
O2—Sr1—O2 ⁱ	87.24 (4)	H21—O2—H22	105.6 (15)
O2—Sr1—O3	73.92 (3)	C1—N1—C4	117.08 (8)
O2 ⁱ —Sr1—O3	143.52 (2)	N2—C2—C1	121.51 (9)

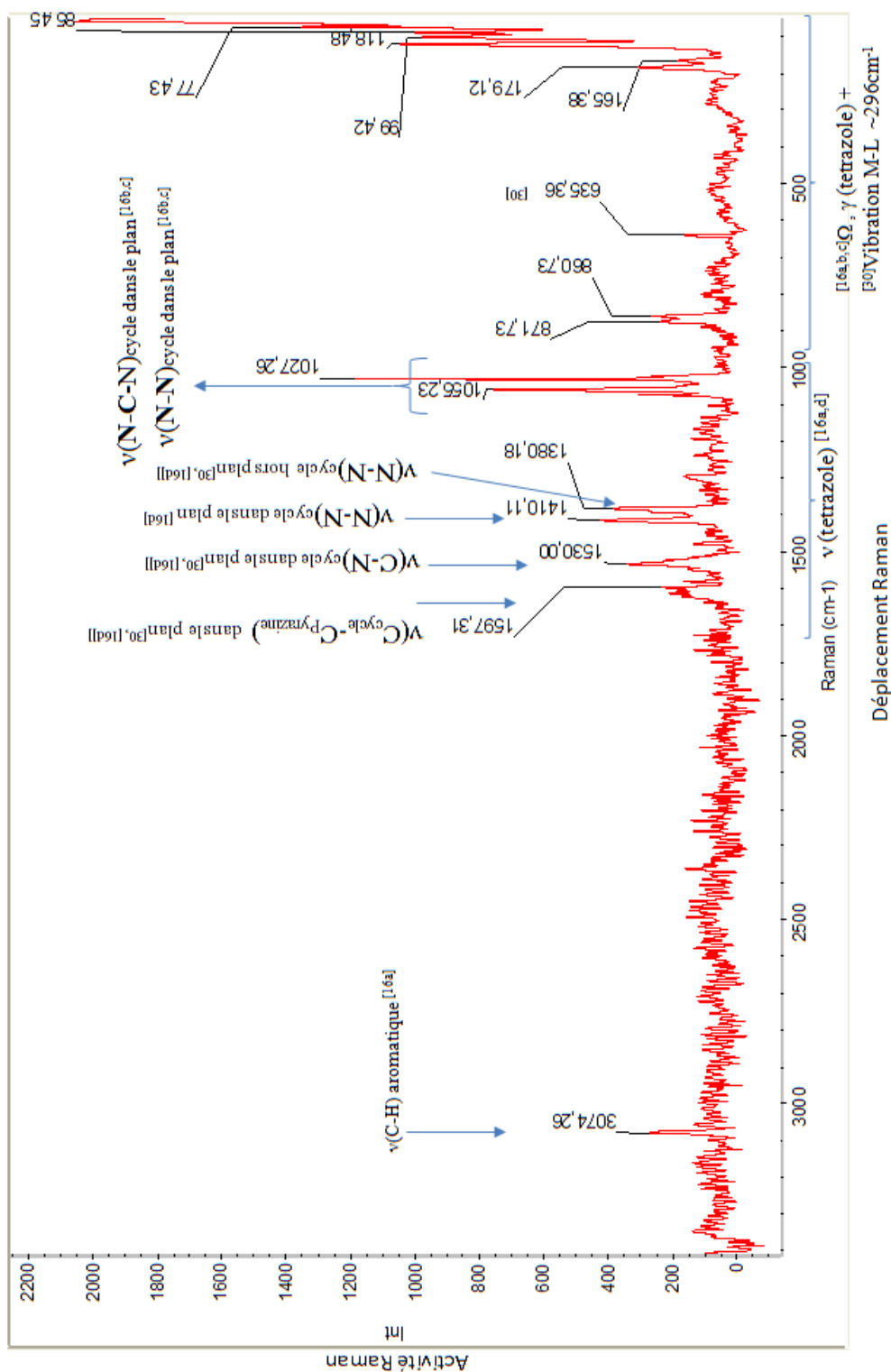
II-2 Synthèse et caractérisation de Bis(η^2 (tetrazolato)pyrazine-N₂,N₃) tetraaquastrontium dihydrate

O2—Sr1—O3 ⁱ	143.52 (2)	N2—C2—C5	117.16 (7)
O2 ⁱ —Sr1—O3 ⁱ	73.92 (3)	C1—C2—C5	121.32 (8)
O3—Sr1—O3 ⁱ	137.31 (4)	C3—N2—C2	116.67 (8)
O2—Sr1—N3	137.06 (2)	C3—N2—Sr1	124.16 (6)
O2 ⁱ —Sr1—N3	94.18 (2)	C2—N2—Sr1	118.77 (6)
O3—Sr1—N3	80.18 (2)	C5—N6—N5	104.89 (7)
O3 ⁱ —Sr1—N3	76.45 (2)	Sr1—O3—H31	124.6 (11)
O2—Sr1—N3 ⁱ	94.18 (2)	Sr1—O3—H32	125.7 (13)
O2 ⁱ —Sr1—N3 ⁱ	137.06 (2)	H31—O3—H32	107.9 (15)
O3—Sr1—N3 ⁱ	76.45 (2)	N2—C3—C4	121.86 (9)
O3 ⁱ —Sr1—N3 ⁱ	80.18 (2)	N2—C3—H3	119.1
N3—Sr1—N3 ⁱ	112.44 (3)	C4—C3—H3	119.1
O2—Sr1—N2	77.44 (2)	N5—N4—N3	109.99 (7)
O2 ⁱ —Sr1—N2	75.35 (2)	C5—N3—N4	104.09 (7)
O3—Sr1—N2	70.27 (2)	C5—N3—Sr1	118.44 (6)
O3 ⁱ —Sr1—N2	125.04 (2)	N4—N3—Sr1	137.12 (6)
N3—Sr1—N2	61.66 (2)	N4—N5—N6	109.13 (8)
N3 ⁱ —Sr1—N2	146.71 (2)	N1—C4—C3	121.35 (9)
O2—Sr1—N2 ⁱ	75.35 (2)	N1—C4—H4	119.3
O2 ⁱ —Sr1—N2 ⁱ	77.44 (2)	C3—C4—H4	119.3
O3—Sr1—N2 ⁱ	125.04 (2)	N3—C5—N6	111.90 (8)
O3 ⁱ —Sr1—N2 ⁱ	70.27 (2)	N3—C5—C2	122.93 (8)
N3—Sr1—N2 ⁱ	146.71 (2)	N6—C5—C2	125.12 (8)
N3 ⁱ —Sr1—N2 ⁱ	61.66 (2)	N1—C1—C2	121.52 (9)
N2—Sr1—N2 ⁱ	142.09 (3)	N1—C1—H1	119.2
Sr1—O2—H21	126.8 (12)	C2—C1—H1	119.2
Sr1—O2—H22	111.9 (14)	H12—O1—H11	105.2 (15)

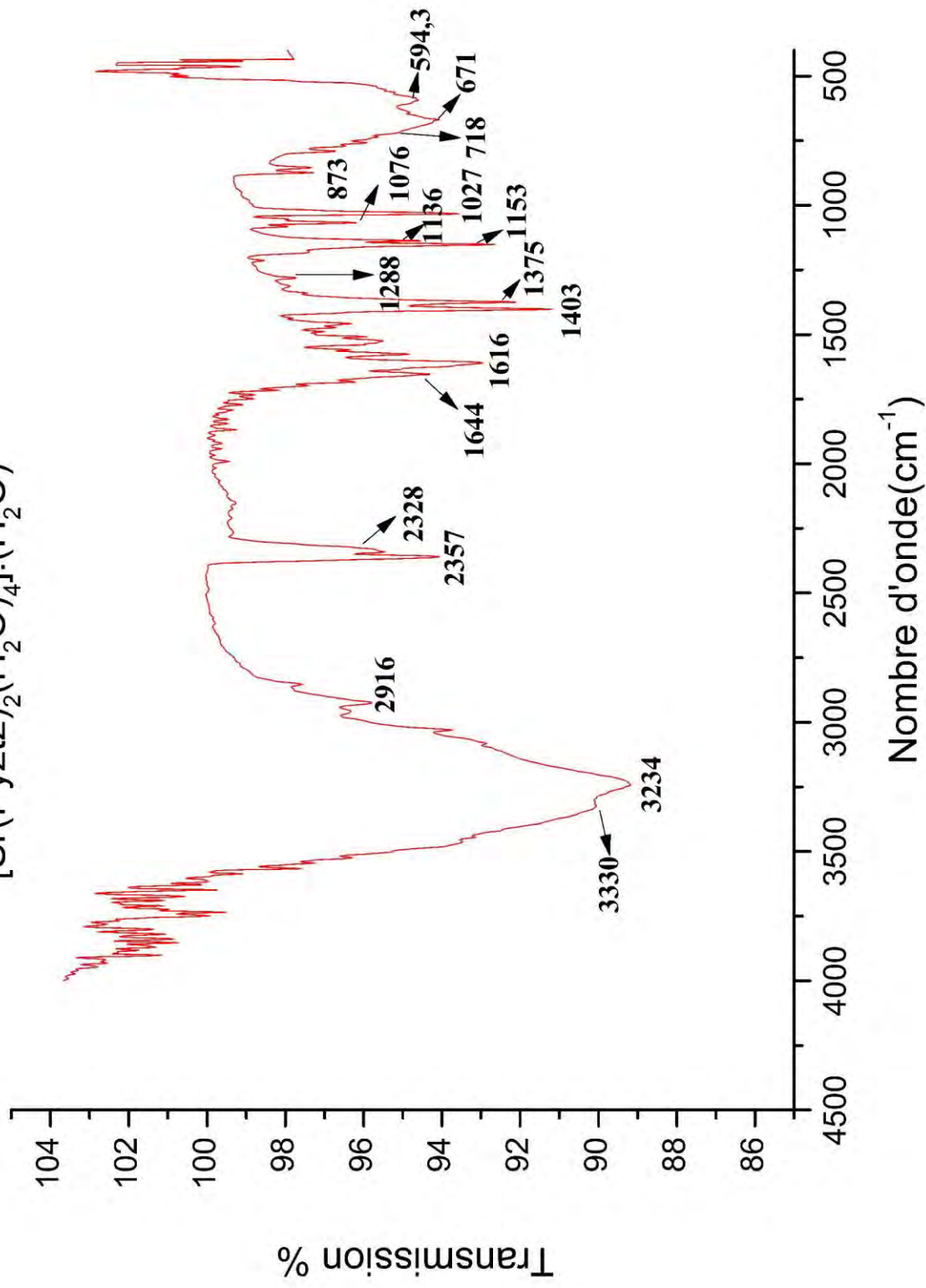
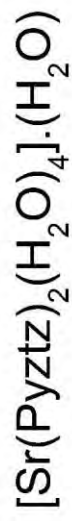
Code de symétrie: (i) -x, -y, z.

Annexe 2 Spectres

Spectre Raman et infrarouge du composé :
Bis(η^2 (tetrazolato)pyrazine-N1,N6) tetraaquastrontium monohydrate



Spectre infrarouge ATR



CHAPITRE II-3

Synthèse et caractérisation des composés à base du
ligand : **Bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate]**
hexaaquamagnesium(II)

I. Introduction

Nous montrons dans ce chapitre un composé hybride à base de tétrazole, qui fait partie d'une famille des composés appelée (*composés riches en azote : Nitrogen rich compounds*), et leur applications ne cessent de croître ces dernières années vu les propriétés physiques très intéressantes qu'il offrent [1,2]. La propriété la plus exploitée est celle des matériaux énergétiques [3], ce domaine a connu un grand progrès grâce aux recherches menées par l'équipe du professeur allemand *Thomas Matthias Klapötke* à l'université de Munich, qui utilisa ces matériaux comme l'un des composants jouant le rôle d'explosifs et de produits de propulsion [4,5]. Ils jouent aussi un rôle important en tant que catalyseurs énergétiques [6,7]. Ces performances énergétiques sont très liées à la structure cristalline à l'état solide de ces matériaux [8,9].

Nous allons étudier dans ce qui suit, en plus des analyses préliminaires par IR et spectroscopie RAMAN la structure moléculaire du composé : **bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium (II)**: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{Pyztz})_2$ par diffraction aux RX et la topologie de son réseau tridimensionnel.

II. Définitions :

La synthèse des sels riches en azote à base de tétrazole, dont le composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Attz})$ fait partie, sont considérés comme des matériaux hautement énergétiques, on cite entre autres les sels de diammonium, dihydroxylammonium ou de dihydrazinium [10]. Le sel [*3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine*] [*Hexa-aqua-magnesium(ii) 5,5'-(1,2,4,5-tetrazine-3,6-diyl-diimino)bistetrazolide trihydrate*], [*Hexa-aqua-magnesium 5-(pyridinium-3-yl)tetrazol-1-ide dichloride*] [13] a été aussi considéré comme un matériau hautement énergétique [2] avec des propriétés diélectriques intéressantes [11].

La structure cristalline du composé bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium(II), obtenu *insitu* par synthèse hydrothermale de l'anion (5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate) à partir du nitrile précurseur qui est le pyrazine-carbonitrile.

Cet anion n'a été utilisé avec les métaux alcalins qu'une seule fois pour la synthèse d'un sel à base de sodium : [catena-[(m3-5-(Pyrazin-2-yl)tetrazolyl-N,N1,N2,N3)-(m2-aqua)-(m2-5-(pyrazin-2-yl)tetrazolyl-N,N1,N2)-aqua-di-sodium(i)] [12]. Le bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium(II) est le premier composé qui est à la base du ligand 5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate et d'un alcalino-terreux.

Dans la littérature le magnésium hexacoordiné par des molécules d'eau est souvent observé avec divers anions organiques (757 entrées dans la Cambridge CCDC Conquest V5.36, (dernière mise à jour: Mai 2015)), mais les composés hybrides contenant ce fragment comme cation et le tétrazolate comme anion ont été peu étudiés. En effet, seulement deux composés à base de l'anion tétrazolate et du cation hexa-aqua-magnesium ont été synthétisés et répertoriés dans la *CCDC V5.36, Mai.2015*, l'un en 2011 et le plus récent en 2013. L'un est monohydraté et le deuxième possède un atome de chlore comme contre ion [13]. Ce travail représente le troisième composé de ce genre qui a été étudié et publié en 2015 [14].

III. Préparation des échantillons et caractérisations préalables

Le composé bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium(II) étudié dans cette partie a été préparé au laboratoire CRM²-Nancy (France), par réaction de l'azoture de sodium et du cyanopyrazine en solution aqueuse, sans aucun traitement préalable des produits de départ, et en suivant le même protocole de synthèse décrit dans les deux parties précédentes de ce chapitre.

III. 1. Synthèse in situ et cristallisation du composé $(C_5H_3N_6)^{-2}$ $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$

Le composé $(C_5H_3N_6)[Mg(H_2O)_6]$ est considéré dans ce chapitre comme un sel [15]. Ce produit a été obtenu après un traitement hydrothermal à $180^\circ C$ d'une solution contenant 1mmol du ligand pyrazine-2-cabonitrile, 0.13g (2 mmol) d'azoture de sodium et 0.513g (1mmol) $Mg(NO_3).6H_2O$, le tout dissout dans 10 ml d'eau agité jusqu'à homogénéité. La solution retirée de l'autoclave et contenant des cristaux de petites tailles, est laissée en refroidissement à température ambiante dans le but de permettre aux cristaux de croître et d'en obtenir certains exploitables par diffraction des RX.

Le schéma ci-après représente le produit obtenu :

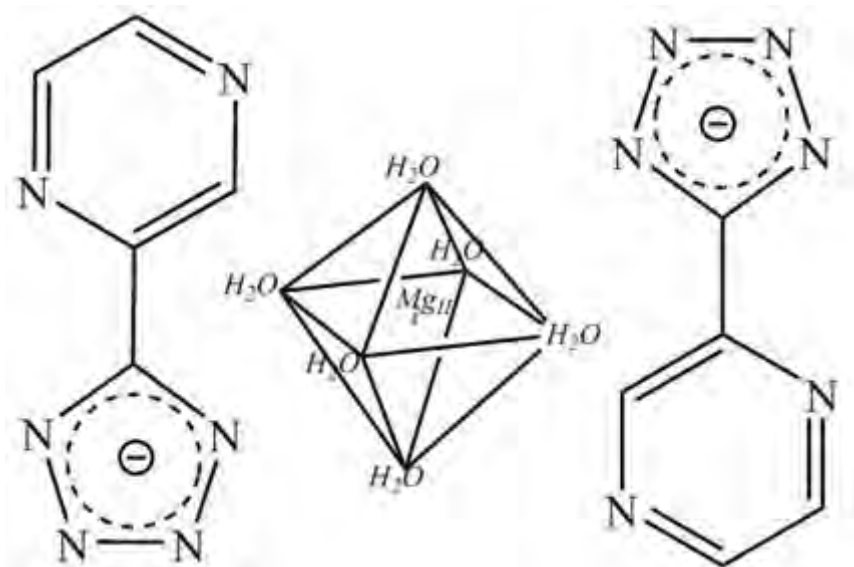


Schéma 3: Représentation du sel obtenu, montrant la balance de charge

III. 2. Résultats d'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission

Les mesures de spectroscopie infrarouge de ce composé ont été réalisées à l'aide du spectromètre Perkin–Elmer FT–IR spectrophotometer Spectrum 1000 IR, dans la gamme de fréquences de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} à $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Le spectre du composé a été mesuré en transmission, les fréquences et les bandes d'absorption caractéristiques du composé sont mentionnés dans le Tableau 3-1, (*Pour plus de détails voir le spectre du composé dans annexe 2 spectres*). On note l'absence des deux bandes caractéristiques de la fonction nitrile et du groupement azoture à $2200\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$ et 2140 cm^{-1} respectivement.

Le spectre FT-IR du composé révèle un large pic à $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ qui peut être attribuée à l'élongation des liaisons O-H des ligands aqua liés au centre de magnésium. Le spectre montre aussi des pics caractéristiques des principaux groupes fonctionnels présents dans ce composé, à savoir les deux bandes à 1574.15 et 1072.55 cm^{-1} correspondants à la vibration d'élongation de la liaison C-N et N-N respectivement, et à 1398.78 cm^{-1} et 1285.93 cm^{-1} correspondant à l'élongation symétrique (N-C-N). On trouve aussi la bande à 1616.14 cm^{-1} correspondante à l'élongation N=N du cycle tétrazole, et entre 527.90 cm^{-1} et 795.44 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux vibrations de flexion et de balancement du cycle tétrazole.

Tableau 3-1 Fréquences des bandes d'absorption Infrarouge du composé bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium(II)

$\nu_{\text{calculé}} / \text{cm}^{-1}$ (IR) ^[16c]	$\nu_{\text{Mesuré}} / \text{cm}^{-1}$ (IR)	Mode IR
-	1574.15 (m)	$\nu(\text{C-N})_{\text{rg}}$
-	1072.55 (s)	$\nu(\text{N-N})_{\text{rg}}$
1383	1398.78 (s)	$\nu_{\text{sym}}(\text{N-C-N})^{\text{b}}_{\text{rg}}$
1294	1285.93 (m)	$\nu_{\text{sym}}(\text{N-C-N})^{\text{a}}_{\text{rg}}$
1024	1021.78 (s)	$\delta(\text{N-C-N})^{\text{b}}_{\text{rg}}$
763	852.12 (s)	$\gamma(\text{N-C-N})^{\text{a}}_{\text{rg}}$
-	1616.14(m)	$\nu(\text{N=N})_{\text{rg}}$
1182	1174.20 (m)	$\nu_{\text{asym}}(\text{Tetrazole})^{\text{a}}$
1163	1148.78 (s)	$\nu_{\text{sym}}(\text{Tetrazole})^{\text{b}}$
718	795.44(s)	$\gamma(\text{Tetrazole})^{\text{a}}$
664	686.98 (s)	$\gamma(\text{Tetrazole})^{\text{b}}$
522	527.90 (m)	$\omega(\text{Tetrazole})^{\text{a}}$
-	3400-3500 (s)	$\nu\text{O-H}(\text{H}_2\text{O}) + \nu\text{C-H Aromatique}$

**: ν : Allongement ou *élongation*, δ : flexion ou *bending* dans le plan, γ , flexion ou *bending* en dehors du plan, ω : Blancement ou *rocking* dans le plan, rg: cycle, (s): forte, (w): faible, m:(modérée), a: en dehors du plan, b: en phase; asymm : asymétrique et symm : symétrique.

III. 3. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman ont été enregistrés sur un microscope Raman DXR, toujours dans le but d'apporter plus de complémentarité au spectre infra-rouge en augmentant la précision de détection des vibrations en provenance des différents groupements peu polaires. Les bandes d'absorption qui ont été observées déjà dans le spectre infrarouge et qui confirment la présence du fragment [5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate], sont aussi observées dans le spectre Raman (Annexe 2). A $3071,92\text{cm}^{-1}$ on observe une bande correspondant à $\nu(\text{C-H})$

aromatique ^[16a], dans la zone entre 1000- 1600cm⁻¹ on note la présence des bandes d'élongation du groupement tétrazole (ν (tétrazole))^[16a,d] observées aussi avec le composé précédent. A 1608,17 cm⁻¹ et à 1535,54cm⁻¹ les bandes correspondants à ν (C_{cycle}-N_{Pyrazine}) dans le plan^[30, 16d] et à ν (C-N)_{cycle} dans le plan respectivement. A 1379,12 cm⁻¹ la bande correspondant à ν (N-N)_{cycle} dans le plan ^[16d], à 1406,95cm⁻¹ à ν (N-N)_{cycle} hors plan^[30, 16d], et entre 1020-1080 cm⁻¹ correspondant à (ν (N-C-N)_{cycle} dans le plan ^[16b,c] et ν (N-N)_{cycle} dans le plan^[16b,c]) (Tableau 3-2)

Dans la zone entre 70-1000 cm⁻¹, on trouve les bandes de balancement ω , de flexion γ , (tétrazole)^[16a,b,c]. Ajouté à celles-ci on trouve les bandes d'absorption correspondants aux bandes de vibration métal-ligand autour de 296cm⁻¹^[30]. Le spectre du composé figure dans l'annexe 2.

Tableau 3-1 Fréquences des bandes d'activité Raman du composé bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium(II)

$\nu_{\text{Mesuré}}/\text{cm}^{-1}$ (Raman)	Mode
1535,54/1608,43	ν (C-N) _{rg} ^b / ν (C _{cycl} -N _{pyr}) _{rg} ^b
1406,96	ν (N-N) rg
1379,12	ν (N-N) _{rg}
1020,41	ν (N=N) rg/
1079,38	ν (N-C-N) ^b rg
83,53-169,52	M-L + ω γ (Tétrazole) ^a
~3071,92	ν O-H(groupement hydroxyle et H ₂ O)
~3071,92	ν C-H aromatique

IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal

V. 1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X

Les cristaux de ce composé sont incolores et de taille adéquate pour une mesure de diffraction des rayons X. Toutes les données de diffraction des rayons X sur monocristal ont été enregistrées sur un diffractomètre Bruker ApexII équipé d'un détecteur CCD du laboratoire CRM²- Nancy France, à la longueur d'onde du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et équipé d'une soufflette à jet d'azote comme système cryogénique. La stratégie de collecte suit l'un des protocoles détaillés dans l'annexe expérimentale 1-2-b.

IV 2. Résultats de diffraction RX sur monocristal

Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau 1 ;

Tableau 1. Données de diffraction RX sur monocristal du complexe 1

Données cristallographiques

Formule : $2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)^- \cdot [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Groupe d'espace : P-1

Masse moléculaire Mw : 426.67

Dc (g.cm⁻³) : 1.518

a[Å] : 7.868 (2)

μ (mm⁻¹) : 0.16

b[Å] : 8.268 (3)

$\theta_{\min}, \theta_{\max}$: 2.8°- 30.0°

c[Å] : 8.608 (2)

Couleur du cristal : Incolore

α [°] : 63.59 (2)

F(000) : 222

β [°] : 68.56 (3)

V[Å³] : 466.8 (3)

γ [°] : 80.47 (2)

Z : 1

Données expérimentales

Température de mesure : 100(2)K	Fraction en θ : 99.5%
Radiation utilisée : K_{α} (Mo) 0.71073	$h_{\min,\max}/k_{\min,\max}/l_{\min,\max}$: -26,26/-48,48/-10,10
Nombre de réflexions total: 2759	Nombre de paramètres : 157
Nombre de réflexions utilisées : 2163	

Données d'affinement :

GOF	1.14	$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$) :	-0.20, 0.30
$R_1[I > 2\sigma(I)]^a$	5,2%	wR_2 (all data)^b	11,2%

IV.3. Structure cristalline du complexe 1 : $2(\text{Pyztz})^- \cdot [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$:

Le composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pyztz})_2$ cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec une unité asymétrique constituée de deux entités : un demi cation $1/2 [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, où l'atome de magnésium (Mg^{+2}) se situe en position spéciale sur un centre d'inversion, et un anion 5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate, où la charge négative est portée par le groupement tétrazole (Figure 1)

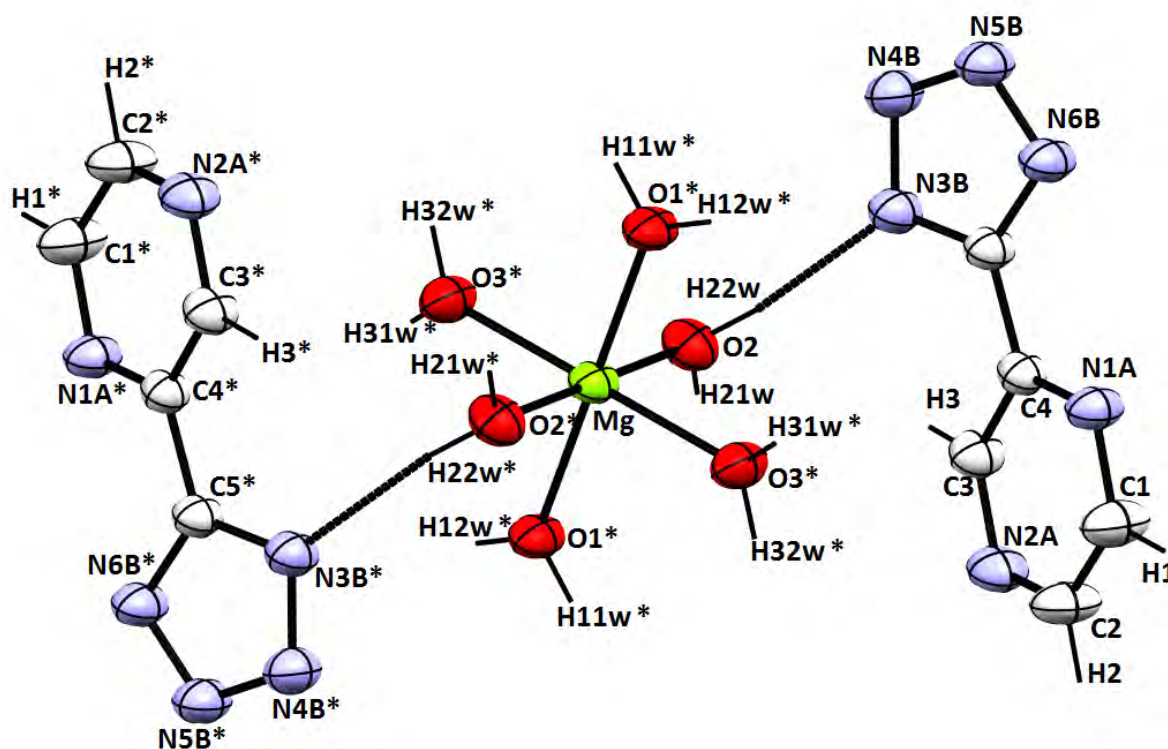


Figure 1 : Diagramme ORTEP de $[Mg(H_2O)_6](Pyztz)_2$ les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracées au niveau de probabilité 50%, les atomes possédant un exposant (*) occupent la position $(-x + 2, -y, -z - 1)$.

IV.4. Géométrie du sel et environnement du métal

Dans le complexe $[Mg(H_2O)_6](Pyztz)_2$, l'ion Mg^{+2} est hexacordiné par des molécules d'eau générant une géométrie octaédrique. Cette géométrie est observée avec seulement deux structures à base de tétrazole répertoriées dans la Cambridge CCDC Conquest V5.36 (dernière mise à jour: Fev 2015). *Hexa-aqua-magnesium(ii) 5,5'-(1,2,4,5-tetrazine-3,6-diyldiimino) bistetrazolide trihydrate* ^[15] et *Hexa-aqua-magnesium 5-(pyridinium-3-yl)tetrazol-1-ide dichloride* ^[16]. Dans ces deux sels les angles de liaisons O-Mg-O sont en accord avec ceux observées dans notre composé, tandis que les distances de liaisons Mg-O

varient entre 2.0526 (14) et 2.0965 (16) Å pour les deux composés alors qu'elles sont entre 2.0496 (13) et 2.1231 (16) Å pour notre structure.

Les angles dans le groupement anionique sont dans l'intervalle 104.40 (16)°–125.38 (17)°, les distances de liaison varient de 1.325 (2) à 1.482 (3) Å ce qui confirme l'aromaticité. Ces valeurs sont similaires et en bon accord avec ceux observées avec le même groupement dans les deux parties précédentes de ce chapitre (Figure 2).

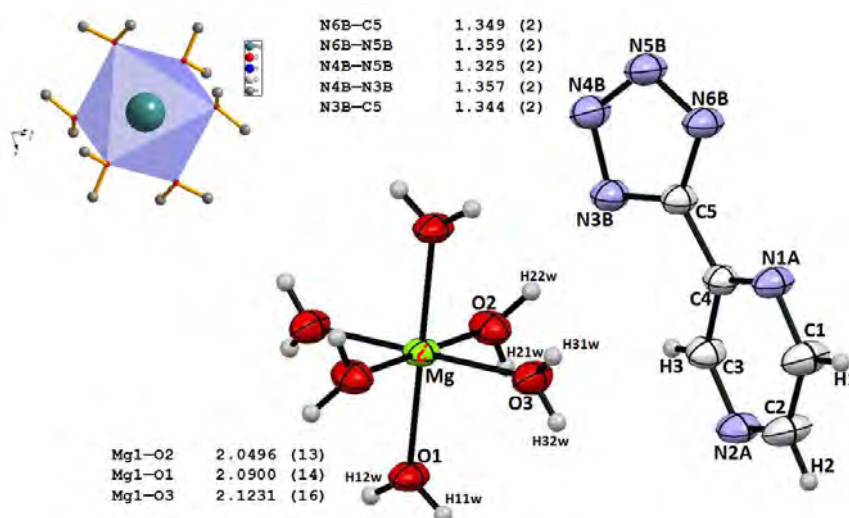


Figure 2 : Géométrie autour du cation Mg²⁺, distances et angles de liaison dans [Mg(H₂O)₆](Pyztz)₂

Les valeurs des distances qui varient entre 1.344 (2) Å et 1.351 (2) Å pour les liaisons C-N, entre 1.325 (2) Å et 1.359 (2) Å pour les liaisons N-N et entre 1.389 (3) Å et 1.406 (2) Å pour les liaisons C-C, se situent entre les valeurs des liaisons covalentes simples et doubles[19]. Ces valeurs indiquent donc un caractère aromatique des liaisons dans le cycle tétrazole et le cycle pyrazine du composé (Annexe 1).

Un angle de déviation de 19,05(12)° est observé entre les deux cycle pyrazine et tétrazole du même fragment (Pyztz)⁻ cet angle a été aussi observé dans les deux structures catena-[[μ₃-2-(1*H*-tetrazol-5-yl)pyrazine](μ₂-chloro)mercure(II)] où il est de 15.10°[17], et dans

catena-[bis(μ_5 -sulfato)bis[μ_4 -5-(pyrazin-2-yl)tetrazolato]bis(μ_3 -hydroxo)tetracadmium(II)] où il est de 24.13° ^[18]. (Figure 3)

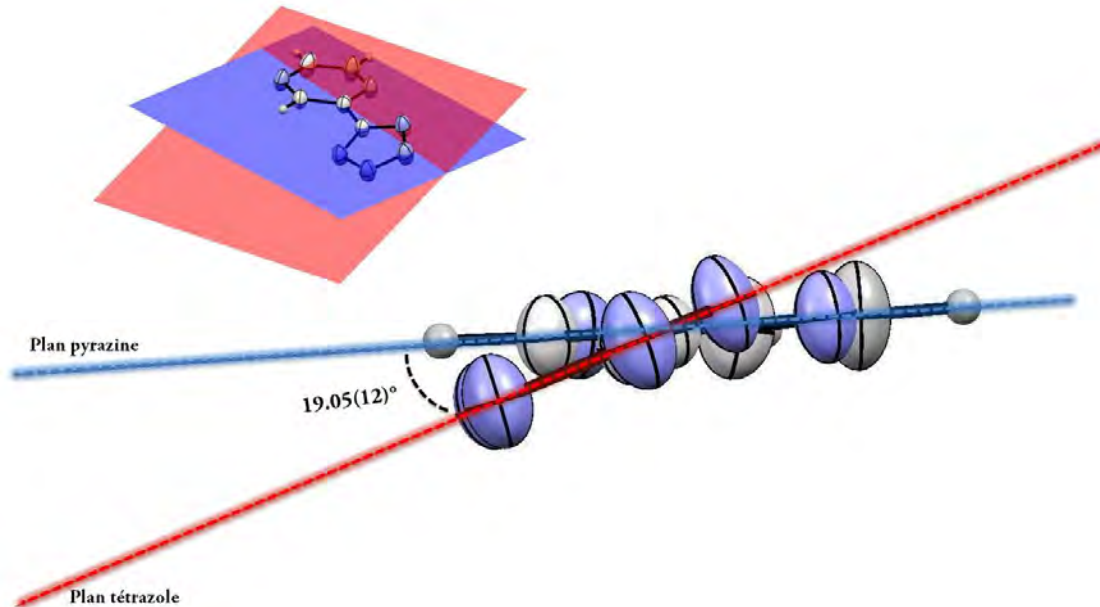


Figure 3 : Angle de déviation dans l'entité (Pyztz)⁻

Ces déviations sont nettement influencées par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène ou interactions π - π qui seront détaillées dans la partie suivante.

IV.5. Etude des interactions intermoléculaires (π - π et liaisons hydrogène) :

IV.5.1 Etude des liaisons hydrogène

La structure tridimensionnelle du composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{Pyztz})_2$ est assurée par un réseau riche en liaisons hydrogène formé essentiellement par le groupement O-H du cation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ comme groupement donneur et les atomes d'azote du groupement pyrazine et tétrazole de l'anion (Pyztz)⁻ (Tableau 2).

En analysant la structure du composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pyztz})_2$, on trouve que toutes les liaisons hydrogène sont à deux centres [22], dont la plus forte est celle qui met en jeu l'atome d'oxygène O_2 ($\text{O}_2\text{—H}_{21\text{W}}\cdots\text{N}_{4\text{B}}^{\text{iii}}$, Tableau 2).

Tableau 2 Liaisons hydrogène dans le composé $(\text{Pyztz})_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Distances mesurées en Å, et angles en °)

D—H⋯A	D—H	H⋯A	D⋯A	D—H⋯A
O1—H11W⋯N5B ⁱⁱ	0.82 (3)	2.12 (3)	2.900 (3)	158 (3)
O1—H12W⋯N6B ⁱⁱⁱ	0.83 (2)	2.01 (2)	2.827 (2)	171 (3)
O2—H21W⋯N4B ^{iv}	0.85 (3)	2.00 (3)	2.842 (3)	172 (3)
O2—H22W⋯N1A ⁱⁱⁱ	0.85 (2)	2.01 (2)	2.831 (2)	161 (3)
O3—H31W⋯N2A ^v	0.87 (3)	2.04 (3)	2.879 (3)	163 (3)
O3—H32W⋯N3B	0.87 (3)	2.02 (3)	2.877 (2)	165 (3)

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

La structure cristalline du sel $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pyztz})_2$ est construite sur la base d'une combinaison de liaisons hydrogène de type « cation-anion », générant une succession de cycles de liaisons hydrogène alternés avec un graphe de motif $\text{R}_2^2(7)$, $\text{R}_4^4(10)$ et $\text{R}_2^2(9)$ suivant l'axe c (Figure 4).

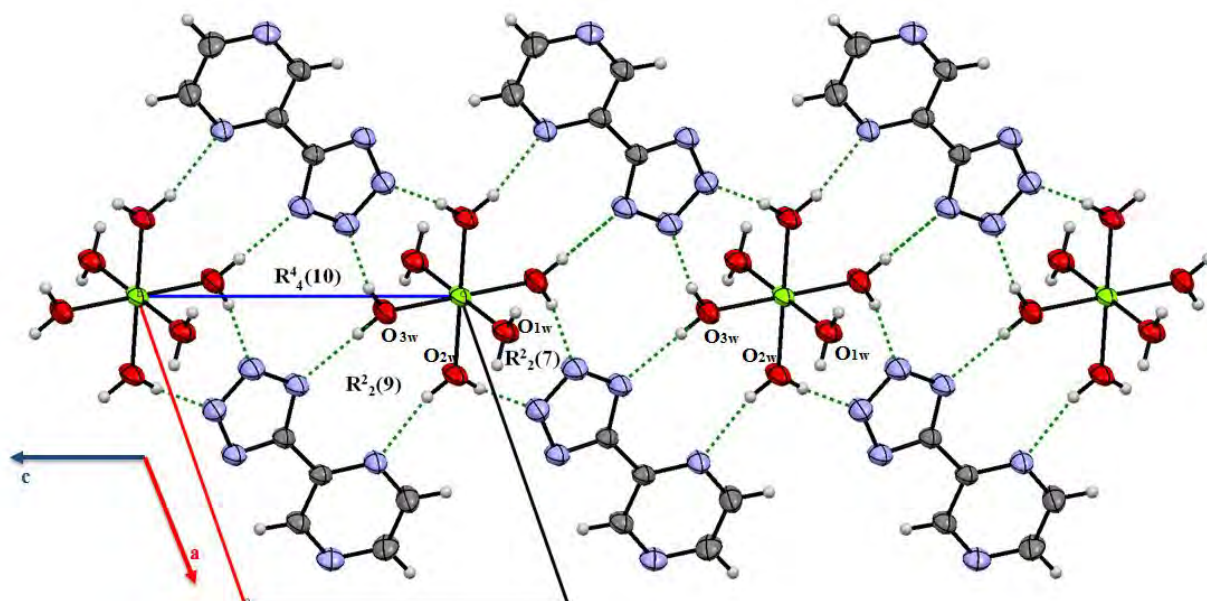


Figure 4 Succession des cycles de liaisons hydrogène $R^2_2(9)$, $R^4_4(10)$ et $R^2_2(9)$

Cette alternance de cycle génère des rubans de liaisons hydrogène, liés par le biais des deux atomes d'oxygène O_1 et O_2 du groupement $[Mg(H_2O)_6]^{+2}$. La jonction entre ces rubans est assurée par le troisième atome d'oxygène O_3 en formant des cycles avec un motif de $R^4_4(16)$ (Figure 5)

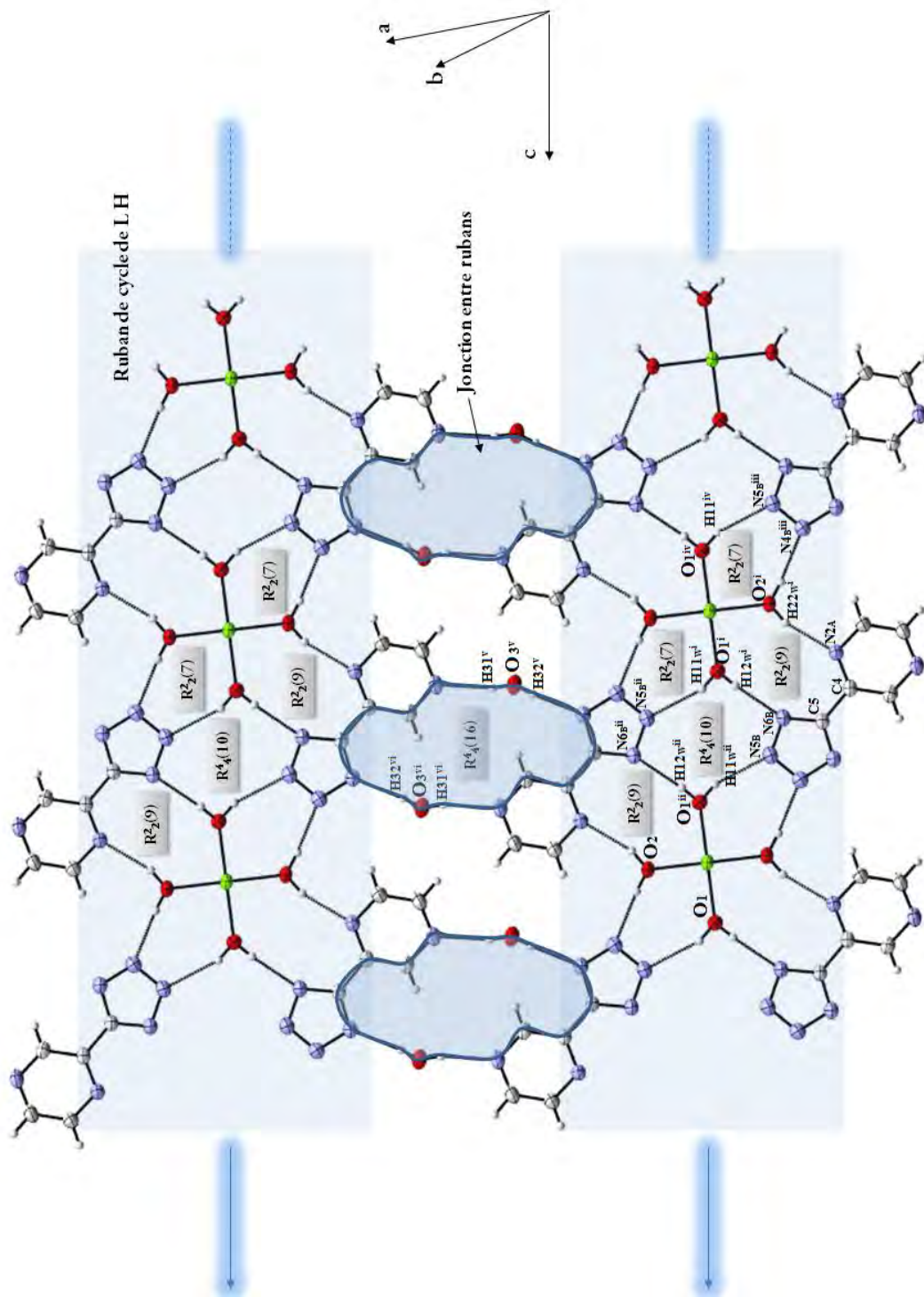


Figure 5 : Rubans de cycles de liaisons hydrogène du composé [Mg(H₂O)₆] (Pyztiz)₂

IV.5.2 Etude des Interactions π - π

Le composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pyztz})_2$, présente des interactions électrostatiques de type π - π qui sont observées entre les cycles pyrazine, dont le centre de gravité Cg_2 représente le centre du cycle à six ($\text{N1A C2 C1 N2A C4 C3}$). Cette interaction est du type chevauchement parallèle déplacée (schéma-3). La distance Cg_2 - Cg_2 est égale à $3,9011(12)\text{\AA}$, dans la littérature cette distance est considérée modérée, elle contribue à la stabilité de la structure tridimensionnelle du composé en plus des liaisons hydrogène. (Figure 5)

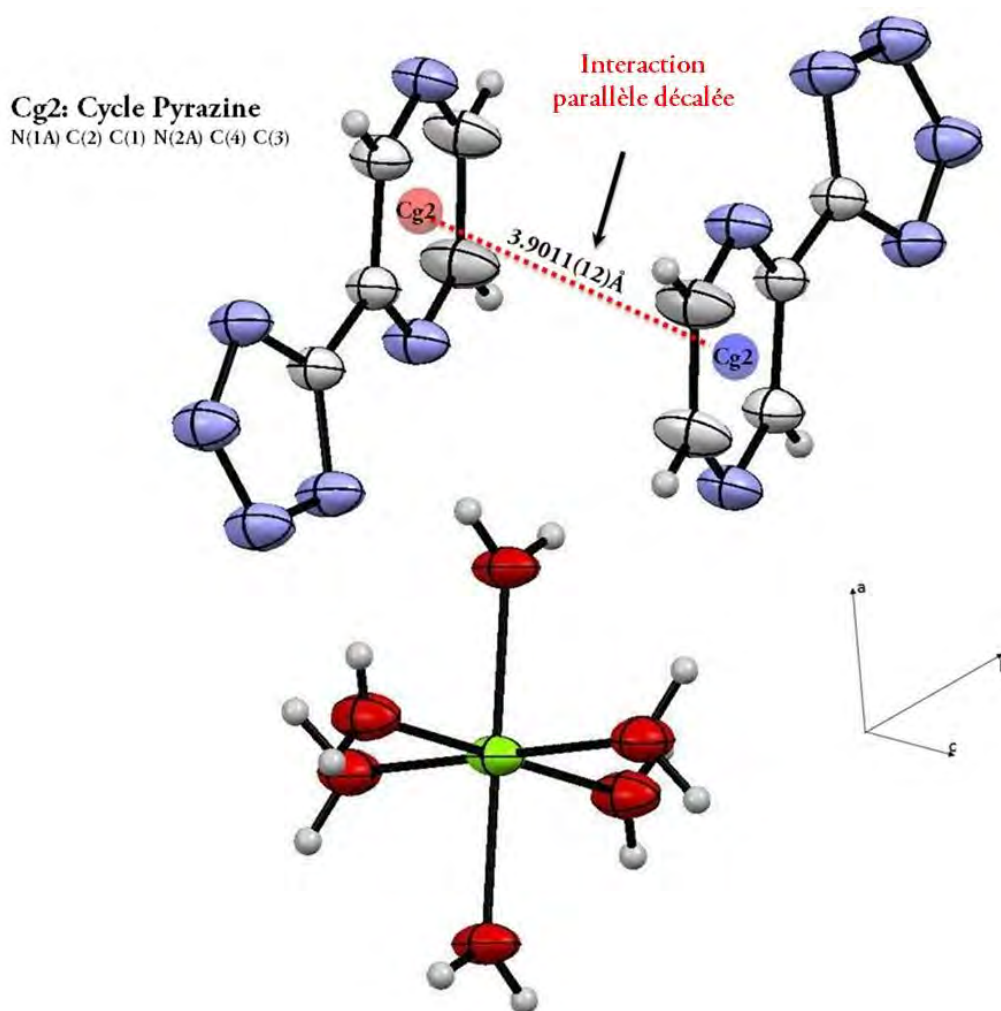


Figure 5 : Représentation de l'interaction π - π parallèle déplacée^[26,27] entre les cycles pyrazine

IV.6. Enchaînement tridimensionnel et topologie

Le réseau tridimensionnel du sel $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pyztz})_2$ peut être simplifié et sa topologie peut aider à mieux comprendre sa structure cristalline.

Comme montré dans les deux parties précédentes, la simplification de tout réseau doit passer par une analyse approfondie des liaisons assurant la cohésion de l'édifice cristallin.

De ce fait il a été considéré que les deux nœuds qui génèrent le réseau tridimensionnel de notre composé sont les deux ions $(\text{Pyztz})^-$ et $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. Le premier (Sc) est considéré 4-coordonné et le second (Ti) est 8-coordonné (Figure 6)

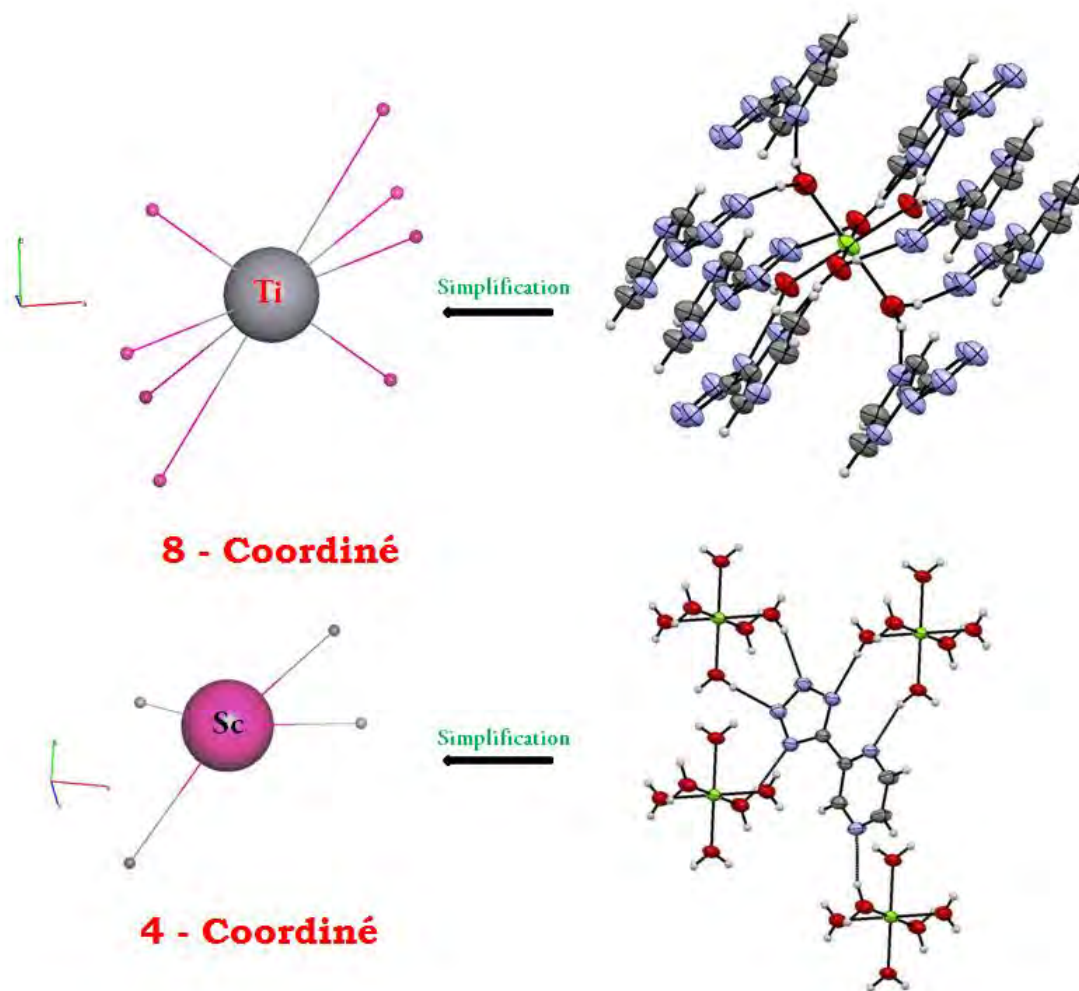


Figure 6 Réduction des ions dans le sel bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate]hexaaquamagnésium(II)

Le réseau tridimensionnel de la structure du composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pyztz})_2$ est basé

essentiellement sur des liaisons hydrogène du type O-H...O et O-H...N.

La simplification de la structure cristalline donne un réseau tridimensionnel à deux nœuds **4,8-c** avec une stœchiométrie **(4-c)2(8-c)**. Le point symbole (Schlafli) pour ce réseau est: $\{4^{12}.6^{12}.8^4\} \{4^6\}_2$ et sa topologie est du type : **flu/fluorite** (Figure 7).

Cette simplification a été observée dans les deux banques de données topologiques (*TTD et TTO collections*), avec la structure des composés :

catena-(μ_4 -4, 4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalato)-bis(μ_2 -4,4'-bipyridine)-diaqua-dinickel(ii) octahydrate)^[20], et catena-[(μ_8 - η^2, η^2 -1,5-Naphthalenedisulfonato)-di-argent(I)]^[21] (Figure 7).

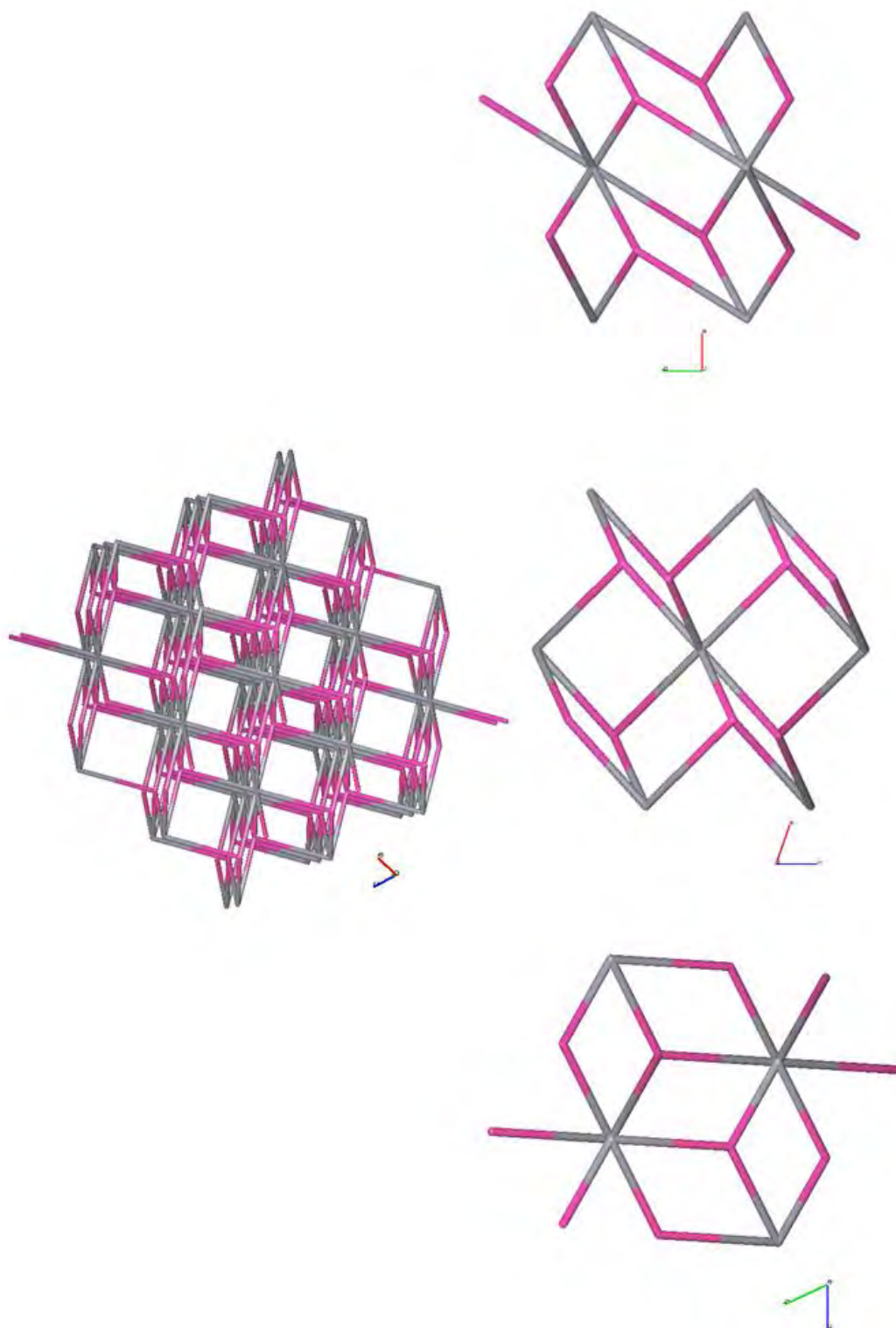


Figure 7 Vue de la simplification et topologie de la structure selon a, b, c

Conclusion

Le cristal du composé bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium(II) cristallise dans un système triclinique. Sa structure tridimensionnelle est formée sur la base d'un réseau mixte de cation hexaaquamagnesium(II) et d'anion 5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate. Ces deux entités sont liées par des liaisons hydrogène fortes et modérées de type O-H...N, qui forment des rubans mixtes construits par des cycles de liaisons hydrogène avec des motifs [$R^2_2(7)$, $R^2_2(9)$ et $R^4_4(10)$] se propageant selon l'axe c. Ces rubans sont liés par des cycles de motifs $R^4_4(16)$, générant ainsi un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène, qui a été simplifié en un réseau tridimensionnel binodal avec une topologie de type 4,8-c flu

Références

- 1-T.M.Klapotke, J.Stierstorfer, *J.Am.Chem.Soc.* (2009), 131, 1122
- 2-T.M.Klapotke, C.M.Sabate, J.M.Welch, *Eur.J.Inorg.Chem.* (2009), , 769
- 3-A.Hammerl, G.Holl, T.M.Klapotke, P.Mayer, H.Noeth, H.Piotrowski, M.Warchhold, *Eur.J.Inorg.Chem.* (2002), , 834
- 4- (a) F. Q. Zhao, P. Chen, S. W. Li, B. C. Wang, H. Du, M. Z. Deng, *Acta Armamentaria*, 2004, 25(1), 30
(b) J. Köhler, R. Mayer, *Explosivstoffe*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 9. Aufl., 1998, 1
- 5- (a) J. C. Song, T. L. Zhang, J. G. Zhang, Y. F. Li, G. X. Ma, K. B. Yu, *Chin. J. Struct. Chem.*, 2004, 23(3), 347
(b) V. A. Ostrovskii, M. S. Pevzner, T. P. Kofmna, M. B. Shcherbinin, and Tselinskii, I. V. (1999). *Targets Heterocycl. Syst.* 3, 467-526.
- 6- Z.Tang, G. T. Zhang, T. L. Zhang, Z. M. Li, L.Yang, J. G. Zhang, X. J. Qiao, *Chem. J. Chinese Universities*, 2011, 32(8), 1870
- 7- H. X.Ma, J. R. Song, K. Z. Xu, R. Z. Hu, Z. Y. Wen, *Energetic Materials*, 2004, 12(3), 158
- 8- (a) Y. H. Ren, J. H. Yi, F. Q. Zhao, Z. Q. Chen, R. Z. Hu, J. R. Song, *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(5), 19
(b)V.Hartdegen, T.M.Klapotke, S.M.Sproll, *Inorg.Chem.* (2009), 48, 9549.
- 9-H. X. Ma, J. R. Song, X. H. Sun, K. Z. Xu, *Thermochimica Acta*, 2002, 389, 43.
- 10- G. Steinhäuser and T. M. Klapotke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3330 – 3347
- 11- (a) Da-Wei Fu, Jing Dai, Jia-Zhen Ge, Heng-Yun Ye, Zhi-Rong Qu *Inorg. Chem. Comm.*13 (2010) 282–285, b) T. Hang, D.-W. Fu, Q. Ye, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, S. D. Huang, *Cryst. Growth Des.* 2009, 9, 2054; c) Q. Ye, Y.-M. Song, G.-X. Wang, K. Chen, D.-W. Fu, P. W. H. Chan, J.-S. Zhu, S. D. Huang, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6554
- 12-D.K.Gupta, S.Singh, P.Mayer, A.Pandey, *Inorg.Chem.Commun.* (2011), 14, 1485.
- 13- (a) J. Dai, X.-Y. Chen, *Acta Cryst.E*, (2011), 67, m171.(b) X.-B. Zhang, Y.-H. Ren, W. Li, F.-Q. Zhao, B.-Z. Wang, J.-R. Song, *Chem.Res.Chin.Univ.* (2013), 29, 627, b)Jing Dai, Xin-Yuan Chen, *Acta Cryst.,E*:(2011), 67, m171
- 14- M. A. Bensegueni, A. Cherouana and S. Dahaoui, *Acta Cryst.* (2015). C71, 222-228
- 15- X.-B. Zhang, Y.-H. Ren, W. Li, F.-Q. Zhao, B.-Z. Wang, J.-R. Song, *Chem.Res.Chin.Univ.* (2013), 29, 627-631
- 16- J. Dai, X.-Y. Chen, *Acta Cryst. E*: (2011), 67, m171
- 17- Y. Qiu, B. Liu, G. Peng, J. Cai, H. Deng & M. Zeller, (2010). *Inorg. Chem. Commun.* 13, 749–752.
- 18- Z.-Q. Liu, W. Dong, & S. W. Ng (2007). *Acta Cryst. E*63, m2943–m2944.
- 19- P.Muller, R. Herbst-Irmer, A. L. SPEK, T. R. Schneider, M. R. Sawaya *Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, 2006
- 20- R.-Q. Zhong, R.-Q. Zou, M. Du, T.Yamada, G.Maruta, S. Takeda, & Q. Xu, (2008). *Dalton Trans.* 17, 2346–2354.
- 21- S. Gao, Z.-Z. Lu, L.-H. Huo, Z.-B. Zhu, & H. Zhao, (2005). *Acta Cryst.* C61, m22–m24.
- 22- Jeffrey, G. A. & Saenger, W. (1991). In *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Berlin: Springer Verlag

ANNEXE 1

Nom du composé :

Bis- (pyrazine-2-tetrazolate) hexa-aqua-magnesium(II)

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mg1	0.5000	0.0000	-0.5000	0.0329 (2)
O1	0.4497 (2)	0.0126 (2)	-0.2498 (2)	0.0439 (4)
O2	0.24537 (19)	-0.1082 (2)	-0.3994 (2)	0.0419 (4)
O3	0.3854 (2)	0.2616 (2)	-0.6021 (2)	0.0418 (4)
N6B	-0.2113 (2)	0.1967 (3)	-0.1037 (2)	0.0427 (4)
N1A	0.0405 (2)	0.2387 (2)	0.0579 (2)	0.0384 (4)
N4B	-0.1302 (2)	0.2159 (3)	-0.3839 (2)	0.0425 (4)
N3B	0.0150 (2)	0.2725 (3)	-0.3718 (2)	0.0387 (4)
C4	0.0813 (2)	0.3041 (3)	-0.1259 (2)	0.0310 (4)
C3	0.2368 (3)	0.4119 (3)	-0.2464 (3)	0.0367 (4)
H3	0.2581	0.4608	-0.3722	0.044*
N2A	0.3558 (2)	0.4467 (2)	-0.1859 (3)	0.0410 (4)
C5	-0.0388 (2)	0.2587 (3)	-0.1991 (2)	0.0317 (4)
N5B	-0.2646 (2)	0.1713 (3)	-0.2246 (3)	0.0451 (5)
C1	0.1606 (3)	0.2737 (3)	0.1177 (3)	0.0484 (6)
H1	0.1373	0.2294	0.2435	0.058*
C2	0.3179 (3)	0.3737 (3)	-0.0027 (3)	0.0474 (6)
H2	0.3992	0.3906	0.0446	0.057*
H11W	0.515 (4)	0.043 (4)	-0.212 (4)	0.079 (10)*
H21W	0.201 (4)	-0.137 (4)	-0.460 (3)	0.074 (10)*
H12W	0.390 (4)	-0.054 (4)	-0.144 (3)	0.077 (10)*
H32W	0.276 (3)	0.286 (4)	-0.541 (4)	0.069 (9)*
H22W	0.173 (3)	-0.135 (4)	-0.290 (3)	0.069 (9)*
H31W	0.447 (3)	0.361 (3)	-0.653 (4)	0.078 (10)*

Paramètres d'agitation thermiques des atomes (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mg1	0.0259 (4)	0.0438 (5)	0.0263 (4)	-0.0137 (4)	-0.0023 (3)	-0.0129 (4)
O1	0.0391 (8)	0.0648 (10)	0.0285 (7)	-0.0208 (7)	-0.0027 (6)	-0.0199 (7)
O2	0.0307 (7)	0.0618 (10)	0.0325 (8)	-0.0218 (6)	0.0005 (6)	-0.0205 (7)

II-3 Synthèse et caractérisation du bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate] hexaaquamagnesium(II)

O3	0.0326 (7)	0.0445 (8)	0.0393 (8)	-0.0121 (6)	-0.0027 (6)	-0.0132 (7)
N6B	0.0308 (8)	0.0649 (12)	0.0342 (9)	-0.0178 (8)	-0.0034 (7)	-0.0220 (8)
N1A	0.0336 (8)	0.0511 (10)	0.0296 (8)	-0.0162 (7)	-0.0073 (6)	-0.0130 (7)
N4B	0.0363 (9)	0.0596 (11)	0.0343 (9)	-0.0138 (8)	-0.0083 (7)	-0.0200 (8)
N3B	0.0299 (8)	0.0529 (10)	0.0332 (8)	-0.0125 (7)	-0.0051 (6)	-0.0180 (8)
C4	0.0259 (8)	0.0345 (9)	0.0305 (9)	-0.0069 (7)	-0.0059 (7)	-0.0122 (7)
C3	0.0328 (9)	0.0406 (10)	0.0310 (9)	-0.0122 (8)	-0.0051 (7)	-0.0102 (8)
N2A	0.0335 (8)	0.0430 (10)	0.0431 (10)	-0.0152 (7)	-0.0086 (7)	-0.0132 (8)
C5	0.0271 (8)	0.0375 (10)	0.0285 (9)	-0.0088 (7)	-0.0065 (7)	-0.0115 (7)
N5B	0.0337 (9)	0.0665 (12)	0.0392 (9)	-0.0168 (8)	-0.0070 (7)	-0.0240 (9)
C1	0.0461 (12)	0.0654 (15)	0.0322 (10)	-0.0252 (11)	-0.0119 (9)	-0.0116 (10)
C2	0.0418 (11)	0.0568 (14)	0.0445 (12)	-0.0209 (10)	-0.0179 (9)	-0.0120 (10)

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

Mg1—O2	2.0496 (13)	N1A—C1	1.348 (3)
Mg1—O1	2.0900 (14)	N1A—C4	1.351 (2)
Mg1—O3	2.1231 (16)	N4B—N5B	1.325 (2)
O1—H11W	0.821 (18)	N4B—N3B	1.357 (2)
O1—H12W	0.827 (17)	N3B—C5	1.344 (2)
O2—H21W	0.845 (17)	C4—C3	1.406 (2)
O2—H22W	0.851 (17)	C4—C5	1.482 (3)
O3—H32W	0.876 (17)	C3—N2A	1.345 (3)
O3—H31W	0.870 (17)	C3—H3	0.9300
N6B—C5	1.349 (2)	N2A—C2	1.345 (3)
N6B—N5B	1.359 (2)	C1—C2	1.389 (3)
C2—H2	0.9300	C1—H1	0.9300
O2 ⁱ —Mg1—O2	180.00 (10)	H32W—O3—H31W	105 (2)
O2 ⁱ —Mg1—O1 ⁱ	89.08 (6)	C5—N6B—N5B	104.40 (16)
O2—Mg1—O1 ⁱ	90.92 (6)	C1—N1A—C4	116.77 (16)
O2 ⁱ —Mg1—O1	90.92 (6)	N5B—N4B—N3B	109.11 (16)
O2—Mg1—O1	89.08 (6)	C5—N3B—N4B	105.00 (15)
O1 ⁱ —Mg1—O1	180.0	N1A—C4—C3	120.56 (17)
O2 ⁱ —Mg1—O3	90.89 (6)	N1A—C4—C5	119.06 (15)
O2—Mg1—O3	89.11 (6)	C3—C4—C5	120.37 (17)
O1 ⁱ —Mg1—O3	89.77 (7)	N2A—C3—C4	122.29 (18)
O1—Mg1—O3	90.23 (7)	N2A—C3—H3	118.9

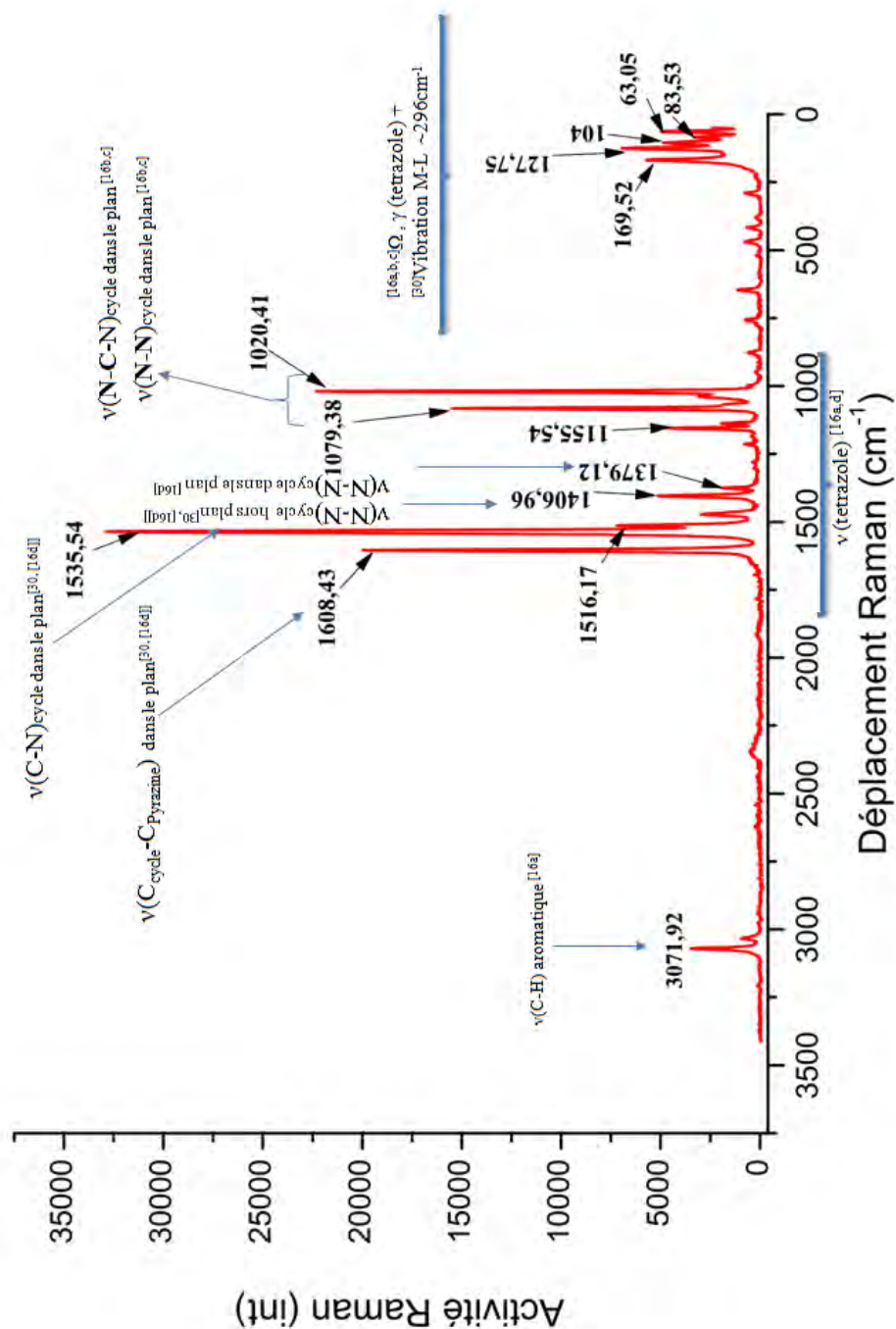
O2 ⁱ —Mg1—O3 ⁱ	89.11 (6)	C4—C3—H3	118.9
O2—Mg1—O3 ⁱ	90.89 (6)	C3—N2A—C2	116.44 (17)
O1 ⁱ —Mg1—O3 ⁱ	90.23 (7)	N3B—C5—N6B	111.72 (16)
O1—Mg1—O3 ⁱ	89.77 (7)	N3B—C5—C4	122.89 (16)
O3—Mg1—O3 ⁱ	180.0	N6B—C5—C4	125.38 (17)
Mg1—O1—H11W	131 (2)	N4B—N5B—N6B	109.77 (16)
Mg1—O1—H12W	131 (2)	N1A—C1—C2	122.1 (2)
H11W—O1—H12W	91.2 (18)	N1A—C1—H1	119.0
Mg1—O2—H21W	124.1 (19)	C2—C1—H1	119.0
Mg1—O2—H22W	124.3 (18)	N2A—C2—C1	121.7 (2)
H21W—O2—H22W	111 (2)	N2A—C2—H2	119.1
Mg1—O3—H32W	120.6 (19)	C1—C2—H2	119.1
Mg1—O3—H31W	123 (2)		
N5B—N4B—N3B—C5	0.3 (2)	N1A—C4—C5—N3B	-160.71 (19)
C1—N1A—C4—C3	-3.6 (3)	C3—C4—C5—N3B	18.5 (3)
C1—N1A—C4—C5	175.6 (2)	N1A—C4—C5—N6B	18.1 (3)
N1A—C4—C3—N2A	3.6 (3)	C3—C4—C5—N6B	-162.7 (2)
C5—C4—C3—N2A	-175.64 (19)	N3B—N4B—N5B—N6B	-0.2 (3)
C4—C3—N2A—C2	-0.4 (3)	C5—N6B—N5B—N4B	0.1 (3)
N4B—N3B—C5—N6B	-0.2 (2)	C4—N1A—C1—C2	0.7 (4)
N4B—N3B—C5—C4	178.75 (18)	C3—N2A—C2—C1	-2.5 (4)
N5B—N6B—C5—N3B	0.1 (2)	N1A—C1—C2—N2A	2.4 (4)
N5B—N6B—C5—C4	-178.85 (19)		

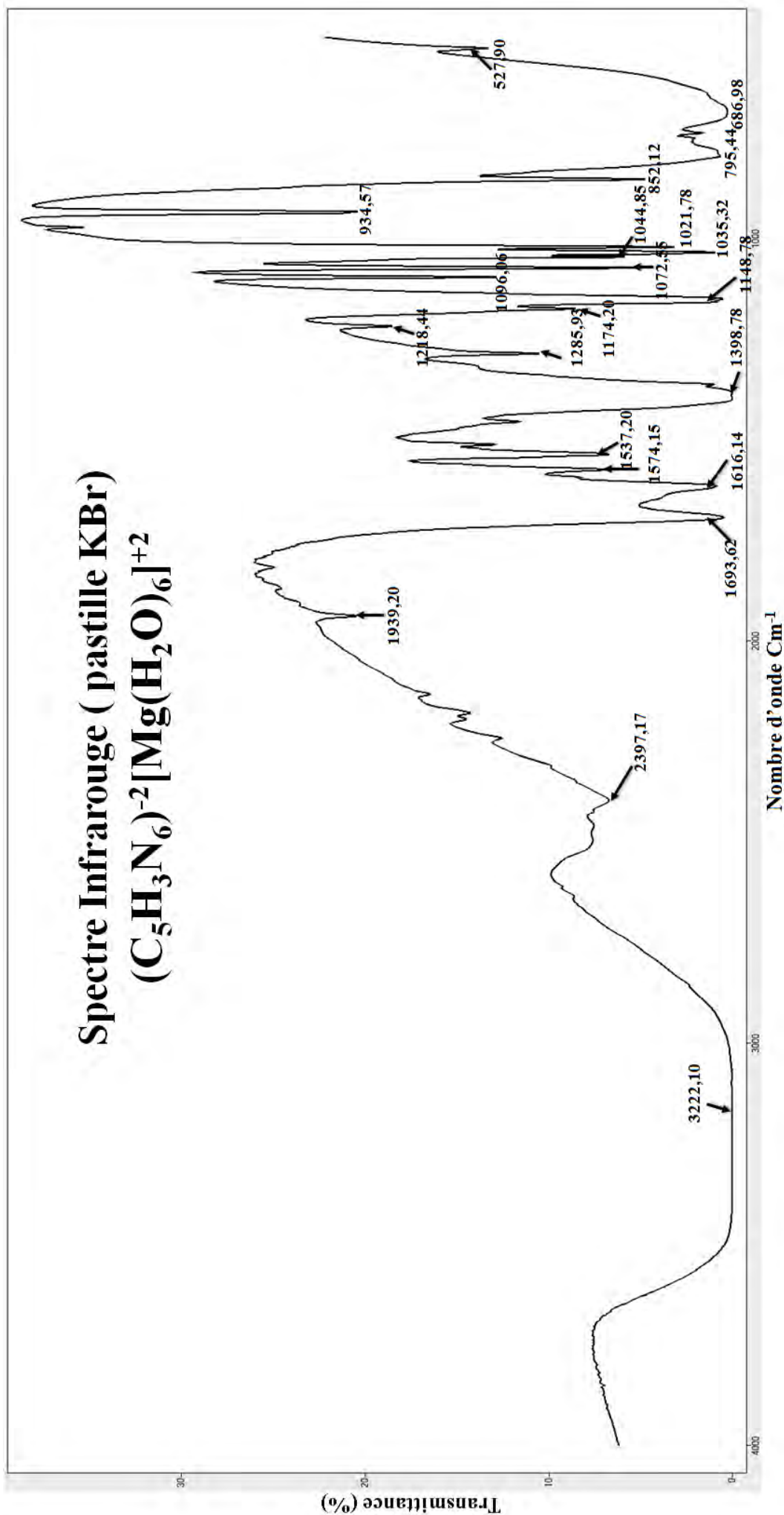
Symmetry code: (i) $-x+1, -y, -z-1$.

Annexe 2 Spectres

Spectre Raman et infrarouge du composé :

Bis- (pyrazine-2-tetrazolate) hexa-aqua-magnesium(II)





CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base du ligand :

((azanediyl)ditetrazolato)

- Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ 3N1,N1':N2] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ 3N1,N1':N2] bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]
- bis[μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ 3N1,N1':N2]- bis[μ -5,5'- (azanediyl) ditetrazolato- κ 3N1,N1':N2]-di-calcium tetrahydrate
- bis[μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ 3N1,N1':N2]- bis[μ -5,5'- (azanediyl) ditetrazolato- κ 3N1,N1':N2]-di-barium

CHAPITRE III-1

Synthèse et caractérisation du composé:

**Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-
(azanediyl)ditetrazolato- κ^3 N1,N1':N2] hemi{bis[μ -5,5'-
(azanediyl)ditetrazolato- κ^3 N1,N1':N2]
bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]**

I. Introduction

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la synthèse du ligand ((azanediyl)ditetrazolato) *insitu* par voie hydrothermale[1]. Ce ligand a la particularité d'adopter différents modes de coordination avec des ions métalliques, utilisant ses atomes d'azote des deux cycles tétrazole et du groupement amine. Ces modes de coordination donnent une grande variété de nouveaux composés mono, bi ou poly métalliques, avec des structures uni, di ou tridimensionnelles[2]. En outre, ce ligand peut aussi donner des sels énergétiques en raison de son état d'ionisation négative[3]. Le ligand ((azanediyl)ditetrazolato) a été utilisé pour la synthèse de deux complexes et un polymère de coordination, qui feront l'objet d'étude dans ce chapitre.

Le nom du ligand ((azanediyl)ditetrazolato) sera abrégé ici (H₂BTA) peut présenter quatre formes différentes en fonction de son état d'ionisation ; (i) le ligand neutre H₂BTA, (ii) la forme déprotonée HBTA⁻, (iii) la forme doublement déprotonée BTA⁻² ou (iv) triplement déprotonée BTA⁻³ [4].

On trouve dans la Cambridge CCDC Conquest V5.36 (*dernière mise à jour: Février 2015*)). 36 Résultats seulement à base de ce ligand, ce qui nous a poussé à élaborer de nouveaux composés afin d'aboutir à de nouveaux réseaux uni di ou tridimensionnels avec des topologies nouvelles.

Dans le cadre de cette étude, trois nouveaux composés à base de ce ligand et de métaux alcalino-terreux, ont été obtenus par le biais de synthèses *insitu*. Le premier est un polymère unidimensionnel et les deux autres sont des dimères à base de calcium et barium. Ils seront traités dans le chapitre III-2 et III-3 respectivement, par une étude détaillée de leur structures cristallines par diffraction des RX et par des études physiques de stabilité thermique (ATG,DSC), et spectroscopiques telles que (FT-IR ou Spectroscopie Raman).

II. Définition :

Comme il a été déjà dit dans la partie introduction, le ligand ((azanediy)ditetrazolato) adopte plusieurs modes de coordinations, et pour pouvoir mieux étudier ces modes, on propose tout d'abord une classification de ces derniers selon leur façon de lier avec le métal. Cette classification s'appuie sur le fait que ce ligand a la particularité d'avoir quatre différentes formes selon leur état de déprotonation (schéma-1). Ceci nous permettra par la suite dans ce chapitre de mieux comprendre la balance de charge au sein des complexes synthétisés.

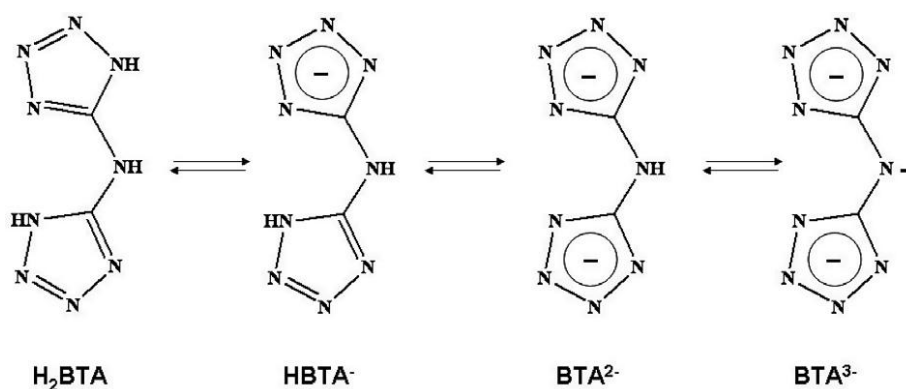


Schéma 1: Représentation des différents états de déprotonation du ligand ((azanediy)ditetrazolato)

La structure cristalline du composé **Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ^3 N¹,N^{1'}:N⁵] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ^3 N¹,N^{1'}:N²]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]** nommé ici : [(BTA)Mg]_n a été étudié par diffraction RX sur monocristal, en se basant sur son réseau de liaisons hydrogène.

III. Préparation des échantillons et caractérisations préalables

Le composé étudié dans cette partie a été synthétisé au laboratoire CRM² Nancy-France. Le ligand et le polymère ont été obtenu *insitu* selon le protocole détaillé dans la partie théorique

de ce manuscrit il est à rappeler aussi que les produits de départ utilisés dans cette synthèse n'ont subi aucun traitement préalable.

III. 1. Synthèse et cristallisation du composé [(BTA)Mg]_n

Le composé (I) a été préparé par la réaction d'une solution équimolaire de H₂BTA, synthétisé selon le procédé détaillé par Zhao et ses collaborateurs [2], et de nitrate de magnésium hexahydrate dans une solution aqueuse dans des conditions hydrothermales. Le mélange a été introduit dans un téflon de 25 ml mis dans un autoclave en acier inoxydable scellé et chauffé à 180°C pendant 3 jours. Des cristaux incolores ont été obtenus après une période d'un mois d'évaporation lente de la solution à la température ambiante.

Le schéma de la molécule est représenté ci après :

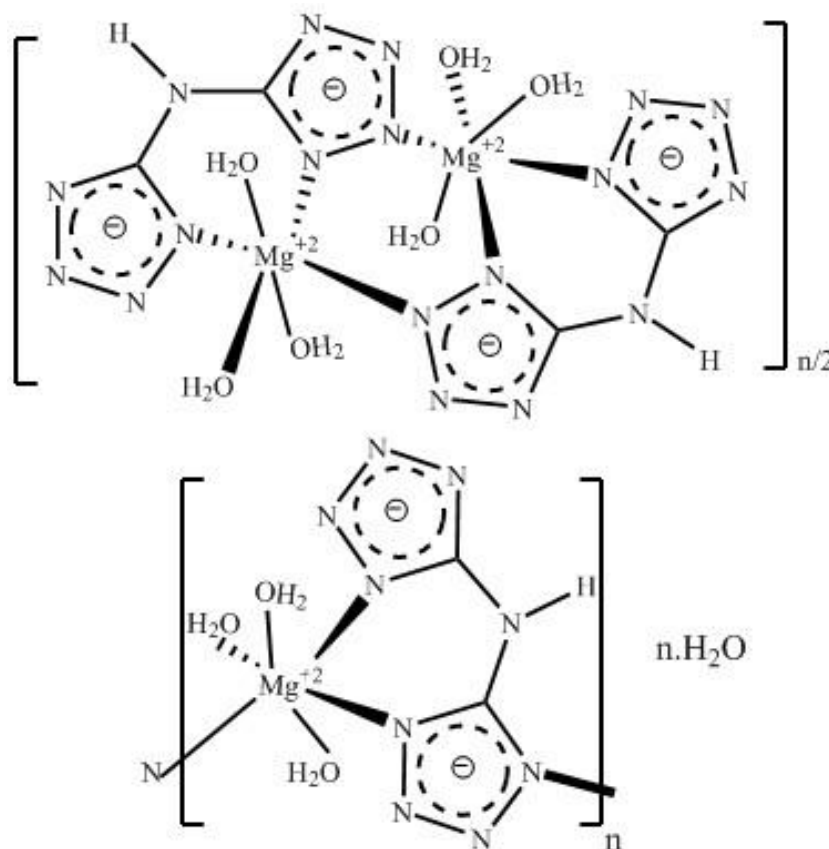


Schéma 3- représentation du polymère [(BTA)Mg]_n

La qualité des monocristaux du composé **[(BTA)Mg]_n** a été améliorée par évaporation lente de la solution contenant le mélange équimolaire (dicyanamide , azoture de sodium et l'eau comme solvant) à l'air libre en couvrant les piluliers par du parafilm permettant d'obtenir des cristaux sous forme de bâtonnets adéquats pour une détermination structurale par diffraction RX

III. 2. Résultats d'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission

Les mesures de spectroscopie infrarouge de ce composé ont été réalisées à l'aide du spectromètre Perkin–Elmer FT–IR spectrophotometer Spectrum 1000 IR, dans la gamme de fréquences de 500 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹ à 23 ± 1°C. Le spectre du composé a été mesuré en transmission, les fréquences et les bandes d'absorption caractéristiques du composé sont mentionnées dans le Tableau 3-1, (*Pour plus de détails voir le spectre du composé dans annexes 2 spectres*).

On note l'absence des deux bandes caractéristiques de la fonction nitrile et du groupement azoture à 2200–2080 cm⁻¹ et 2140cm⁻¹ respectivement. Une bande de vibration à 1614 attribuée à la fonction amine secondaire N-H, on trouve aussi les bandes de vibration d'élongation des liaisons du groupement tétrazole : 1545,15 cm⁻¹, 1432,46 cm⁻¹, 1283,95 cm⁻¹, 1021,89 cm⁻¹, 1089,15 cm⁻¹, 1035.84 cm⁻¹, 1179.34 cm⁻¹, 1508.14 cm⁻¹, 1086.41 cm⁻¹, 1384.28 cm⁻¹, 1282.02cm⁻¹. Les bandes correspondants à vibration d'élongation et de flexion du groupement tétrazole sont aux environs de 723.40, 646,01, 549,29cm⁻¹ .

Tableau 3-1 Fréquences des bandes d'absorption Infrarouge du composé [(BTA)Mg]_n

$\nu_{\text{calculé}} / \text{cm}^{-1}$ (IR) ^[3,4,10,11]	$\nu_{\text{Mesuré}} / \text{cm}^{-1}$ (IR)	Mode IR
-	1508.14 (s)	$\nu(\text{C-N})_{\text{rg}}$
-	1086.41(w)	$\nu(\text{N-N})_{\text{rg}}$
1383	1384.28 (s)	$\nu_{\text{sym}}(\text{N-C-N})^{\text{b}}_{\text{rg}}$
1294	1282.02 (m)	$\nu_{\text{sym}}(\text{N-C-N})^{\text{a}}_{\text{rg}}$
1024	1046.32(s)	$\delta(\text{N-C-N})^{\text{b}}_{\text{rg}}$
763	749.30 (s)	$\gamma(\text{N-C-N})^{\text{a}}_{\text{rg}}$
-	1035.84(m)	$\nu(\text{N=N})_{\text{rg}}$
1182	1179.34 (m)	$\nu_{\text{asym}}(\text{Tetrazole})^{\text{a}}$
1163	1154.67 (s)	$\nu_{\text{sym}}(\text{Tetrazole})^{\text{b}}$
718	723.40(s)	$\gamma(\text{Tetrazole})^{\text{a}}$
664	646,01 (m)	$\gamma(\text{Tetrazole})^{\text{b}}$
522	549,29 (m)	$\omega(\text{Tetrazole})^{\text{a}}$
-	3368,52 (s)	$\nu\text{O-H}(\text{H}_2\text{O})$
	1614,00(s)	NH (amine secondaire)

** : ν : Allongement ou *elongation*, δ : flexion ou bending dans le plan, γ , flexion ou bending en dehors du plan, ω : Blancement ou *rocking* dans le plan, rg: cycle, (s): forte, (w): faible, m:(modérée), a: en dehors du plan, b: en phase; asymm : asymétrique et symm : symétrique.

III. 3. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman

Le spectre Raman du composé a été réalisé à l'aide d'un Microscope Raman DXR, thermo scientifique équipé d'une source laser ($\lambda_{\text{ex}} = 532\text{nm}$). Les bandes d'activité Raman ont été observées déjà dans le spectre infrarouge et qui confirment la présence de la plupart des fonctions caractéristiques du composé (Annexe 2) ;

La zone entre $1000\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ est l'empreinte confirmant la présence du groupement tétrazole avec des bandes d'élongation ($\nu(\text{tetrazole})$)^[16a,d] observées aussi avec le composé précédent.

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

On observe à $1535,54\text{cm}^{-1}$ les bandes correspondant à $\nu(\text{C-N})_{\text{cycle}}$ dans le plan, à $1379,12\text{ cm}^{-1}$ la bande correspondant à $\nu(\text{N-N})_{\text{cycle}}$ dans le plan [16d] , à $1406,95\text{cm}^{-1}$ $\nu(\text{N-N})_{\text{cycle}}$ hors plan[30, 16d] , et entre $1020\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ la bande correspondant à $\nu(\text{N-C-N})_{\text{cycle}}$ dans le plan [16b,c] et $\nu(\text{N-N})_{\text{cycle}}$ dans le plan [16b,c] (Tableau 3-2). Ajouté à celles-ci on observe la zone de vibrations de balancement ω , de flexion γ , (tetrazole) [16a,b,c] située entre $70\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Tandis que les bandes d'absorption correspondant aux bandes de vibration métal-ligand sont autour de 296cm^{-1} [30]. Le spectre du composé est représenté dans l'annexe 2.

Tableau 3-2 Fréquences des bandes d'activité Raman du composé $[(\text{BTA})\text{Mg}]_n$

$\nu_{\text{Mesuré}}/\text{cm}^{-1}$ (Raman)	Mode
1545,15	$\nu(\text{C-N})_{\text{rg}}^{\text{b}}$
1432,46	$\nu(\text{N-N})_{\text{rg}}$
1283,95	$\nu(\text{N-N})_{\text{rg}}$
1021,89	$\nu(\text{N=N})_{\text{rg}}$
1089,15	$\nu(\text{N-C-N})_{\text{rg}}^{\text{b}}$
51,37-210,35	M-L + ω γ (Tetrazole) ^a

b dans le plan, a en dehors du plan, ν : élongation ω balancement γ flexion

IV. Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal

IV. 1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X

La mesure par diffraction des rayons X de ce polymère a été effectuée sur un diffractomètre du type Agilent SuperNova muni d'un détecteur CCD. Le cristal est trempé thermiquement par un jet d'azote (techniques expérimentales 1.2.a).

IV 2. Résultats de diffraction RX sur monocristal

Les positions des atomes d'hydrogène attachés aux atomes N et O ont été affinés, (voir annexe techniques expérimentales 1.2 .a. Les données cristallographiques et expérimentales ainsi que les résultats d'affinement sont résumées dans le tableau 1 ;

Tableau 1. Données de diffraction RX sur monocristal du complexe 1

Données cristallographiques

Formule : [Mg(C ₂ HN ₉)(H ₂ O) ₃][Mg ₂ (C ₂ HN ₉) ₂ (H ₂ O) ₆] _{0.5} H ₂ O	Groupe d'espace : P2 ₁ 2 ₁ 2
Masse moléculaire Mw : 476.97	Dc (mg.m⁻³) : 1.783
a[Å] : 10.193 (3)	μ (mm⁻¹) : 0.22
b[Å] : 23.924 (2)	θ_{\min}, θ_{\max} : 1.7 , 30°
c[Å] : 7.284 (3)	Couleur du cristal : Transparent
Système : Orthorhombique	F(000) : 984
Z : 4	V[Å³] : 1776.3 (9)

Données expérimentales

Température de mesure : 100(2)K	Fraction en θ : 99.8%
Radiation utilisée : K α (Mo) 0.71073	$h_{\min,\max}/k_{\min,\max}/l_{\min,\max}$: -14,12 / -33 , 27 / -7,10
Nombre de réflexions total: 11710	R_{int} 0.026
Nombre de réflexions utilisées : 4077	Nombre de paramètres : 345

Données d'affinement :

GOF 1.05	$\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$(e.Å⁻³) : -0.32 , 0.32
R₁[I>2σ(I)]^a 0.047	wR₂ (all data)^b 0.082
Pairs de Friedel : 2211	Paramètre absolu de structure : 0.2 (2)

IV.3. Structure cristalline du complexe 1 : [(BTA)Mg]_n

Le composé présenté ici dans ce chapitre est mixte, formé d'un dimère et d'un polymère hydraté. Il est constitué d'une entité organique anionique chargée (-2) qui est le 5,5'-(azanediy) de ditetrazolate nommé ici (BTA⁻²), et qui constitue le ligand chélatant le cation du magnésium(II).

Il cristallise dans le système orthorhombique dont les données cristallographiques et d'affinement susmentionnées. L'unité asymétrique contient quatre unités moléculaires dans la maille ; à savoir le monomère [Mg(BTA)(H₂O)₃] qui génère une chaîne polymérique unidimensionnelle à base de magnésium et du ligand tétrazolate, une moitié d'un dimère [Mg₂(BTA)₂(H₂O)₆] qui est situé autour d'un axe binaire et deux demi molécules d'eau qui sont également situées sur un axe binaire (Figure 1).

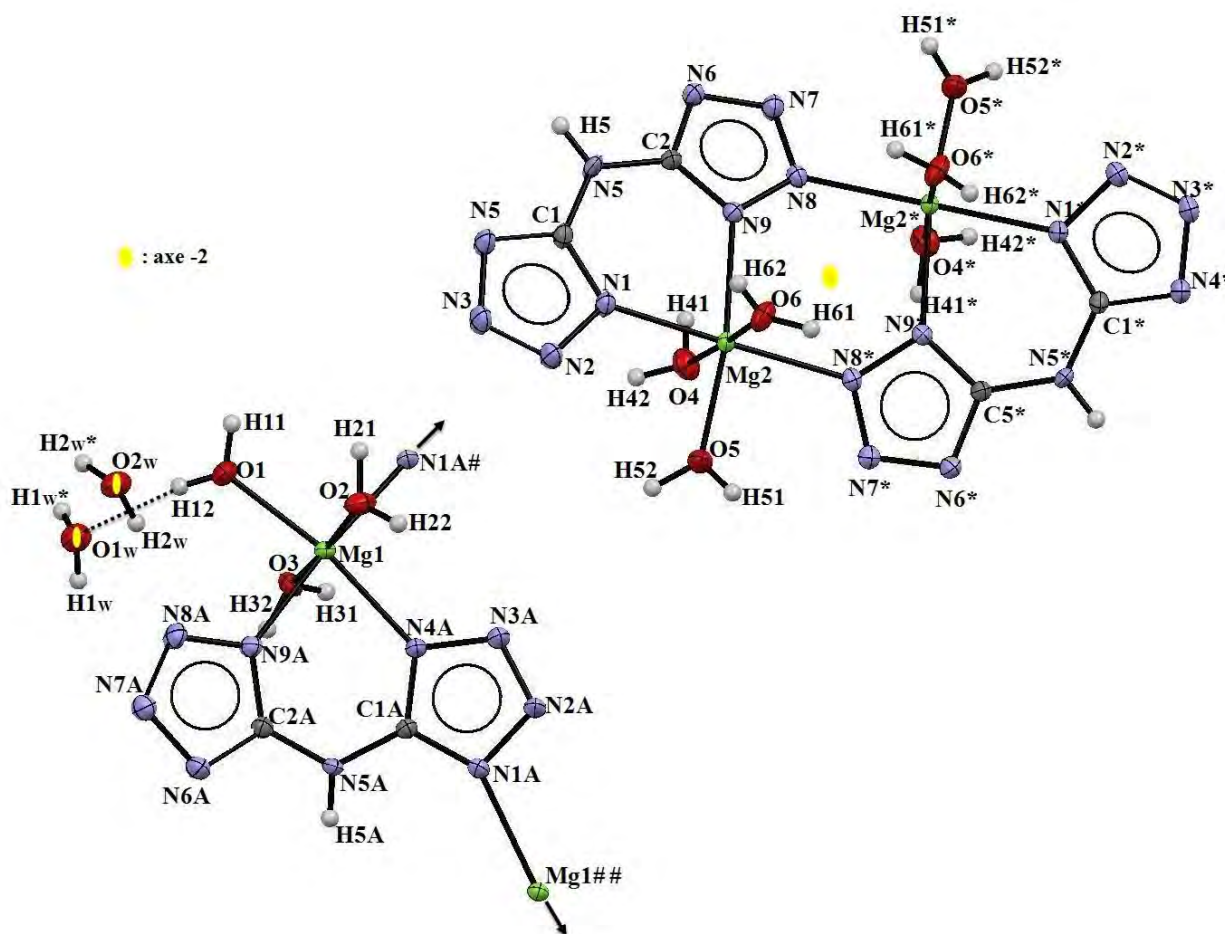


Figure 1 : Diagramme ORTEP du $[(BTA)Mg]_n$ les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés au niveau de probabilité 50%. Les atomes marqués par l'astérisque (*), un dièse (#) et un double dièse (##) ont la symétrie de position : $(-x + 1, -y, z)$, $(x-1/2, -y + 1/2, -z)$ et $(x + 1/2, -y + 1/2, -z)$, respectivement.

La structure cristalline est donc constituée de deux isomères de composition différentes à base d'un ligand tétrazolate et un atome de magnésium hydraté. Le premier isomère a une forme polymérique et le second est situé sur un axe de symétrie binaire, sous sa forme dimérique (Figure1). Une structure isotype basée sur un centre métallique de zinc, et possédant le même ligand chélatant avec le même mode de coordination que celui présenté par $[(BTA)Mg]_n$ et

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

générant une chaîne polymérique unidimensionnelle en zigzag, a été décrite antérieurement par Zhao-Qing Liu et ses collaborateurs [8].

IV.4. Géométrie du complexe et environnement du métal

Le ligand doublement déprotoné BTA^{2-} dans ce polymère, comporte un groupement amino qui est lié directement aux deux cycles tétrazolate, qui sont à leur tour coordonnés aux ions magnésium, formant des dimères et des chaînes de polymère unidimensionnelles. Il agit comme un ligand ponteur chélate avec un mode tridenté, qui a été décrit par Rodriguez-Dieguez et ses collaborateurs comme μ_2 -1,1:2 [4]. Ce mode de coordination est identique à celui de COLBOV (Schéma 2).

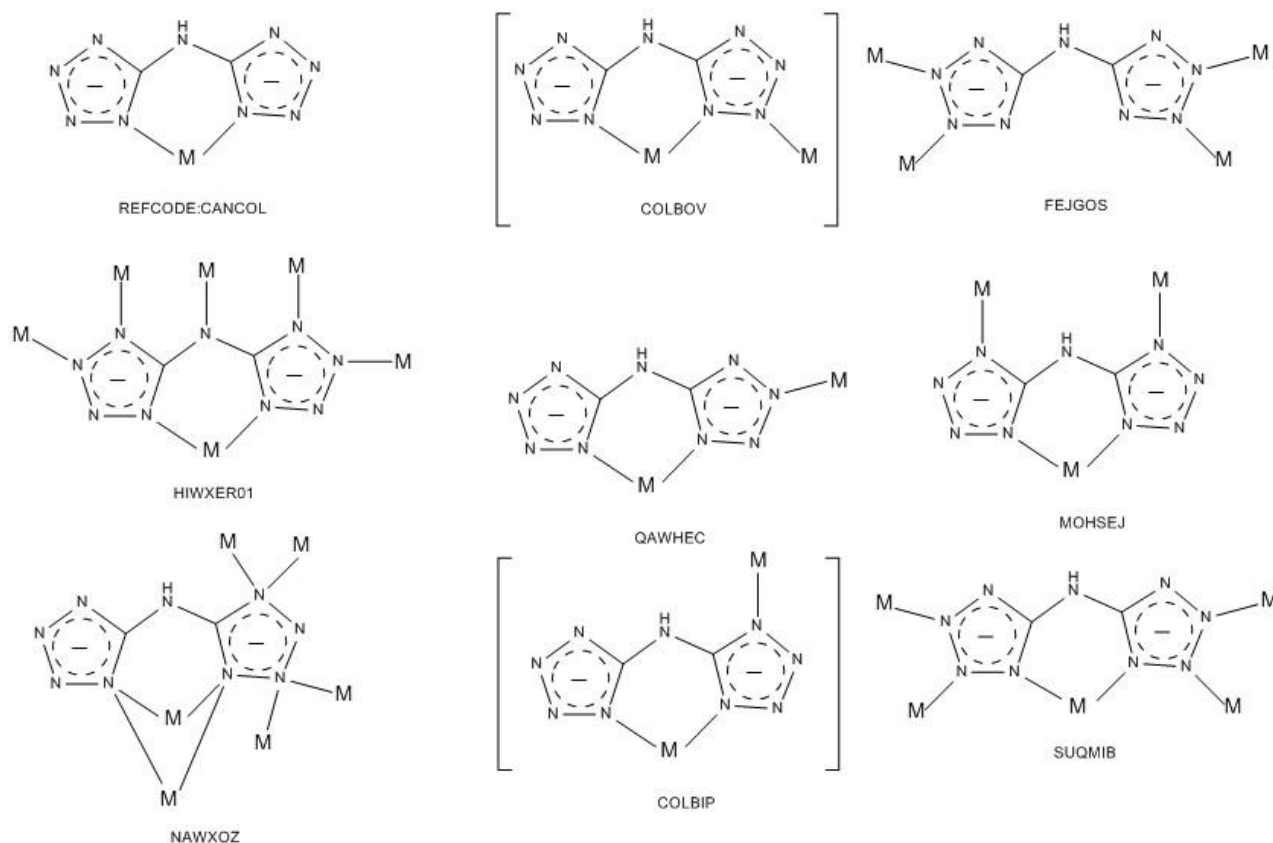


Schéma 2: les différents modes de coordination du ligand pyrazine-tétrazolato observée dans la (CSD V 5.36 (mai 2015)).

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

On note aussi la présence de onze molécules d'eau, dont six liées à deux atomes de magnésium du dimère, trois autres sont liées au centre Mg de la chaîne polymérique, et deux autres molécules jouant le rôle de solvant reliant les dimères et les chaînes polymériques par des liaisons hydrogène (Figure 1).

Similairement à d'autre complexes binucléaires avec le même ligand (Lin *et al.*, 2008. Lu *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008), on observe souvent un cycle à six atome [Mg (N-N)₂Mg] avec une distance Mg...Mg est de 4,193(2)Å, généré par un axe binaire situé au milieu de ce dernier donnant lieu à un dimère. Ce cycle est formé par les atomes de N9 et N8 du cycle tétrazolate situés dans des positions cis du même plan de BTA⁻². On observe aussi une déviation d'environ de 0,136Å par rapport au plan moyen de cet hexagone (Figure 2)

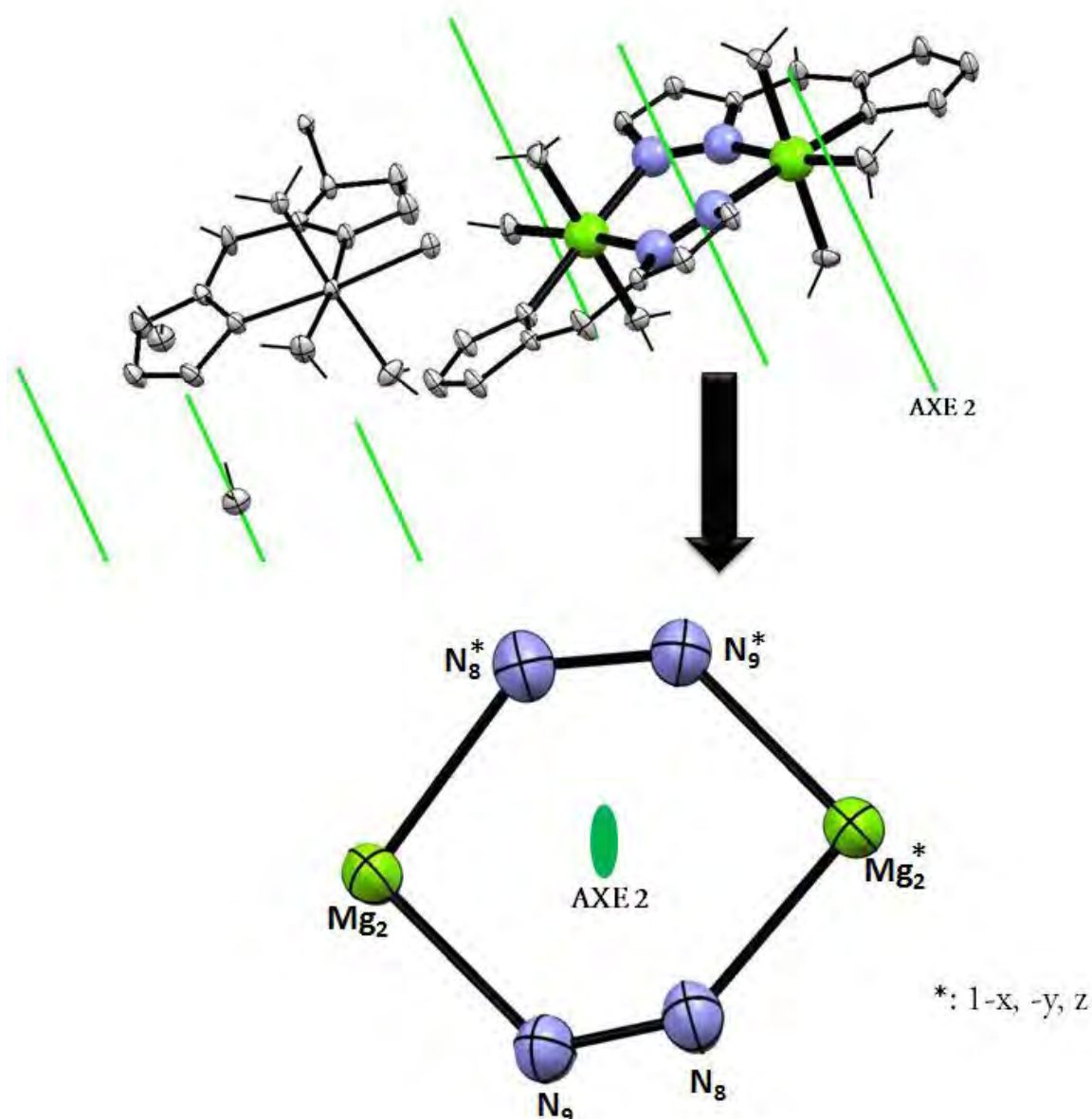


Figure 2 Représentation du cycle hexagone [Mg (N-N)₂Mg]

Chaque atome Mg1 et Mg2 lie trois atomes d'azote de deux ligands BTA⁻², et une molécule d'eau en position équatoriale par rapport au plan et à deux autres ligands aqua en positions apicales, générant une géométrie octaédrique. Les distances de liaisons autour du centre Mg sont dans l'intervalle de 2,030(2) Å - 2,096(2)Å et 2,156(2) Å - 2,245(2) Å pour les liaisons Mg-O et Mg-N, respectivement. Les détails de la géométrie de coordination autour de l'atome Mg1 et Mg2 et l'enchaînement de leurs polyèdres sont représentés dans la figure 3.

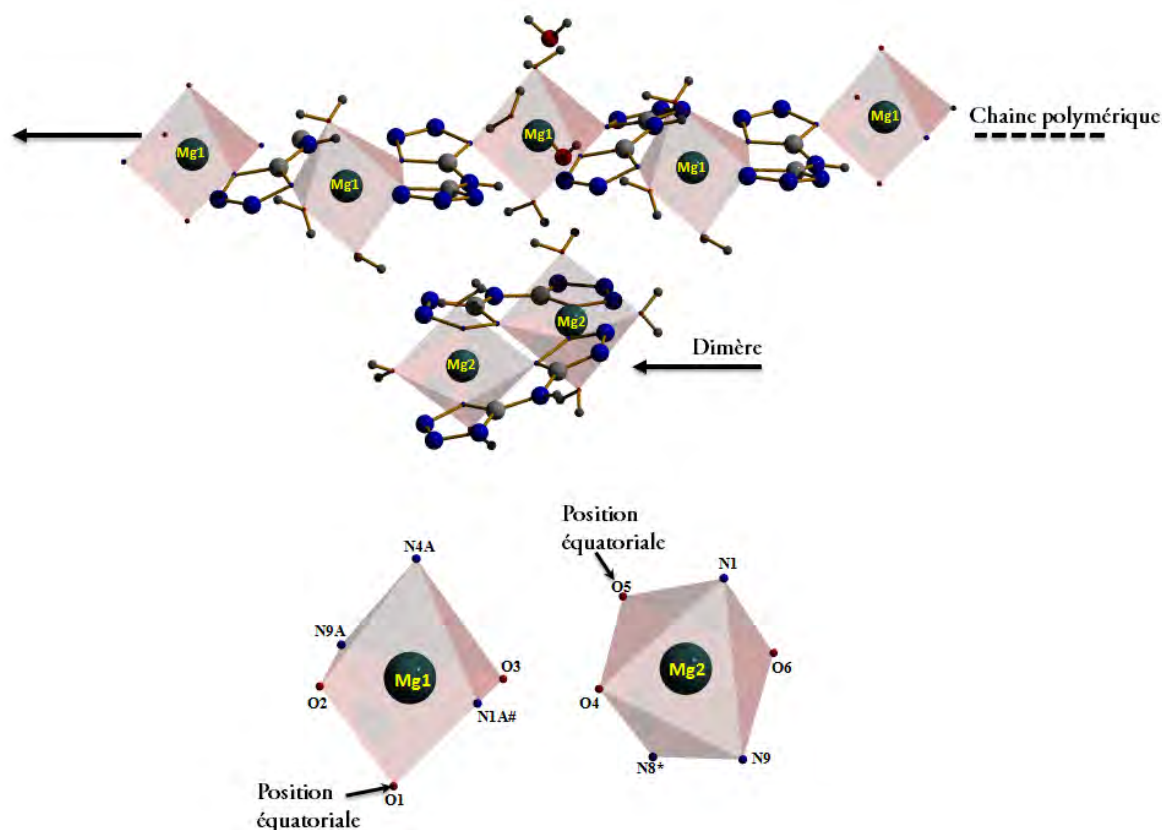


Figure 3: Géométrie autour des deux ion Mg1 et Mg2

Les liaisons C-N dans le ligand BTA⁻² sont plus courtes que la longueur d'une liaison simple C-N, et significativement plus longues que celle d'une double liaison C=N (voir annexe1), ce qui indique la présence du caractère aromatique pour cette liaison. Une tendance similaire est observée pour les liaisons N-N, fournissant un système aromatique délocalisé. En outre, les angles N-C-N et N-N-N des cycles tétrazolate sont proches et en bon accord avec celles trouvées dans d'autres structures avec le même ligand[5,6].

IV.5. Enchaînement tridimensionnel de la structure :

La structure tridimensionnelle du composé est essentiellement bâtie sur la base d'un enchaînement d'octaèdres selon les trois directions de l'espace, on distingue deux octaèdres ($Mg_2N_3O_3$) généré par le dimère, et ($Mg_1N_3O_3$) généré par le polymère.

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediyl)ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

L'octaèdre ($Mg_1N_3O_3$) s'enchaîne le long de l'axe a en zigzag, formant une chaîne polymérique unidimensionnelle, tandis que le deuxième octaèdre ($Mg_2N_3O_3$) s'insère entre deux chaînes d'octaèdres. Dans la figure 4 on représente des projections de cet enchaînement selon les trois directions cristallographiques.

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

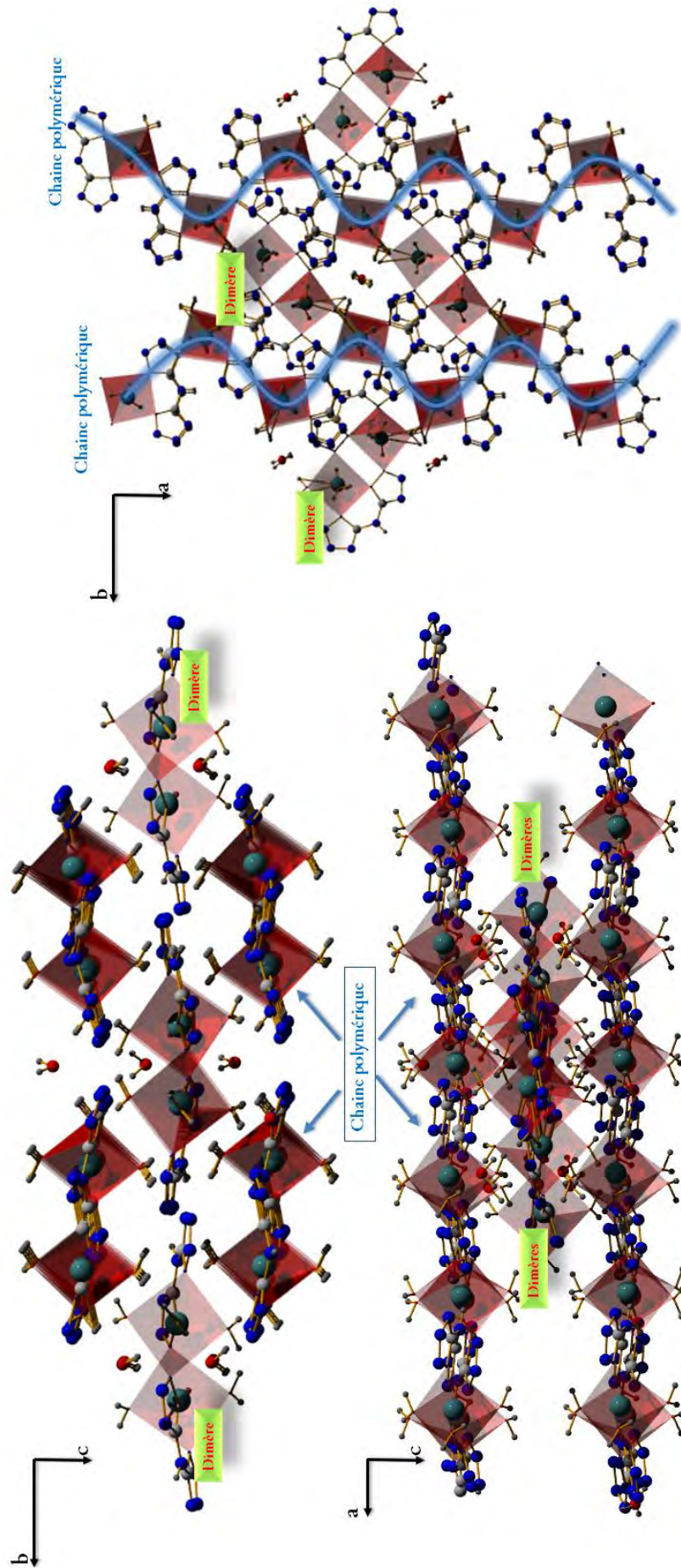


Figure 4 Enchainement des octaèdre ($Mg_1O_3N_3$) et ($Mg_2O_3N_3$)

IV.6. Etude des interactions intermoléculaires (électrostatiques et liaisons hydrogène) :

La structure tridimensionnelle du composé [(BTA)Mg]_n est assurée par un réseau complexe de liaisons hydrogène, ce dernier est décortiqué et les liaisons hydrogène ont été analysées avec soin. En plus on note aussi la présence des interactions intermoléculaires, faibles représentées par des interactions π - π . Nous détaillons dans cette partie ces interactions en tentant de décrire la structure tridimensionnelle.

IV.6.1 Etude des liaisons hydrogène

Dans le réseau tridimensionnel de ce composé, les chaînes de polymères et les dimères sont liés le long des trois directions cristallographiques par des liaisons hydrogène fortes et modérées de type O-H...O et O-H...N. Les liaisons hydrogène N-H...N agissent comme des liaisons hydrogène inter-dimère et intrapolymère, renforçant la cohésion intrinsèque des chaînes de polymère et l'empilement des dimères.

Toutes les liaisons hydrogène assurée par le ligand aqua sont à trois centres[9], sauf celles de type Ow-H...N qui sont à deux centres. Elles sont considérées fortes et modérées, inter et intramoléculaires. Ces liaisons sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 Liaisons hydrogène dans le composé [(BTA)Mg]_n (Distances mesurées en Å, et angles en °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O1 _W —H1 _W ···N7 ⁱ	0.83 (3)	2.17 (3)	2.980 (3)	166 (3)
O2 _W —H2 _W ···N8 _A	0.85 (3)	2.12 (3)	2.966 (3)	172 (3)
N5—H5···N3 ⁱⁱ	0.84 (2)	2.23 (2)	3.052 (4)	169 (3)
N5 _A —H5 _A ···N3 _A ⁱ	0.85 (2)	1.96 (2)	2.793 (3)	165 (3)
O1—H11···O4 ⁱⁱ	0.84 (3)	2.28 (3)	3.121 (4)	177 (3)
O1—H12···O1 _W	0.86 (3)	1.94 (3)	2.799 (3)	172 (3)
O2—H21···N6 ⁱ	0.89 (2)	1.86 (2)	2.746 (3)	176 (2)
O2—H22···N4 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	2.12 (2)	2.913 (3)	162 (3)
O3—H31···N4	0.84 (3)	2.04 (3)	2.850 (4)	162 (3)
O3—H32···N2 ⁱⁱ	0.85 (2)	1.97 (2)	2.766 (3)	155 (3)
O4—H41···N6 _A ⁱⁱ	0.84 (3)	2.23 (3)	3.051 (4)	166 (3)
O4—H42···N7 _A ^{iv}	0.88 (2)	1.82 (2)	2.687 (3)	172 (3)
O5—H51···O2 _W ^v	0.87 (3)	1.94 (3)	2.803 (3)	176 (3)
O5—H52···O2 ⁱ	0.83 (3)	2.20 (3)	3.028 (3)	178 (4)
O6—H61···N2 _A	0.81 (3)	2.03 (3)	2.829 (4)	169 (3)
O6—H62···N6 _A ^{vi}	0.85 (3)	2.21 (3)	3.005 (4)	155 (4)

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

Les chaînes polymériques présentes dans ce composé s'étendent le long de l'axe a, et chaque deux chaînes sont reliées par deux molécules d'eau du solvant le long de l'axe b par deux liaisons hydrogène fortes O_{2W}-H_{2W}...N_{8A} et O₁-H₁₂O_{1W} inter-polymères

On note aussi la présence d'une liaison hydrogène intra-polymérique N_{5A}-H_{5A}...N_{3A}ⁱ (Tableau 2), qui génère un cycle intramoléculaire avec un graph de motif S(7) [8]. Cette liaison renforce la stabilité des chaînes de polymère unidimensionnelle (Figure 5).

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)- μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

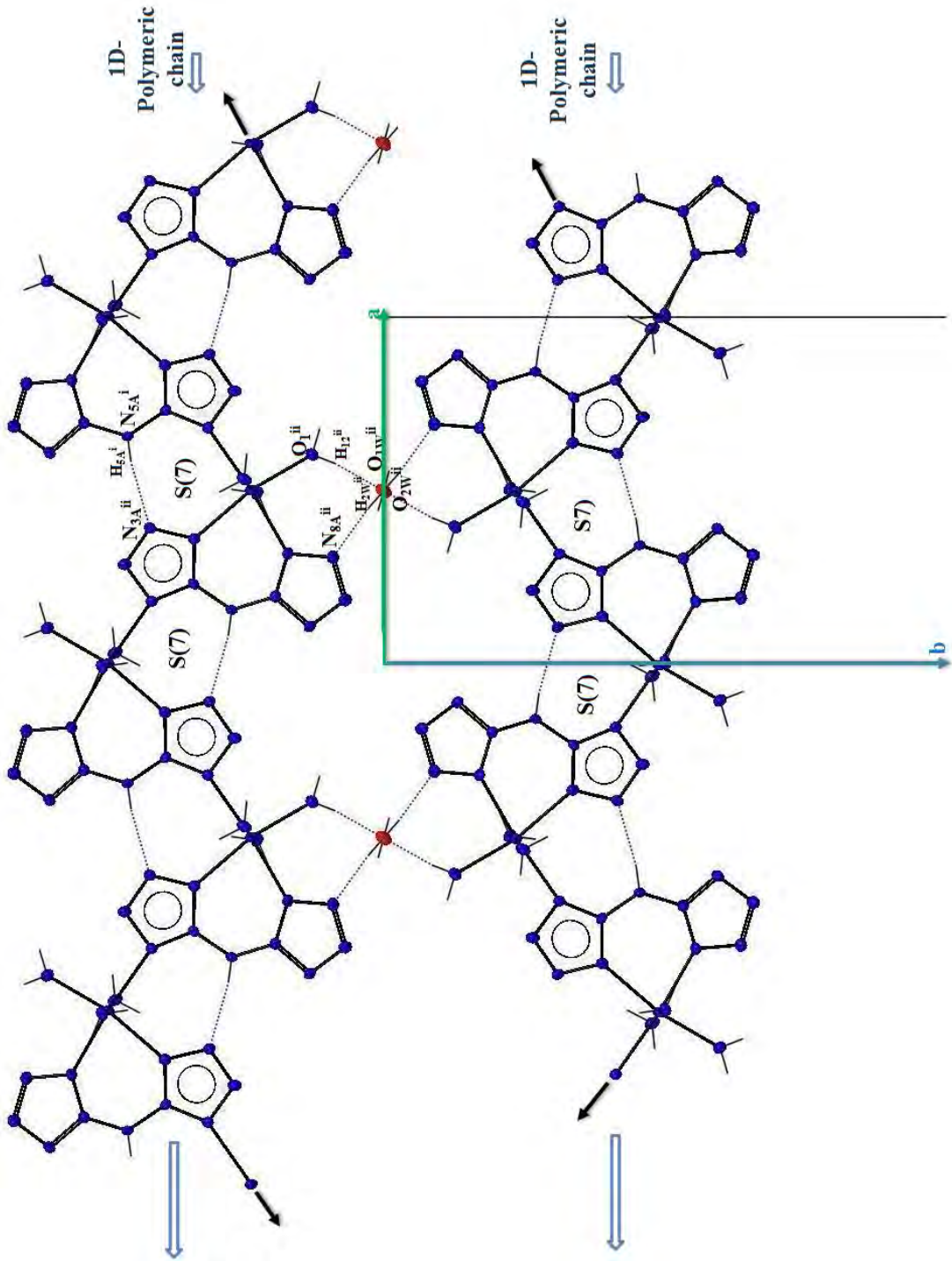


Figure 5 Liaisons hydrogène assurant la cohésion des chaînes polymérique

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

Ces liaisons hydrogène intra-polymère génèrent des couches de chaînes, qui s'alternent avec des couches de dimères s'empilant le long de l'axe c, et l'ensemble est maintenu par l'intermédiaire de liaisons hydrogène inter polymère-dimères de type O-H...N (tableau 2). Il est signalé aussi que les deux entités (dimères et polymères) sont aussi liés par des liaisons hydrogène de type N-H...N (Figure 6).

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)] monohydrate}

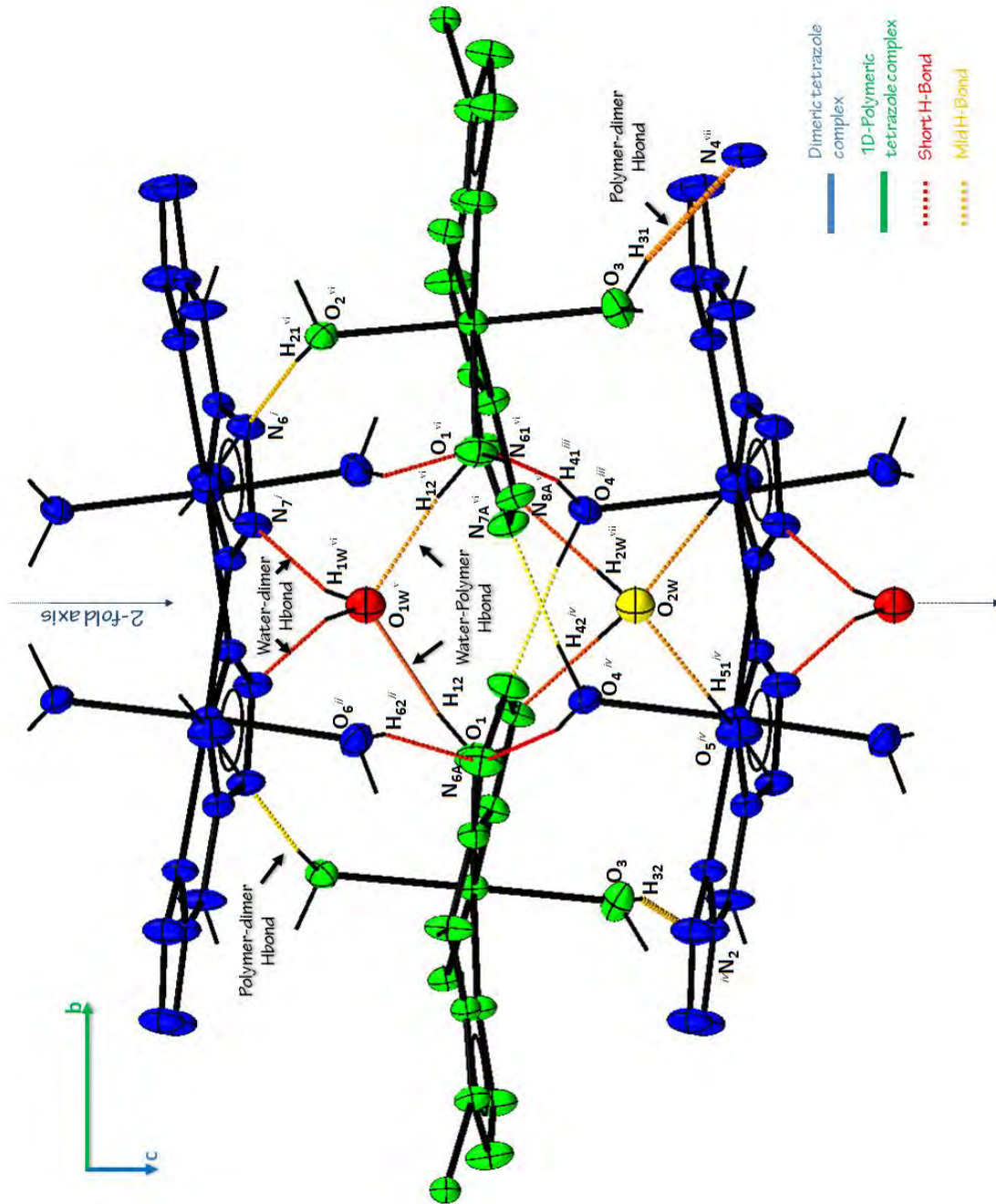


Figure 6 Liaisons hydrogène Eau-dimère et polymère-dimère

IV.6.2 Etude des Interactions électrostatiques π - π

Dans le composé étudié ici on a noté la présence d'interactions électrostatiques π - π , elles sont observées avec un des cycles tétrazole du dimère et du polymère dont les centres de gravité sont ; Cg2 et Cg4 respectivement. Cette interaction est du type chevauchement parallèle (schéma-3). La distance Cg2-Cg4 est égale à 3,673(3) Å, cette distance est remarquablement proche de celle observée dans la structure à base de zinc et du ligand similaires [12] qui se situe dans l'intervalle [3Å, 4Å] ce qui la rend plus stable et donc, contribue en plus des liaisons hydrogène, à la stabilité de la structure tridimensionnelle.

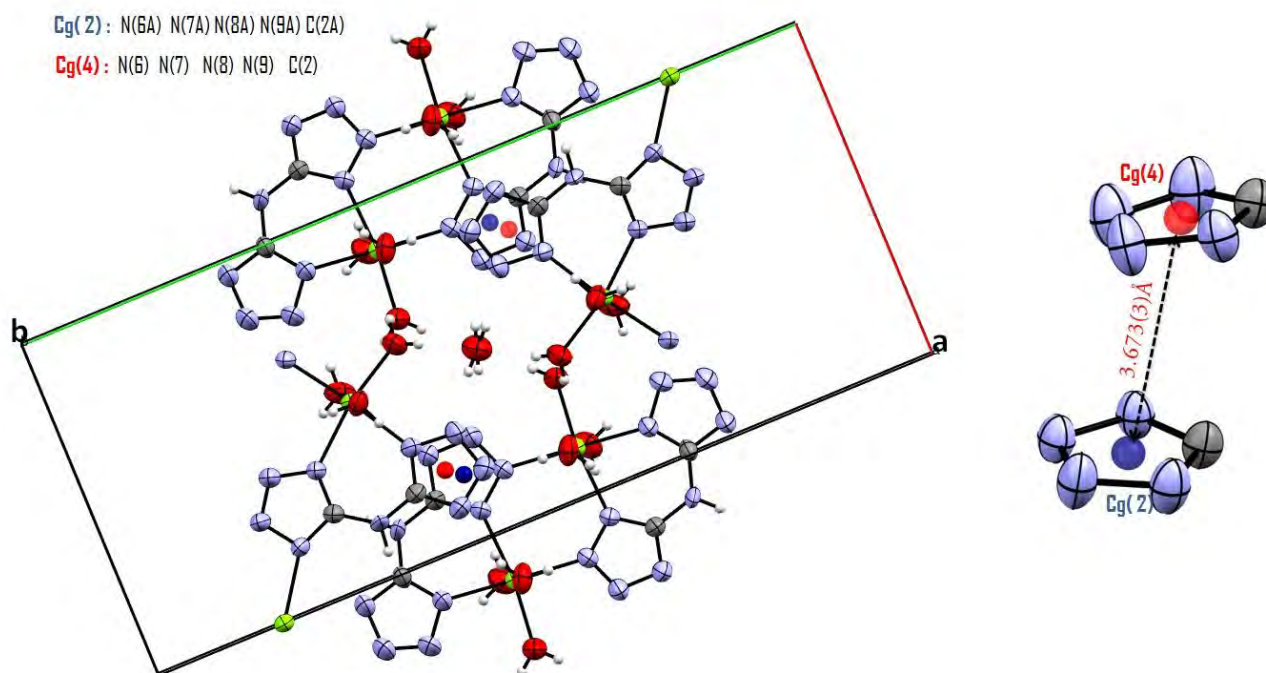


Schéma 3 : Représentation de l'interaction π - π parallèle des cycles tétrazole (Cg2 et Cg3 sont les centres de gravité des cycles tétrazole du dimère et du polymère respectivement)

Conclusion

Dans Cette partie du chapitre on s'est focalisé sur l'étude de la structure d'un composé de coordination à base de ligand bis (tétrazol-5-yl) amine et d'un alcalino-terreux qui est l'atome de magnésium. Ce composé mixte est formé sur la base de chaînes de polymères linéaire et de dimères interconnectés par un réseau complexe de liaison hydrogène.

La liaison hydrogène intramoléculaire $N_{5A}-H_{5A} \dots N_{3A}$ a le motif S(7) et renforce la propagation de la chaîne polymérique. Ces chaînes sont liées par des liaisons hydrogène connectant polymère et ligands aqua, et s'étendant parallèlement au plan (110). Des liaisons hydrogène eau-dimère et polymère-dimère reliant les chaînes de polymère et les dimères suivant la direction c sont aussi présentes. En plus de ces liaisons, on trouve des interactions électrostatiques π - π , renforçant la stabilité de la structure.

Le polymère présente un réseau tridimensionnel complexe et riche en liaison hydrogène, la simplification du réseau ne donne aucune topologie significative, et la réduction donc, ne sera pas de grande utilité.

Références

- 1- X.-M. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1201–1219
- 2- H. Zhao, Z.-R. Qu, H.-Y. Ye, & R.-G. Xiong, (2008). *Chem. Soc. Rev.* 37, 84– 100
- 3- (a)A. Hammerl, G. Holl, T. M. Klapotke, P. Mayer, H. Noth, H. Piotrowski, & M. Warchhold, (2002). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 834–845.(b) N. Fischer, T. M. Klapotke, S. Marchner, M. Rusan, S. Scheutzow & J. Stierstorfe, (2013). *Propellants Explos. Pyrotech.* 38, 448–459.
- 4- A. Rodriguez-Dieguez, M. E. Lopez-Viseras, J. E. Perea-Buceta, A. J. Mota, & E. Colacio, (2012). *Inorg. Chim. Acta*, 385, 73–80.
- 5- Z.-Q. Liu, W. Dong & S. W. Ng (2007). *Acta Cryst.* E63, m2943–m2944.
- 6- N. Liu, Q.Yue, Y.-Q. Wang, A.-L. Cheng, & E.-Q. Gao, (2008). *Dalton Trans.* 34, 4621–4629.
- 7- J. Bernstein (1991). *Acta Cryst.* B47, 1004–1010.
- 8-Etter, M. C. (1990). *Acc. Chem. Res.* 23, 120–126.
- 9- G.A.Jeffrey, H.Maluszynska & J.Mitra., *Int.J.Biol.Macromol.*(1985),7,336-348
- 10-(a)V.Hartdegen, T.M.Klapotke, S.M.Sproll, *Inorg.Chem.* ,48,9549, (2009), (b) T. M. Klapötke, P. Mayer, C.Miró Sabaté, J. M. Welch and N.Wiegand, *Inorg. Chem.*, 2008, 47,6014–6027(c) Klapötke T. M., Stein M., and Stierstorfer J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634, 1711-1723.(d) M.Ebespacher, T.M.Klapotke, C.M.Sabate, *New J.Chem.* (2009), 33, 517
- 11-M.A.M. Abu-Youssef, F.A. Mautner, A. A. Massoud, L. Ohrstrom ,*Polyhedron* 26 (2007) 1531–1540
- 12-Z.-Q. Liu, W;Dong, S.W.Ng *Acta Cryst.*, E, (2007), 63, m2943.

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

ANNEXE 1

Nom du composé :

Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,50-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N2] bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques () et équivalentes (Å²)*

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Mg1	0.50115 (7)	0.33721 (3)	0.02635 (11)	0.01327 (16)
O1	0.60271 (17)	0.41205 (8)	0.0317 (3)	0.0241 (4)
O2	0.49109 (18)	0.34510 (7)	-0.2600 (2)	0.0188 (4)
O3	0.53430 (19)	0.32912 (9)	0.2999 (3)	0.0235 (4)
N1A	0.18005 (17)	0.21526 (8)	0.0248 (3)	0.0161 (4)
N2A	0.28684 (19)	0.18243 (9)	0.0575 (4)	0.0233 (5)
N3A	0.39155 (19)	0.21302 (9)	0.0647 (3)	0.0239 (5)
N4A	0.36058 (18)	0.26780 (8)	0.0351 (3)	0.0167 (4)
N5A	0.15612 (18)	0.31376 (8)	-0.0190 (4)	0.0228 (5)
N6A	0.10960 (19)	0.40934 (9)	0.0424 (4)	0.0228 (5)
N7A	0.1858 (2)	0.45318 (9)	0.0927 (3)	0.0228 (5)
N8A	0.3079 (2)	0.43770 (9)	0.1063 (3)	0.0206 (5)
N9A	0.31781 (18)	0.38264 (8)	0.0622 (3)	0.0167 (4)
C1A	0.2302 (2)	0.26725 (9)	0.0127 (3)	0.0140 (5)
C2A	0.1946 (2)	0.36724 (10)	0.0268 (4)	0.0155 (5)
Mg2	0.36180 (7)	0.06491 (3)	0.47667 (12)	0.01347 (17)
O4	0.3591 (2)	0.05454 (8)	0.7615 (3)	0.0219 (4)
O5	0.16181 (16)	0.07350 (8)	0.4703 (3)	0.0256 (4)
O6	0.3704 (2)	0.07773 (8)	0.1950 (3)	0.0247 (4)
N1	0.38571 (18)	0.15305 (8)	0.5283 (3)	0.0174 (4)
N2	0.2826 (2)	0.18799 (9)	0.5576 (3)	0.0230 (5)
N3	0.3233 (2)	0.23947 (9)	0.5636 (3)	0.0246 (5)
N4	0.4560 (2)	0.24092 (8)	0.5390 (3)	0.0232 (5)
N5	0.61595 (19)	0.16979 (8)	0.4865 (3)	0.0231 (5)

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

N6	0.7749 (2)	0.10230 (9)	0.4039 (3)	0.0188 (5)
N7	0.7755 (2)	0.04602 (9)	0.3911 (3)	0.0198 (5)
N8	0.66009 (18)	0.02641 (8)	0.4340 (3)	0.0155 (4)
N9	0.57751 (18)	0.06955 (8)	0.4760 (3)	0.0146 (4)
C1	0.4894 (2)	0.18680 (9)	0.5171 (3)	0.0151 (5)
C2	0.6524 (2)	0.11508 (9)	0.4560 (4)	0.0151 (5)
O1W	0.5000	0.5000	-0.1771 (4)	0.0264 (6)
O2W	0.5000	0.5000	0.3335 (4)	0.0251 (6)
H1W	0.442 (3)	0.4914 (14)	-0.251 (4)	0.037 (10) *
H2W	0.451 (3)	0.4814 (13)	0.261 (4)	0.045 (11) *
H5A	0.0746 (17)	0.3114 (11)	-0.042 (4)	0.022 (7) *
H42	0.352 (3)	0.0217 (8)	0.814 (4)	0.032 (9) *
H31	0.498 (3)	0.3021 (10)	0.353 (4)	0.027 (8) *
H22	0.499 (3)	0.3145 (9)	-0.310 (4)	0.031 (9) *
H12	0.579 (3)	0.4397 (11)	-0.037 (4)	0.045 (10) *
H51	0.111 (3)	0.0499 (12)	0.526 (5)	0.061 (12) *
H21	0.419 (2)	0.3609 (12)	-0.305 (4)	0.036 (9) *
H62	0.443 (3)	0.0713 (16)	0.142 (5)	0.064 (13) *
H11	0.670 (3)	0.4210 (15)	0.092 (5)	0.054 (12) *
H41	0.421 (3)	0.0699 (12)	0.817 (5)	0.060 (13) *
H32	0.611 (2)	0.3349 (15)	0.342 (5)	0.058 (12) *
H5	0.673 (2)	0.1932 (10)	0.457 (4)	0.028 (8) *
H52	0.115 (3)	0.0953 (11)	0.411 (4)	0.037 (10) *
H61	0.338 (3)	0.1054 (10)	0.150 (5)	0.042 (11) *

Paramètres d'agitation thermique des atomes (\AA^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mg1	0.0091 (3)	0.0129 (4)	0.0177 (4)	-0.0006 (3)	-0.0011 (3)	0.0000 (3)
O1	0.0192 (9)	0.0163 (9)	0.0368 (11)	-0.0049 (7)	-0.0035 (9)	0.0005 (9)
O2	0.0182 (9)	0.0166 (9)	0.0216 (9)	0.0058 (8)	-0.0038 (8)	-0.0017 (8)

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

O3	0.0180 (10)	0.0305 (11)	0.0220 (10)	-0.0071 (9)	-0.0040 (8)	0.0058 (8)
N1A	0.0100 (8)	0.0132 (10)	0.0251 (11)	0.0012 (7)	-0.0006 (9)	0.0028 (9)
N2A	0.0101 (9)	0.0150 (10)	0.0450 (14)	-0.0004 (8)	-0.0013 (10)	0.0054 (11)
N3A	0.0124 (9)	0.0149 (11)	0.0445 (15)	-0.0013 (8)	-0.0019 (10)	0.0029 (11)
N4A	0.0107 (8)	0.0120 (9)	0.0273 (11)	-0.0003 (8)	-0.0012 (9)	0.0014 (9)
N5A	0.0083 (9)	0.0124 (10)	0.0478 (14)	0.0011 (8)	-0.0090 (10)	-0.0022 (10)
N6A	0.0134 (9)	0.0172 (11)	0.0379 (13)	0.0026 (8)	-0.0012 (10)	-0.0029 (11)
N7A	0.0170 (10)	0.0169 (11)	0.0345 (13)	0.0034 (9)	0.0013 (9)	-0.0060 (10)
N8A	0.0187 (10)	0.0132 (11)	0.0300 (12)	-0.0010 (9)	0.0019 (9)	-0.0066 (10)
N9A	0.0119 (9)	0.0147 (10)	0.0234 (11)	0.0002 (8)	-0.0009 (8)	-0.0034 (9)
C1A	0.0112 (10)	0.0136 (11)	0.0172 (12)	-0.0012 (9)	0.0005 (9)	0.0004 (10)
C2A	0.0124 (10)	0.0142 (11)	0.0199 (12)	0.0015 (9)	0.0018 (10)	-0.0003 (10)
Mg2	0.0116 (3)	0.0095 (4)	0.0193 (4)	0.0001 (3)	0.0007 (3)	0.0005 (3)
O4	0.0283 (11)	0.0162 (9)	0.0211 (9)	-0.0064 (9)	-0.0008 (8)	0.0031 (8)
O5	0.0155 (8)	0.0184 (9)	0.0429 (12)	0.0013 (8)	-0.0019 (9)	0.0019 (10)
O6	0.0286 (11)	0.0239 (11)	0.0216 (10)	0.0066 (10)	-0.0009 (9)	0.0051 (8)
N1	0.0147 (9)	0.0116 (9)	0.0260 (11)	0.0005 (8)	0.0039 (9)	-0.0008 (9)
N2	0.0161 (10)	0.0148 (11)	0.0379 (13)	0.0032 (9)	0.0046 (10)	-0.0027 (10)
N3	0.0198 (10)	0.0135 (10)	0.0405 (14)	0.0030 (9)	0.0055 (10)	-0.0025 (10)
N4	0.0180 (10)	0.0118 (10)	0.0397 (13)	0.0003 (8)	0.0057 (10)	-0.0015 (10)
N5	0.0127 (9)	0.0101 (10)	0.0466 (15)	-0.0039 (8)	0.0083 (10)	-0.0017 (10)
N6	0.0140 (10)	0.0138 (10)	0.0288 (12)	-0.0009 (8)	0.0043 (9)	0.0015 (9)
N7	0.0164 (10)	0.0127 (10)	0.0304 (12)	0.0010 (9)	0.0039 (9)	0.0014 (9)
N8	0.0139 (9)	0.0119 (9)	0.0206 (11)	0.0021 (8)	0.0009 (8)	0.0006 (8)
N9	0.0116 (8)	0.0122 (9)	0.0198 (10)	0.0011 (8)	0.0016 (8)	-0.0010 (9)
C1	0.0166 (10)	0.0106 (10)	0.0181 (11)	0.0007 (9)	0.0035 (10)	0.0001 (9)
C2	0.0119 (10)	0.0130 (11)	0.0202 (11)	-0.0002 (9)	0.0006 (10)	0.0005 (10)
O1W	0.0230 (15)	0.0257 (15)	0.0304 (15)	-0.0039 (14)	0.000	0.000
O2W	0.0210 (14)	0.0260 (15)	0.0284 (14)	-0.0056 (13)	0.000	0.000

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

Mg1-O3	2.030 (2)	Mg2-O6	2.076 (3)
Mg1-O1	2.0686 (19)	Mg2-O4	2.090 (3)
Mg1-O2	2.096 (2)	Mg2-N1	2.156 (2)
Mg1-N9A	2.178 (2)	Mg2-N9	2.202 (2)
Mg1-N4A	2.194 (2)	Mg2-N8iii	2.218 (2)
Mg1-N1Ai	2.245 (2)	O4-H42	0.877 (17)
O1-H12	0.865 (18)	O4-H41	0.838 (18)
O1-H11	0.842 (19)	O5-H51	0.865 (17)
O2-H22	0.823 (17)	O5-H52	0.827 (17)
O2-H21	0.888 (18)	O6-H62	0.853 (19)
O3-H31	0.840 (17)	O6-H61	0.808 (18)
O3-H32	0.849 (18)	N1-C1	1.332 (3)
N1A-C1A	1.347 (3)	N1-N2	1.360 (3)
N1A-N2A	1.363 (3)	N2-N3	1.301 (3)
N1A-Mg1ii	2.245 (2)	N3-N4	1.364 (3)
N2A-N3A	1.295 (3)	N4-C1	1.348 (3)
N3A-N4A	1.365 (3)	N5-C1	1.371 (3)
N4A-C1A	1.339 (3)	N5-C2	1.379 (3)
N5A-C1A	1.364 (3)	N5-H5	0.837 (17)
N5A-C2A	1.379 (3)	N6-C2	1.340 (3)
N5A-H5A	0.849 (17)	N6-N7	1.349 (3)
N6A-C2A	1.333 (3)	N7-N8	1.305 (3)
N6A-N7A	1.355 (3)	N8-N9	1.367 (3)
N7A-N8A	1.303 (3)	N8-Mg2iii	2.218 (2)
N8A-N9A	1.360 (3)	N9-C2	1.338 (3)
N1A-C1A	1.347 (3)	O1W-H1W	0.827 (17)
N1A-N2A	1.363 (3)	O2W-H2W	0.854 (18)
O3-Mg1-O1	88.89 (9)	O5-Mg2-O6	90.27 (9)
O3-Mg1-O2	173.21 (9)	O5-Mg2-O4	91.22 (9)
O1-Mg1-O2	88.02 (8)	O6-Mg2-O4	177.63 (9)
O3-Mg1-N9A	94.16 (9)	O5-Mg2-N1	91.05 (8)
O1-Mg1-N9A	89.72 (8)	O6-Mg2-N1	91.33 (9)
O2-Mg1-N9A	91.86 (8)	O4-Mg2-N1	86.81 (8)
O3-Mg1-N4A	90.46 (8)	O5-Mg2-N9	171.23 (8)
O1-Mg1-N4A	168.90 (8)	O6-Mg2-N9	87.04 (9)

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)]ditétrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)]ditétrazolato- κ N1,N1':N2}]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

O2-Mg1-N4A	93.73 (8)	O4-Mg2-N9	91.21 (9)
N9A-Mg1-N4A	79.27 (8)	N1-Mg2-N9	80.68 (7)
O3-Mg1-N1Ai	88.54 (9)	O5-Mg2-N8iii	89.74 (8)
O1-Mg1-N1Ai	94.63 (8)	O6-Mg2-N8iii	90.66 (8)
O2-Mg1-N1Ai	85.69 (8)	O4-Mg2-N8iii	91.19 (8)
N9A-Mg1-N1Ai	174.93 (8)	N1-Mg2-N8iii	177.86 (9)
N4A-Mg1-N1Ai	96.43 (8)	N9-Mg2-N8iii	98.62 (7)
Mg1-O1-H12	121 (2)	Mg2-O4-H42	122.7 (19)
Mg1-O1-H11	129 (3)	Mg2-O4-H41	115 (3)
H12-O1-H11	110 (3)	H42-O4-H41	104 (2)
Mg1-O2-H22	111 (2)	Mg2-O5-H51	121 (2)
Mg1-O2-H21	117 (2)	Mg2-O5-H52	130 (2)
H22-O2-H21	107 (3)	H51-O5-H52	109 (2)
Mg1-O3-H31	117 (2)	Mg2-O6-H62	117 (3)
Mg1-O3-H32	119 (3)	Mg2-O6-H61	120 (3)
H31-O3-H32	111 (3)	H62-O6-H61	109 (4)
C1A-N1A-N2A	103.90 (18)	C1-N1-N2	104.49 (18)
C1A-N1A-Mg1ii	144.43 (15)	C1-N1-Mg2	132.20 (15)
N2A-N1A-Mg1ii	110.81 (14)	N2-N1-Mg2	122.76 (15)
N3A-N2A-N1A	109.85 (19)	N3-N2-N1	109.91 (19)
N2A-N3A-N4A	110.21 (18)	N2-N3-N4	109.64 (19)
C1A-N4A-N3A	103.85 (18)	C1-N4-N3	103.96 (19)
C1A-N4A-Mg1	130.69 (16)	C1-N5-C2	124.15 (19)
N3A-N4A-Mg1	125.45 (14)	C1-N5-H5	120.0 (19)
C1A-N5A-C2A	123.92 (19)	C2-N5-H5	114 (2)
C1A-N5A-H5A	121.3 (19)	C2-N6-N7	104.58 (19)
C2A-N5A-H5A	112.9 (19)	N8-N7-N6	109.75 (19)
C2A-N6A-N7A	103.62 (19)	N7-N8-N9	109.72 (18)
N8A-N7A-N6A	110.4 (2)	N7-N8-Mg2iii	118.59 (15)
N7A-N8A-N9A	109.17 (19)	N9-N8-Mg2iii	130.60 (15)
C2A-N9A-N8A	104.09 (19)	C2-N9-N8	103.84 (18)
C2A-N9A-Mg1	130.30 (17)	C2-N9-Mg2	127.66 (16)
N8A-N9A-Mg1	125.14 (15)	N8-N9-Mg2	125.27 (15)
N4A-C1A-N1A	112.19 (19)	N1-C1-N4	112.0 (2)
N4A-C1A-N5A	124.2 (2)	N1-C1-N5	125.2 (2)
N1A-C1A-N5A	123.62 (19)	N4-C1-N5	122.8 (2)
N6A-C2A-N9A	112.7 (2)	N9-C2-N6	112.1 (2)
N6A-C2A-N5A	122.5 (2)	N9-C2-N5	127.0 (2)
N9A-C2A-N5A	124.8 (2)	N6-C2-N5	120.9 (2)

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)]ditetrazolato- κ N1,N1':N2}]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

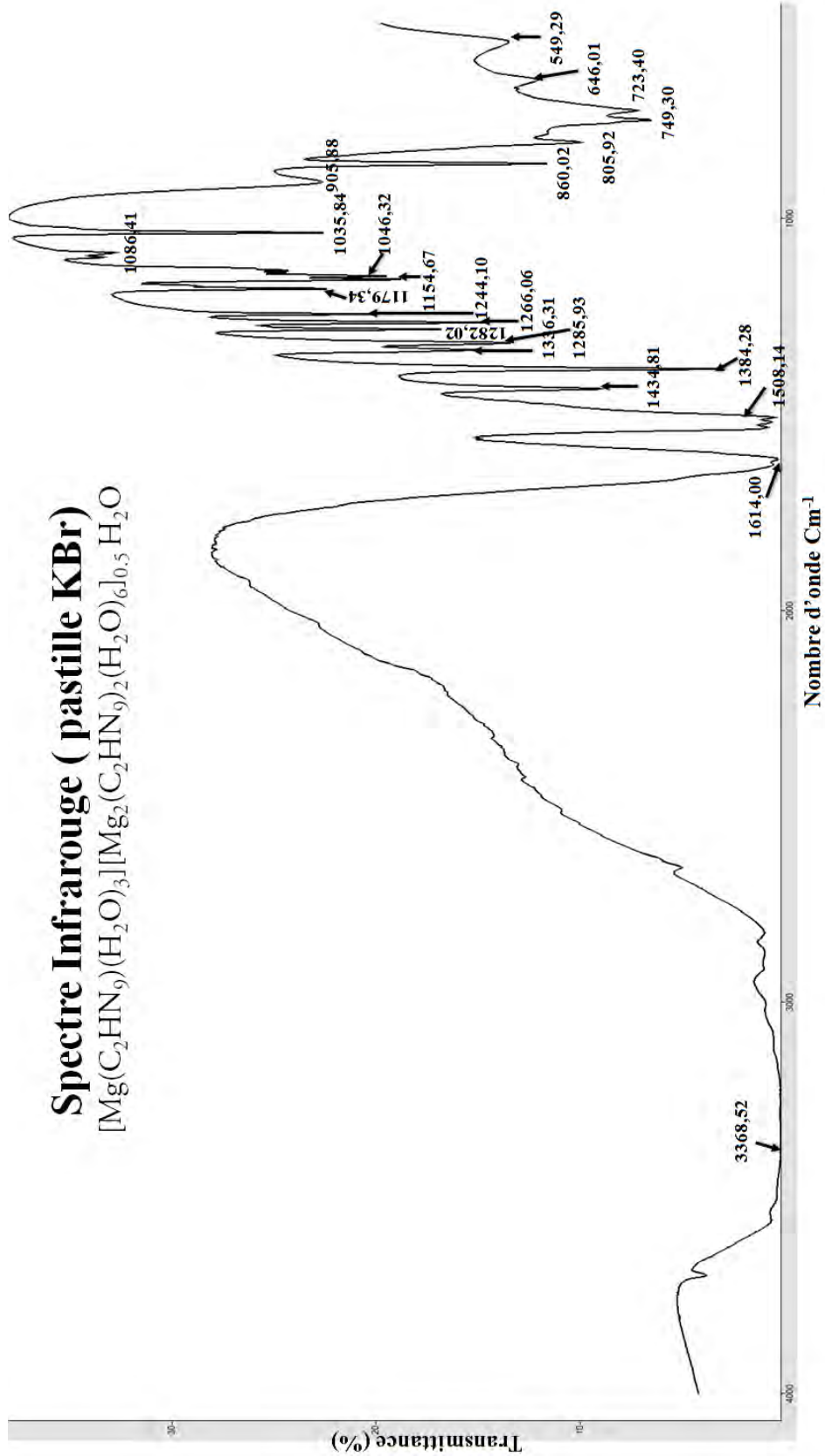
C1A-N1A-N2A-N3A	0.3 (3)	O5-Mg2-N1-C1	-164.7 (2)
Mg1ii-N1A-N2A-N3A	172.36 (18)	O6-Mg2-N1-C1	-74.4 (2)
N1A-N2A-N3A-N4A	-0.7 (3)	O4-Mg2-N1-C1	104.1 (2)
N2A-N3A-N4A-C1A	0.9 (3)	N9-Mg2-N1-C1	12.4 (2)
N2A-N3A-N4A-Mg1	-178.56 (17)	O5-Mg2-N1-N2	5.4 (2)
O3-Mg1-N4A-C1A	111.6 (2)	O6-Mg2-N1-N2	95.7 (2)
O1-Mg1-N4A-C1A	25.0 (6)	O4-Mg2-N1-N2	-85.7 (2)
O2-Mg1-N4A-C1A	-73.8 (2)	N9-Mg2-N1-N2	-177.5 (2)
N9A-Mg1-N4A-C1A	17.4 (2)	C1-N1-N2-N3	-0.1 (3)
N1Ai-Mg1-N4A-C1A	-159.9 (2)	Mg2-N1-N2-N3	-172.58 (18)
O3-Mg1-N4A-N3A	-69.2 (2)	N1-N2-N3-N4	-0.2 (3)
O1-Mg1-N4A-N3A	-155.8 (4)	N2-N3-N4-C1	0.4 (3)
O2-Mg1-N4A-N3A	105.5 (2)	C2-N6-N7-N8	-0.3 (3)
N9A-Mg1-N4A-N3A	-163.3 (2)	N6-N7-N8-N9	0.4 (3)
N1Ai-Mg1-N4A-N3A	19.4 (2)	N6-N7-N8-Mg2iii	-168.87 (15)
C2A-N6A-N7A-N8A	-0.2 (3)	N7-N8-N9-C2	-0.4 (3)
N6A-N7A-N8A-N9A	1.0 (3)	Mg2iii-N8-N9-C2	167.20 (18)
N7A-N8A-N9A-C2A	-1.4 (3)	N7-N8-N9-Mg2	160.51 (17)
N7A-N8A-N9A-Mg1	171.49 (16)	Mg2iii-N8-N9-Mg2	-31.9 (3)
O3-Mg1-N9A-C2A	-111.0 (2)	O6-Mg2-N9-C2	73.8 (2)
O1-Mg1-N9A-C2A	160.1 (2)	O4-Mg2-N9-C2	-104.6 (2)
O2-Mg1-N9A-C2A	72.1 (2)	N1-Mg2-N9-C2	-18.1 (2)
N4A-Mg1-N9A-C2A	-21.4 (2)	N8iii-Mg2-N9-C2	164.0 (2)
O3-Mg1-N9A-N8A	78.1 (2)	O6-Mg2-N9-N8	-82.6 (2)
O1-Mg1-N9A-N8A	-10.8 (2)	O4-Mg2-N9-N8	99.05 (19)
O2-Mg1-N9A-N8A	-98.8 (2)	N1-Mg2-N9-N8	-174.4 (2)
N3A-N4A-C1A-N1A	-0.7 (3)	N8iii-Mg2-N9-N8	7.66 (18)
Mg1-N4A-C1A-N1A	178.68 (17)	N2-N1-C1-N4	0.4 (3)
N3A-N4A-C1A-N5A	179.4 (2)	Mg2-N1-C1-N4	171.81 (18)
Mg1-N4A-C1A-N5A	-1.2 (4)	N2-N1-C1-N5	-179.5 (2)
N2A-N1A-C1A-N4A	0.3 (3)	Mg2-N1-C1-N5	-8.0 (4)
Mg1ii-N1A-C1A-N4A	-166.9 (2)	N3-N4-C1-N1	-0.5 (3)
N2A-N1A-C1A-N5A	-179.8 (3)	N3-N4-C1-N5	179.4 (2)
Mg1ii-N1A-C1A-N5A	13.0 (5)	C2-N5-C1-N1	2.7 (4)
C2A-N5A-C1A-N4A	-22.4 (4)	C2-N5-C1-N4	-177.1 (3)
C2A-N5A-C1A-N1A	157.7 (2)	N8-N9-C2-N6	0.2 (3)
N7A-N6A-C2A-N9A	-0.7 (3)	Mg2-N9-C2-N6	-160.06 (18)
N7A-N6A-C2A-N5A	178.6 (2)	N8-N9-C2-N5	-178.4 (2)

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]- μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N5] hemi{bis[μ -5,5'-(azanediy)ditetrazolato- κ N1,N1':N2]bis[triquamagnesium(II)]} monohydrate]

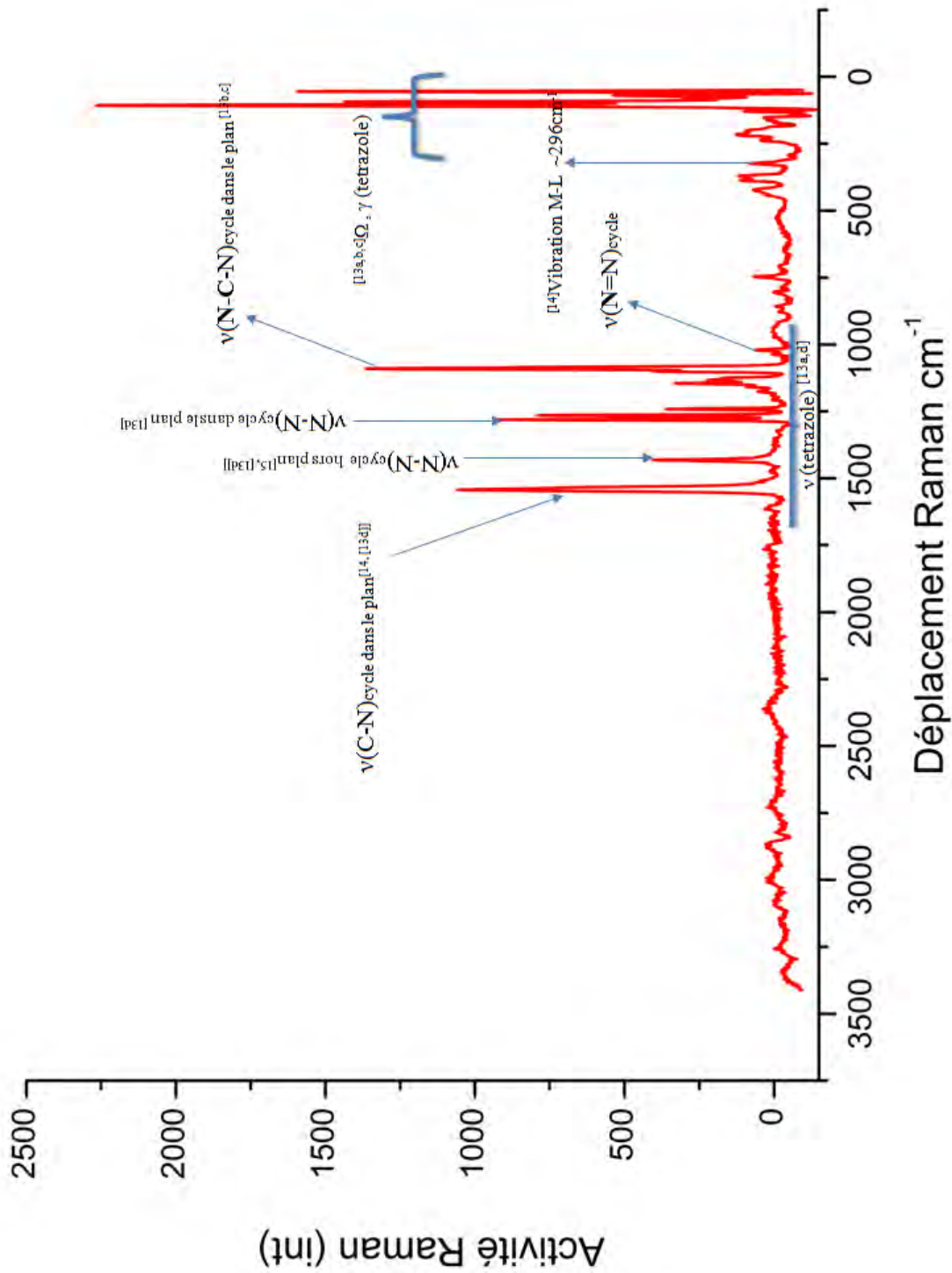
N8A-N9A-C2A-N6A	1.3 (3)	Mg2-N9-C2-N5	21.4 (4)
Mg1-N9A-C2A-N6A	-171.06 (18)	N7-N6-C2-N9	0.0 (3)
N8A-N9A-C2A-N5A	-178.0 (2)	N7-N6-C2-N5	178.7 (2)
Mg1-N9A-C2A-N5A	9.7 (4)	C1-N5-C2-N9	-10.2 (4)
C1A-N5A-C2A-N6A	-160.9 (3)	C1-N5-C2-N6	171.4 (2)
C1A-N5A-C2A-N9A	18.3 (4)		

III- 1 Catena-poly[[[triaquamagnesium(II)]-μ-5,5'-(azanediy)]ditetrazolato-κN1,N1':N5] hemi{bis[μ-5,5'-(azanediy)]ditetrazolato-κN1,N1':N2}bis[triquamagnesium(II)] monohydrate

ANNEXE 2 spectres

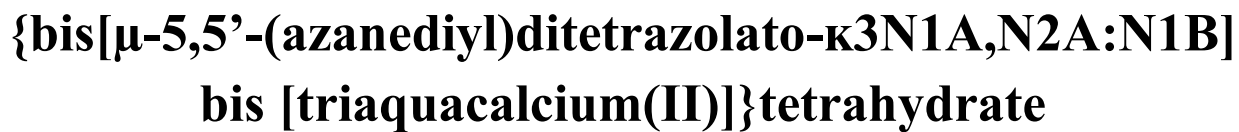


ANNEXE 2



CHAPITRE III-2

Synthèse et caractérisation du composé:



I. Introduction

Dans cette partie nous rapportons la synthèse et les structures cristallines de deux composés isotopes: $[\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_{18}\text{N}_{18})_2(\text{H}_2\text{O})_6]4\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_{18}\text{N}_{18})_2(\text{H}_2\text{O})_8]$, qui sont deux structures entrant dans l'objectif de notre recherche qui est orienté vers la découverte de nouvelles phases avec de nouvelles topologies à base de tétrazole et de métaux alcalino-terreux.

II. Définitions :

Les deux composés de coordination : (I) : $\{\{\text{bis}[\mu\text{-}5,5'\text{-}(\text{azanediy})\text{] ditetrazolato-}\kappa^3\text{N}_{1\text{A}},\text{N}_{2\text{A}}:\text{N}_{1\text{B}}\}\text{ bis}[\text{tetraaquabarium(II)}]\}$ et (II) : $\{\{\text{bis}[\mu\text{-}5,5'\text{-}(\text{azanediy})\text{]ditetrazolato-}\kappa^3\text{N}_{1\text{A}},\text{N}_{2\text{A}}:\text{N}_{1\text{B}}\}\text{bis}[\text{triaquacalcium(II)}]\}\text{tetrahydrate}\}$ appartiennent à la même famille de composés étudiés dans les parties précédentes appelés composés riches en azote à forte densité d'énergie, avec diverses applications industrielles.

Les noms des deux complexes seront réduits dans ce chapitre à (Amttz-Ca) et (Amttz-Ba) pour les deux composés respectivement (I) et (II). Ces deux composés suivent le même mode de coordination du polymère précédent qui est le $\mu_2\text{-}1,1:2$.

III. Préparation des échantillons et caractérisations préalables

Les réactifs utilisés pour la synthèse de ces deux composés (Amttz-Ca) et (Amttz-Ba) n'ont subi aucune purification, ils ont été exploités dans les conditions hydrothermales selon la littérature [6,13]. Des cristaux incolores ont été obtenus après évaporation lente des trois solutions à la température ambiante.

Les deux composés étudiés dans cette partie ont été synthétisés au laboratoire CRM²-Nancy (France) en suivant toujours le même protocole de synthèse cité précédemment

III- 1. Synthèse *in situ* et cristallisation des deux composés

Les monocristaux des deux composés ont été obtenus par un mélange équimolaire en utilisant 1 équivalent de trois sels, respectivement : azoture de sodium, sodium dicyanoamide et M (II) chlorure dihydraté; (M: calcium et le baryum). Le mélange est mis par la suite dans un autoclave en acier inoxydable et introduit dans une étuve chauffée à 140°C afin de réunir des conditions hydrothermale de température et de pression (Annexe1-6).

Les structures des deux produits obtenus sont représentés dans le schéma ci-dessous :

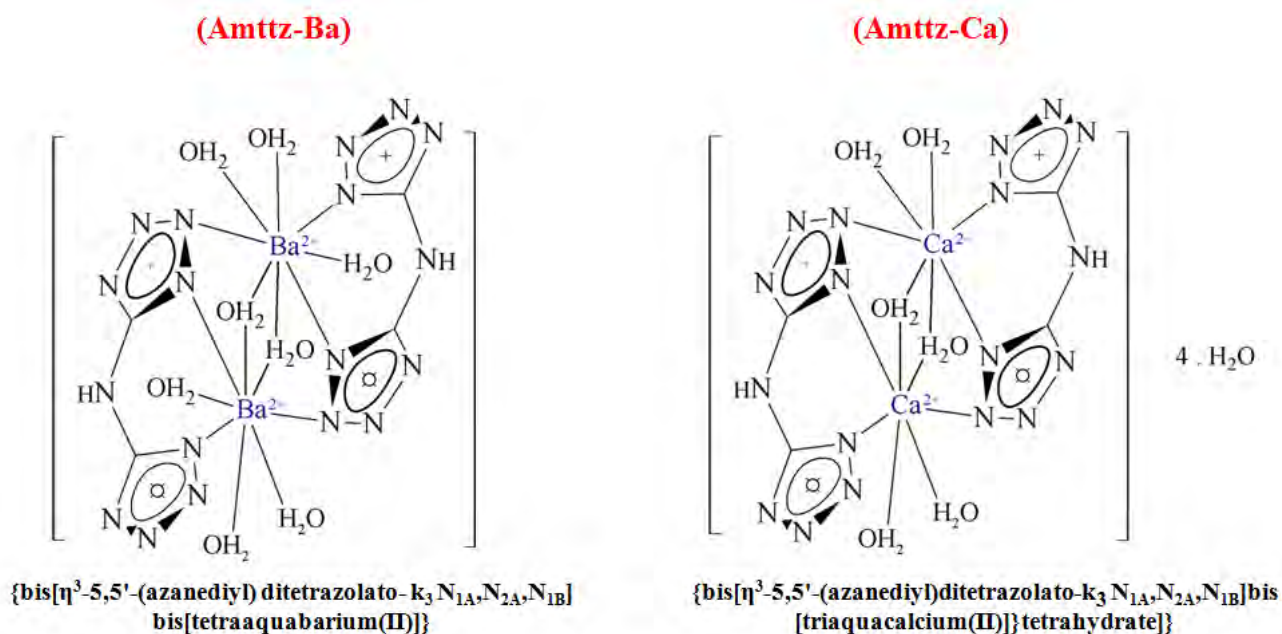


Schéma 3: Représentation des deux complexes obtenus, montrant le DO du métal

III. 2. Résultats d'analyse par spectroscopie Infra Rouge mode transmission

Les mesures de spectroscopie infrarouge de ces deux composés ont été réalisées à l'aide du spectromètre FT-IR PERKIN ELMER 1000 dans la gamme de fréquences de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} à une température ambiante. Les spectres FT-IR montrent en plus des pics d'absorption caractéristiques des principaux groupes fonctionnels représentés dans le tableau 1, les bandes correspondant aux ligands aqua dans l'intervalle de 3360 et 3400 cm^{-1} , on note aussi une bande d'intensité modérée entre 2336 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} qui correspond aux liaisons hydrogène O-H...O et N-H...O. L'absence des pics correspondants aux groupement cyano et azoture confirment la formation du tétrazole par la réaction de cycloaddition. Les bandes d'absorption IR pour ces composés sont résumés dans le tableau 1a. (*Pour plus de détails voir le spectre du composé dans annexes 2-2 spectres*).

Table 1a: les fréquences IR mesurées et calculées^[1] pour les deux composés :

$\nu_{\text{calc}}/\text{cm}^{-1}$ ^[8-11] (IR)	$\nu_{\text{Mesuré}}/\text{cm}^{-1}$ Amttz-Ca	$\nu_{\text{Mesuré}}/\text{cm}^{-1}$ Amttz-Ba	Mode de vibration *
2600-3600	3327,82(s)	3314,82(s)	v(N-H)
	3164,66(s)	3198,81(s)	et v(O-H) _{Eau} ^[14]
~3100			v(C-H) ^[16]
2350-3190	2898,49(m)	2868,61(m)	
	2838,34(m)	2818,90(m)	v(O-H...O)
	2362,40(m)	2361,65(m)	v(N-H...O) ^[17]
	2336,84(m)	2339,41(m)	
1630	1603,76(m)	1611,49(s)	v(C-N) _{cycle} ^[14]
~1370, 1540	1535,33(m)	1507,09(s)	v(N-N) _{cycle} ^[14]
~1366, 1358	1303,76(m)	1335,98(m)	+ ν_{asym} (Tétrazole) ^[18]
~1409, 1418	1419,54(m)	1429,75(m)	ν_{sym} (C-C) ^[18]

	-	-	Vibrations du ligand Pyrazine tetrazolate ^[18]
	-	-	
1182	1166,16(w)	1181,31(w)	$\nu_{\text{asymm}}(\text{Tetrazole})$ ^[15]
1130	1146,60(w)	1148,44(w)	$\nu(\text{N-N})_{\text{rg}}$ ^[14]
1018	1024,81(w)	1032,44(w)	$\delta_{\text{asymm}}(\text{Tetrazole})$ ^[15]
966	900,75(w)	905,8(w)	$\delta_{\text{symm}}(\text{Tetrazole})^{\text{a}}$ ^[15]
718	746,61(m)	746,29(m)	$\gamma(\text{Tetrazole})^{\text{a}}$ ^[15]
664	673,68(m)	724,06(m)	$\gamma(\text{Tetrazole})^{\text{b}}$ ^[15]

*: ν : Allongement ou *élongation*, δ : flexion ou bending dans le plan, γ , flexion ou bending en dehors du plan, ω : Blancement ou *rocking* dans le plan, rg: cycle, (s): forte, (w): faible, m:(modérée), a: en dehors du plan, b: en phase; asymm : asymétrique et symm : symétrique.

Pas de bandes 2200-2280 cm⁻¹ bande d'absorption pour la fonction cyano
à: 2100-2270 vibrations asym stretching du of the azide group ^[2,3]

III. 3. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman

La mesure de spectroscopie Raman effectuée sur les deux composés a permis de bien confirmer la présence des pics caractéristiques de la fonction tétrazole et de la liaison métal-ligand. On trouve dans la zone entre 1000- 1600cm⁻¹ les bandes d'élongation du groupement tétrazole qui sont comme suit : pour (Amttz-Ca) et (Amttz-Ba) respectivement vers 1534,05cm⁻¹ et 1538,56 cm⁻¹ . Les bandes correspondantes à $\nu(\text{N-N})_{\text{cycle}}$, à 1422,38 cm⁻¹ et 1065,62 cm⁻¹ pour le composé *Amttz-Ca* celles correspondantes à $\gamma(\text{N-N})_{\text{cycle}}$ dans le plan, à 1136,33cm⁻¹ avec une faible intensité. Ces bandes sont aussi observées avec le composé amttz-Ba à 1060,33 cm⁻¹ et 1119,44cm⁻¹ , les détails de ces vibrations sont consignés dans le tableau 1b.

Table 1b: les bandes de vibration RAMAN mesurées pour les deux composés :

$\nu_{\text{Mesuré}}/\text{cm}^{-1}$ (Raman) (Amttz-Ba)	$\nu_{\text{Mesuré}}/\text{cm}^{-1}$ (Raman) (Amttz-Ca)	Mode
1538,56(w)	1534,05(s)	$\nu(\text{C-N})\text{rg}^{\text{b}[20]}$
1060,33(s)/1119,44 (w)	1422,38(w)/1065,62(m)/ 1136,33(w)	$\nu(\text{N-N})\text{rg} + \gamma(\text{N-N})^{\text{b}[8,20]}$
1054,74(w) 50-1000	1082,5(m) 50-1000	$\nu(\text{C-N-N})^{\text{b}}\text{rg}^{\text{[20]}}$ $\omega\gamma(\text{Tetrazole})^{\text{a,b+}}\text{M-L}$
b: dans le plan, a: en dehors du plan, v: élongation ω : balancement γ : flexion		

Dans la zone entre 70-1000 cm^{-1} , on trouve les bande de balancement ω , de flexion γ , (tétrazole) ajouté à celles-ci on trouve les bandes d'absorption correspondant aux bandes de vibration Métal-Ligand pour les deux composés (tableau 1b). Le spectre des deux composés figure dans l'annexe 2-1 spectres.

IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal

IV.1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X

Les données de diffraction des deux composés (Amttz-Ca) et (Amttz-Ba) ont été collectés sur un diffractomètre Oxford équipé d'un détecteur CCD CRYNALIS [4]. L'affinement des paramètres de maille et la réduction des données ont été effectuées avec le logiciel CRYNALIS RED [4]. Les deux structures ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme de SIR92 [5], et les paramètres structuraux ont été affinés par la méthode des moindres carrées, en utilisant SHELXL-97 [6].

La stratégie de collecte pour les deux cristaux était choisie après avoir traité les taches collectées lors de la détermination de la maille ; ($\omega+\omega$ -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$ avec 10 s d'exposition par image). Le détecteur est placé à 40 mm du cristal et l'angle κ a été positionné à $\pm 60^\circ$.

IV. 2. Résultats de diffraction RX sur monocristal

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés dans les cartes de fourrier différence. Les autres atomes ont été traités avec des paramètres de déplacement anisotropes. Le traitement des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone, d'oxygène et d'azote est détaillé dans l'annexe des techniques expérimentales.

Les détails des données du cristal et l'affinement de la structure pour les trois composés sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Données de diffraction RX sur monocristal pour les deux complexes

	Complexe (Amttz-Ca)	Complexe (Amttz-Ba)
Formule chimique	$\text{Ca}_2\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_{18}\text{O}_9$	$\text{Ba}_2\text{C}_4\text{H}_{18}\text{N}_{18}\text{O}_8$
M (g/mol)	544.56	721.02
Couleur	incolore	Incolore
Dimensions Cristal [mm]	$0.345 \times 0.18 \times 0.083$	$0.14 \times 0.11 \times 0.036$
System cristallin	monoclinique	Triclinique
<i>a</i> [Å]	11.7451(2)	6.6653(1)
<i>b</i> [Å]	6.8706(1)	9.0554(2)
<i>c</i> [Å]	13.5438(2)	9.3811(2)
α [°]	90	98.104(2)
β [°]	100.977(2)	103.033(2)
γ [°]	90	107.918(2)
<i>V</i> [Å ³]	1072.94(3)	511.18(2)
Space group	<i>P</i> 2/n	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2	1
ρ calcd [g. cm ⁻³]	1.741	2.342
μ (mm ⁻¹)	0.618	3.906
Correction d'absorption	analytical	Analytical
Température de mesure. [K]	100(2)	100(2)
F (000)	584	344
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	3.34- 32.87	2.281- 30.551
Limites en h,k,l	$-16 \leq h \leq 17$ $-10 \leq k \leq 10$ $-19 \leq l \leq 20$	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$
Réflexions totales	12935	32994
Réflexions indépendentes	3804 [R(int) = 0.0332]	3673 [R(int) = 0.0306]

Réflexions util /restreintes/ paramètres	3804 / 14 / 156	3673 / 13 / 145
R/R_w	0.0259 / 0.0730	0.0138 / 0.0314
GOF	1.139	1.050
$\rho/e \text{ \AA}^{-3} \text{ min./max}$	-0.375 / 0.348	-0.476 / 0.737

IV.3. Structure cristalline des complexes (Amttz-Ba) et (Amttz-Ca)

L'absence de bande vers 2300 cm^{-1} pour le groupe -CN et 2100 cm^{-1} pour le groupe de l'azoture dans les spectres IR et la présence des bandes caractéristiques du groupement tétrazole dans la zone de 966 à 1396 cm^{-1} et 1000 à 1600 cm^{-1} des spectres infra rouge et Raman respectivement et pour les deux complexes, indiquent que la réaction de cycloaddition [2+3] entre le groupe cyano et l'anion azoture a eu lieu [30-35]. Cette constatation est confirmée par la structure monocristalline de ces complexes.

Les deux structures ont été analysées par diffraction des rayons X, qui révèle que le composé (Amttz-Ca) cristallise dans le groupe d'espace $P2/n$ du système monoclinique, alors que le composé (Amttz-Ba) cristallise avec le groupe d'espace $P-1$ du système triclinique.

Le ligand est tridenté avec le mode $\mu\text{-}1,1': 2$ [7] dans les deux composés, le composé (Amttz-Ba) présente un centre d'inversion situé entre les deux centres métallique Ca^{+2} et le composé (Amttz-Ca) a des molécules d'eau (solvant) et un ligand aqua (ponté) positionnés sur un axe binaire (figure 1).

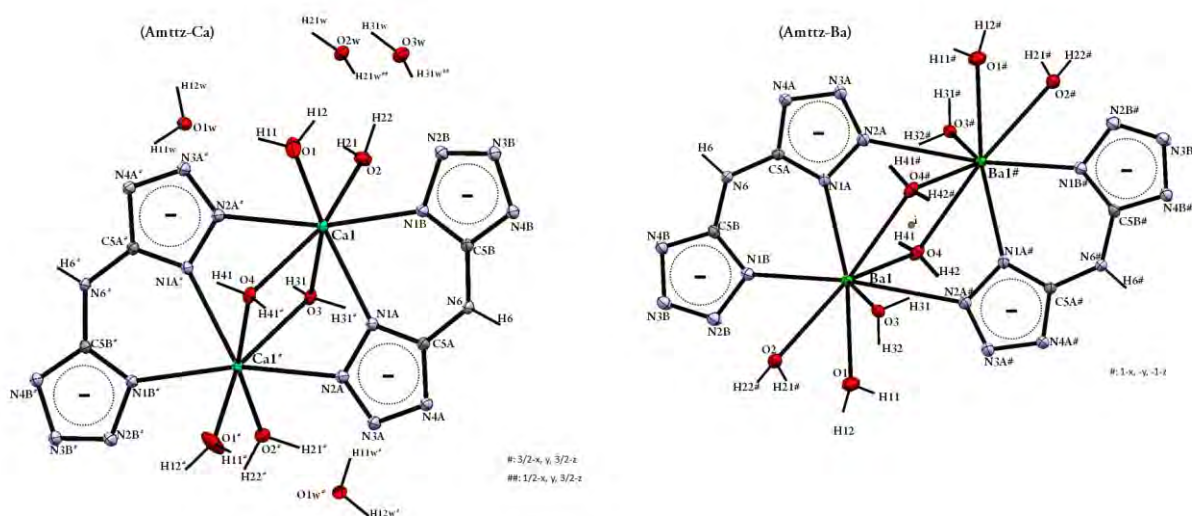


Figure 1 : Diagramme ORTEP de (Amttz-Ba) et (Amttz-Ca), les ellipsoïdes d'agitation thermiques sont tracées avec un niveau de probabilité 50%.

Le mode de coordination adopté par le ligand dans les deux structures a été déjà observé dans plusieurs structures à base de ce même ligand et des métaux, elles sont bimétalliques et monométalliques [8b,8c,8d].

IV.4. Géométrie du complexe et environnement du métal des deux complexes

L'ion Ca^{2+} dans le composé (Amttz-Ca) est heptacoordiné par quatre atomes d'oxygène de quatre ligands aqua et trois atomes d'azote de deux ligands *azanediylditetrazolato* symétriques, formant une géométrie bipyramide pentagonale, elle sera nommée dans cette partie (CaN_3O_4). L'ion Ba^{2+} dans le composé (Amttz-Ba) possède un environnement octacoordiné assuré par trois atomes d'azote du ligand *azanediylditetrazolato* et cinq atomes d'oxygène du ligand aqua générant une géométrie dodécédrique (BaN_3O_5) (figure 2).

En examinant les distances de liaisons dans la structure du composé (Amttz-Ba), nous constatons une longue interaction entre N4A et Ba de 3.281\AA , beaucoup plus longtemps que les huit autres liaisons Ba-N qui sont dans l'intervalle de $2.84\text{-}2.92\text{\AA}$ (voir Annexe 1). Cette

valeur nous a conduits à considérer cette liaison comme une faible interaction, et par conséquent la structure sera considérée comme un dimère.

Les distances interatomiques dans le composé (Amttz-Ba) varient de à 2.772(3)Å à 2.873(3)Å et de 2.918(3)Å à 2.844(3)Å pour les liaisons Ba-O et Ba-N respectivement (figure 2). Les angles de liaisons O-Ba-O, O-Ba-N, N-Ba-N angles sont dans l'intervalle : [64,53(8)°-146,52(8)°], [62,77(8)°-138,32 (8)°] et [61,85 (8)° - 149,18 (8)°], respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles des longueurs de liaison et les angles du composé Ba₃YB₉O₁₈ [8a].

Les distances de liaisons autour du cation Ca²⁺ dans le composé (Amttz-Ca) sont rapportées dans la figure2, elle varient entre 2.4821(8)Å et 2.5204(8)Å et entre 2.2834(9)Å et 2.5332(7) Å pour les liaisons Ca-N et Ca-O respectivement. Les angles N-Ca-N sont dans l'intervalle [68,66 (6)°-166,56 (6)°], les angles O-Ca-O sont dans l'intervalle: [84,52 (5) ° - 160,44 (4) °] et les angles O-Ca-N varient entre 69,60 (5)° et 131,31(7)°. Ces valeurs sont aussi observées dans les structures similaires[9-10]

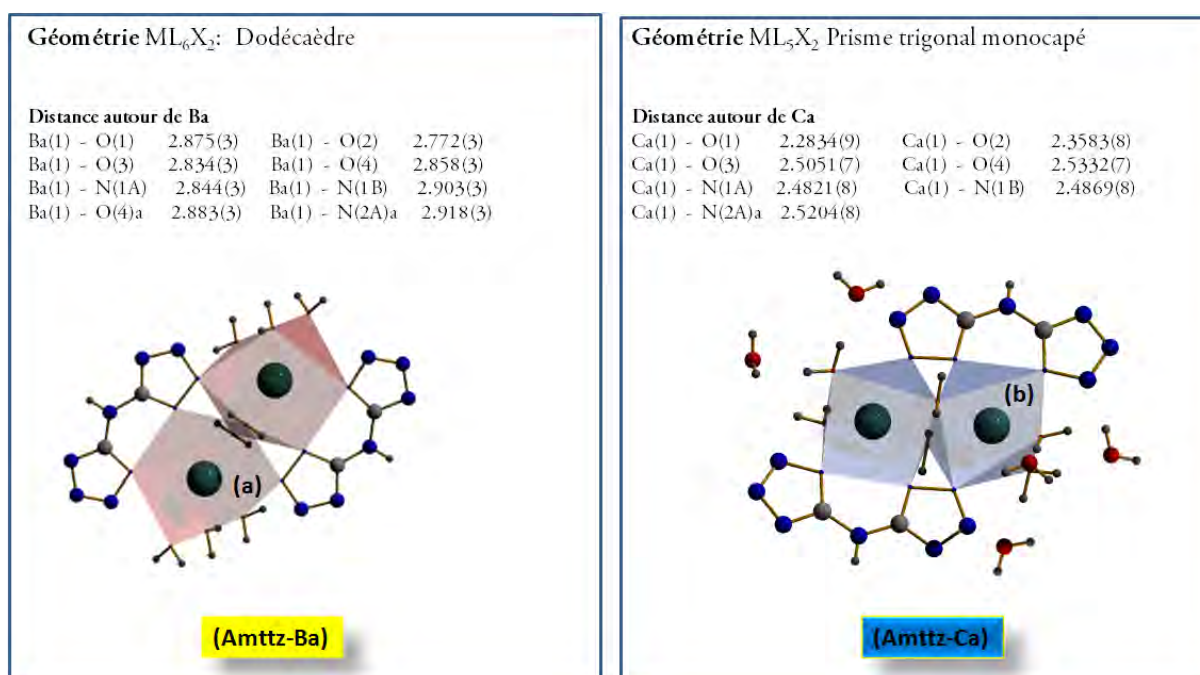


Figure 2 La géométrie dans les deux complexes (Amttz-Ca) et (Amttz-Ba)

V. Enchaînement tridimensionnel des polyèdres dans les deux composés:

Dans le composé (Amttz-Ca), les polyèdres (CaN_3O_4) s'enchainent en partageant leurs cotés en agençant les ligands (*azanediy*)*ditetrazolato* qui, par le biais des liaisons hydrogènes génèrent des chaînes selon la direction [101]. La figure 3 montre l'enchaînement de ces chaînes mixtes *ligand-polyèdres* et leurs projections selon les trois directions cristallographiques.

Dans le composé (Amttz-Ba), on constate aussi que les polyèdres (BaN_3O_5) sont isolés et adjacents aux ligands qui assurent l'enchaînement généré par les liaisons hydrogène, donnant naissance à des chaînes mixtes ligand-polyèdres se déployant selon l'axe c. La figure 4 montre une vue selon la direction [111] et une projection de ces chaînes mixtes *ligand-polyèdres* selon les trois directions cristallographiques.

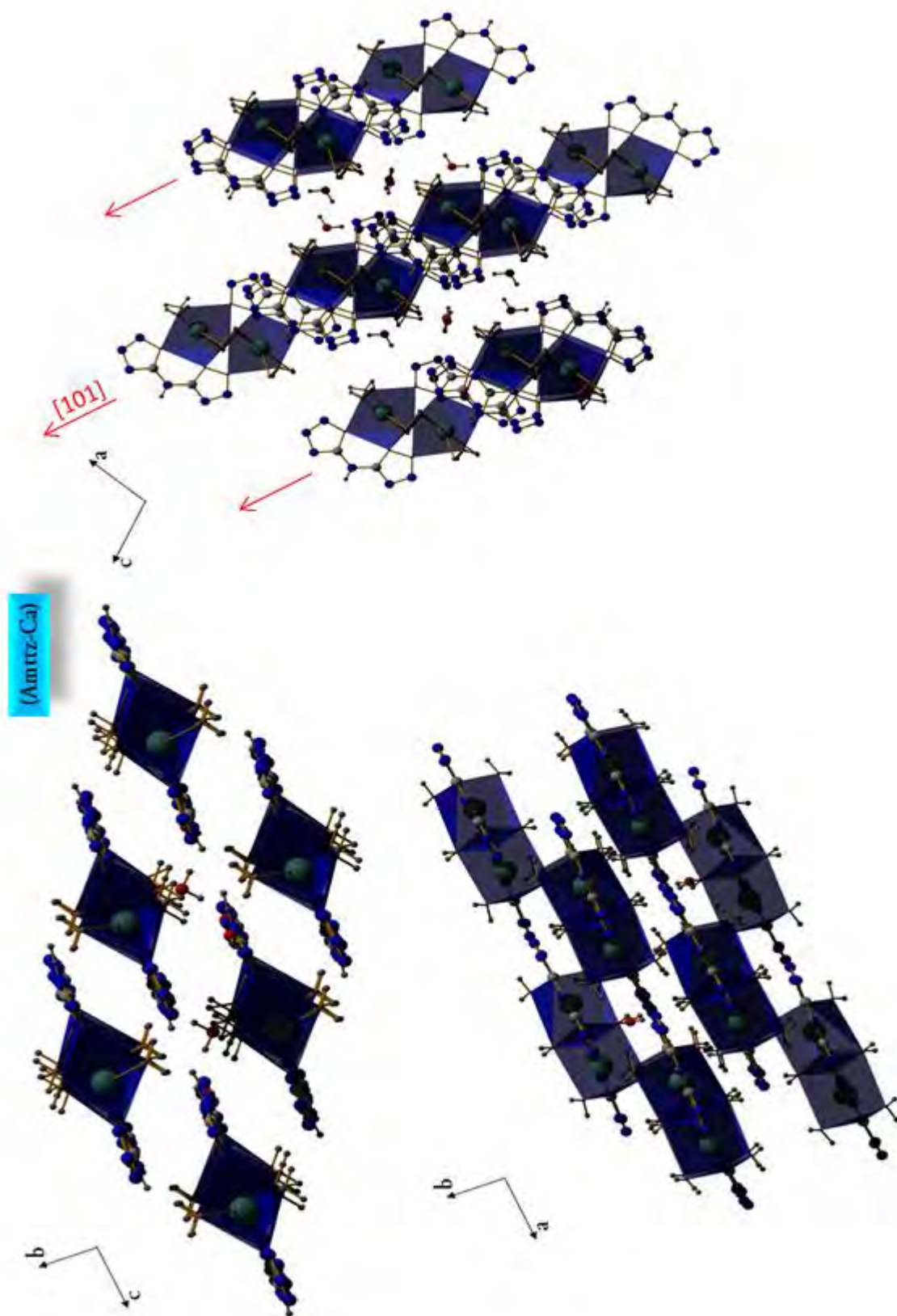


Figure 3 Projections des chaines mixtes ligand-polyèdres selon les trois directions de l'espace

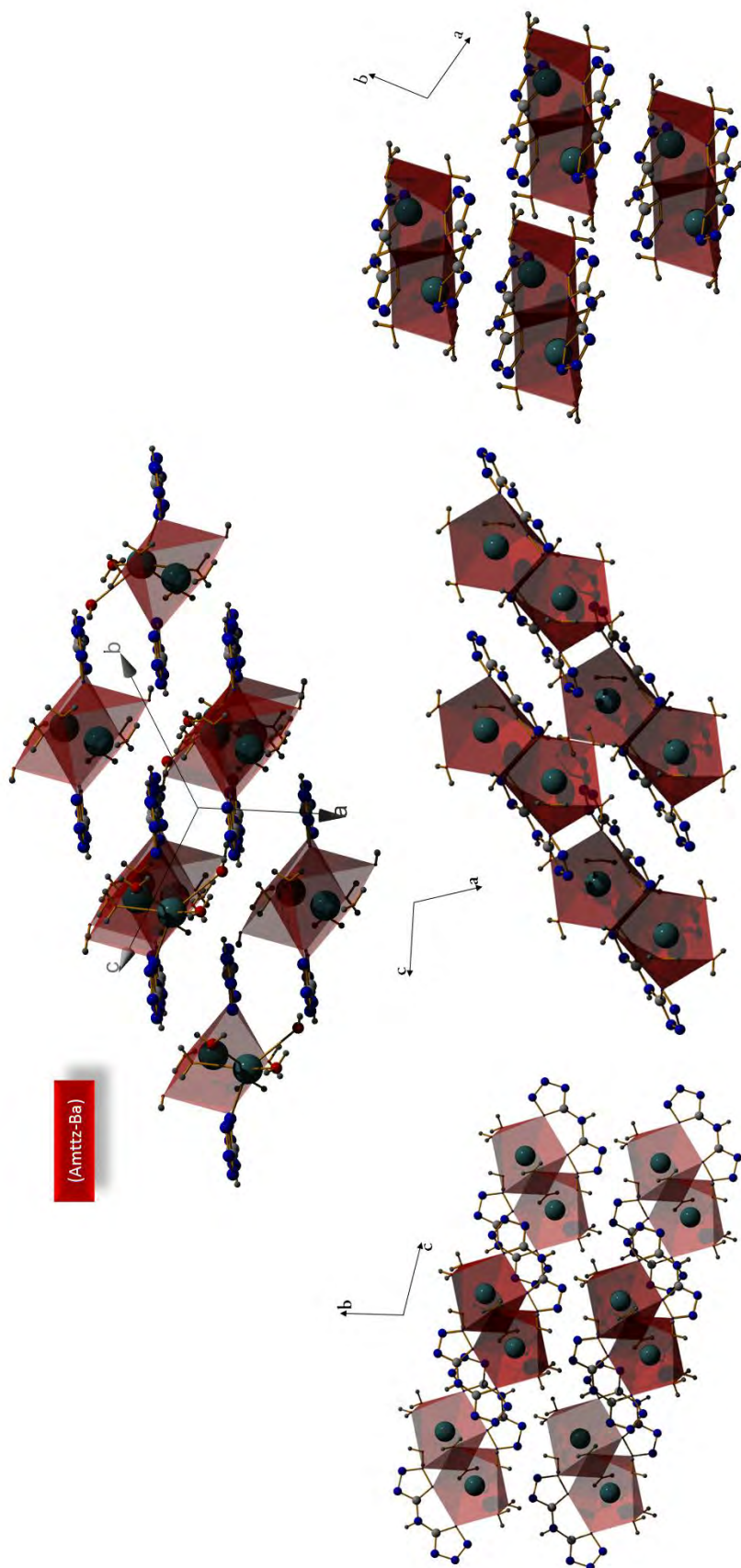


Figure 4 Projections des chaînes mixtes ligand-polyèdres selon les trois directions de l'espace

Le réseau tridimensionnel des deux structures est principalement assuré par des interactions intermoléculaires, faibles représentées par des interactions $\pi\text{-}\pi$, et fortes de type liaisons hydrogène.

VI. Etude des interactions intermoléculaires et liaisons hydrogène dans les deux composés (Amttz-Ca) et (Amttz-Ba)

VI.1. Etude des liaisons hydrogène :

VI.1. Influence des molécules d'eau *solvant* :

Les molécules de solvant ont une influence particulière sur le réseau tridimensionnel de la structure. Elles affectent ce dernier en générant des liaisons qui renforcent la connexion entre les dimères. La nature et la quantité de ces molécules de solvant, souvent emprisonnées dans le réseau cristallin, dépendent essentiellement du mode de préparation des échantillons (Pression, température, stœchiométrie...) et peuvent donc varier d'une synthèse à autre, ce qui est responsable d'une relative stabilité.

Des mesures thermogravimétrique (ATG, DSC) de ces deux composés ont été effectués (*III.3. Résultats d'analyse thermogravimétrique des deux composés*), et les résultats ont démontré que les molécules de solvant (Eau) s'échappent du réseau vers une température de 155°C pour le composé (Amttz-Ca), et vers 100°C pour le composé (Amttz-Ba). Et en tenant compte de fait que les cristaux de ces deux composés ont été obtenus à une température ambiante. Ceci nous mène à considérer que dans ce réseau tridimensionnel, la jonction entre les dimères est assurée principalement par les liaisons hydrogène établies par les molécules d'eau *solvant*. Et la simplification du réseau peut être faites en considérant ces molécules d'eau comme des nœuds du réseau, et la topologie proposée dans la partie (*IV.6. Enchaînement tridimensionnel et topologie*) est justifiée.

V.1.2. Etude des liaisons hydrogène dans le composé (Amttz-Ca)

Dans le composé Amttz-Ca, toutes les liaisons hydrogène sont à deux centres à l'exception de O1-H12...N2B et O3-H31...N3A qui sont des liaisons hydrogène à trois centres. (Tableau 2a).

Le tableau 2 résume les distances et angles des différentes liaisons hydrogène présentes dans les deux composés.

Tableau 2a. Liaisons hydrogène dans le composé (Amttz-Ca) (Distances mesurées en Å, et angles en °)

(Amttz-Ca):	$\text{C}_4\text{H}_{22}\text{Ca}_2\text{N}_{18}\text{O}_{10}$			
N6-H6.... O2⁽ⁱⁱ⁾	0.82(2)	2.24(2)	2.976 (1)	150.2(1)
O1-H11....O1_W	0.85(2)	1.86(1)	2.683(1)	165.6(1)
O1_W-H11_W...N3_B^(iv)	0.86(2)	1.91(2)	2.734(1)	162(2)
O1-H12...O2_W	0.87(2)	1.88(2)	2.729(1)	165.6(2)
O1_W-H12_W...N3_A^(v)	0.84(1)	1.95(2)	2.759(1)	163.5(2)
O2-H21... O1_W⁽ⁱ⁾	0.84(1)	1.82(1)	2.665(1)	174.7(2)
O2_W-H21_W...N4_A^(v)	0.83(1)	1.99(2)	2.792(1)	162.2(1)
O2-H22...O3_W	0.88(1)	1.90(1)	2.773(1)	171.8(2)
O3-H31...N4_B⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.85(1)	2.02(1)	2.865(1)	173.9(2)
O3_W-H31_W... N2_B^(vi)	0.89(1)	2.03(1)	2.862(1)	155.1(1)
O4-H41.. N4_B^(iv)	0.86(1)	2.07(1)	2.922(1)	172.1(2)

(i) $x, -1+y, z$, (ii) $1-x, -y, 1-z$, (iii) $1/2+x, -y, 1/2+z$, (iv) $1/2+x, 1-y, 1/2+z$, (v) $-1/2+x, 1-y, 1/2+z$, (vi) $1/2-x, y, 3/2-z$

La description des deux structures proposée dans cette partie est basée sur la théorie des graphe des liaisons hydrogène, où on constate que les liaisons O₄-H₄₁...N_{4B}, O_{1W}-H_{11W}...N_{1A}, et O₂-H₁₂...O_{1W} génèrent un cycle de liaisons hydrogène avec un graphe de motif R₂² (14) engendrant des chaînes de cycle le long de la direction [101].

Ces cycles sont liés le long de l'axe b par le biais de la forte liaison hydrogène présente dans cette structure à savoir O₂-H₂₁...O_{1W} (Figure 5).

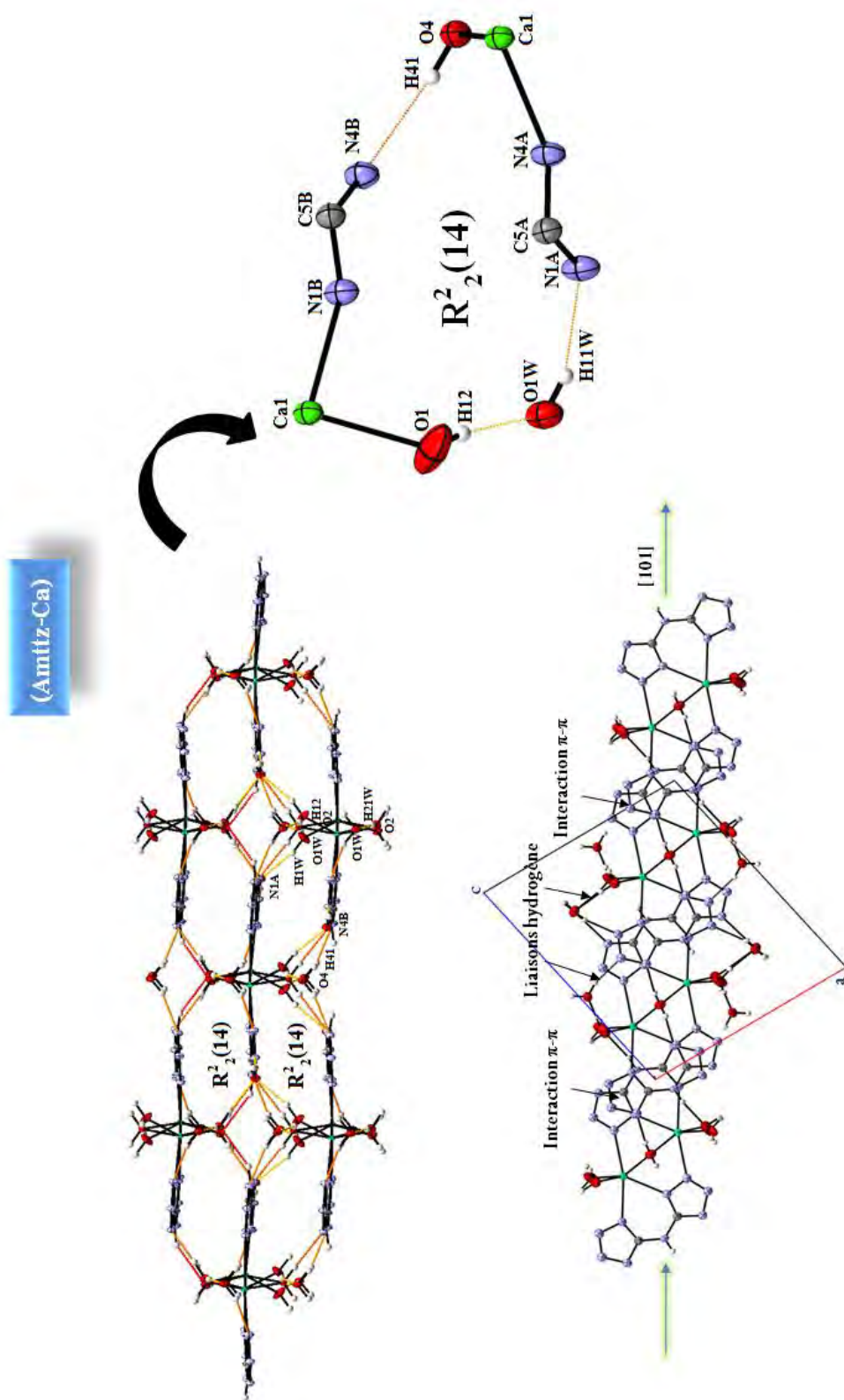


Figure 5 Enchainement des cycles $R^2_2(16)$ dans le composé (amttz-Ca)

IV.1.3. Etude des liaisons hydrogène dans le composé (Amttz-Ba)

Dans le composé (Amttz-Ba), tous les atomes d'oxygène du ligand aqua forment des liaisons hydrogène fortes et modérées avec les atomes d'azote de groupement tétrazole et les atomes d'oxygène des molécules d'eau voisines. Ces liaisons de type N-H...O et O-H...O relient les différents dimères (Tableau 2b).

Tableau 2b. Liaisons hydrogène dans le composé (Amttz-Ba) (Distances mesurées en Å, et angles en °)

	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(Amttz-Ba)	C₄H₁₈Ba₂N₁₈O₈			
N6-H6.... O2⁽ⁱ⁾	0.88	2.04	2.885(6)	159
O1-H11....N4A⁽ⁱⁱ⁾	0.91	2.08	2.948(7)	159
O1-H12....N2B⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.94	1.98	2.863(7)	157
O1-H12....N3B⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.94	2.51	2.372(7)	153
O2-H21....N4A^(iv)	0.82	1.97	2.788(6)	171
O2-H22...O1⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.95	2.06	2.995(6)	165
O3-H31...N3A^(iv)	0.87(4)	1.92(4)	2.796(6)	178(8)
O3-H31... N4A^(iv)	0.87(4)	2.50(5)	2.282(6)	150(5)
O3-H32....N3B^(v)	0.87(3)	1.91(3)	2.767(6)	168(6)
O4-H41....O3^(vi)	0.87	1.93	2.776(6)	165
O4-H42....N4B^(vii)	0.85	2.05	2.888(6)	170

(i) 2-x,-y,-z (ii) : x,I+y,z (iii) : 2-x,-I-y,-z (iv) :I+x,I+y,z (v) : x,y,-I+z (vi) -I+x,y,z (vii) I-x,-y,-z

L'enchaînement de la structure est assuré par les liaisons hydrogène ($\text{O}_3\text{H}_{31}\dots\text{N}_{3\text{A}}$, $\text{O}_2\text{H}_{21}\dots\text{N}_{4\text{A}}$) et ($\text{O}_2\text{H}_{22}\dots\text{O}_1$, $\text{O}_1\text{H}_{12}\dots\text{N}_{2\text{B}}$) qui assurent la formation des cycles de liaisons hydrogène de motif $\text{R}^2_2(7)$ et $\text{R}^2_2(8)$ respectivement, s'enchaînant parallèlement au plan (1-10) en formant ainsi une successions de plans de dimères parallèles.

Ces cycles sont générés par les ligands aqua relient les dimères, en conduisant à une structure en couche 2-D parallèles au plan (1-10), qui s'empilent en impliquant les liaisons hydrogène inter-couches $\text{N}_6\text{-H}_6\dots\text{O}_2$, $\text{O}_1\text{-H}_{11}\dots\text{N}_{4\text{A}}$ et $\text{O}_4\text{-H}_{41}\dots\text{O}_3$, et forment ainsi le réseau tridimensionnel du composé (Figure. 6).

La structure cristalline du composé (Amttz-Ba) peut être décrite comme une succession d'hexagones générés par les cycles $\text{R}^2_2(7)$ et $\text{R}^2_2(8)$ s'étendant parallèlement au plan (1-10) (Figure 6). Cette description sera simplifier et discuter dans la partie (*IV.6. Enchaînement tridimensionnel et topologie*)

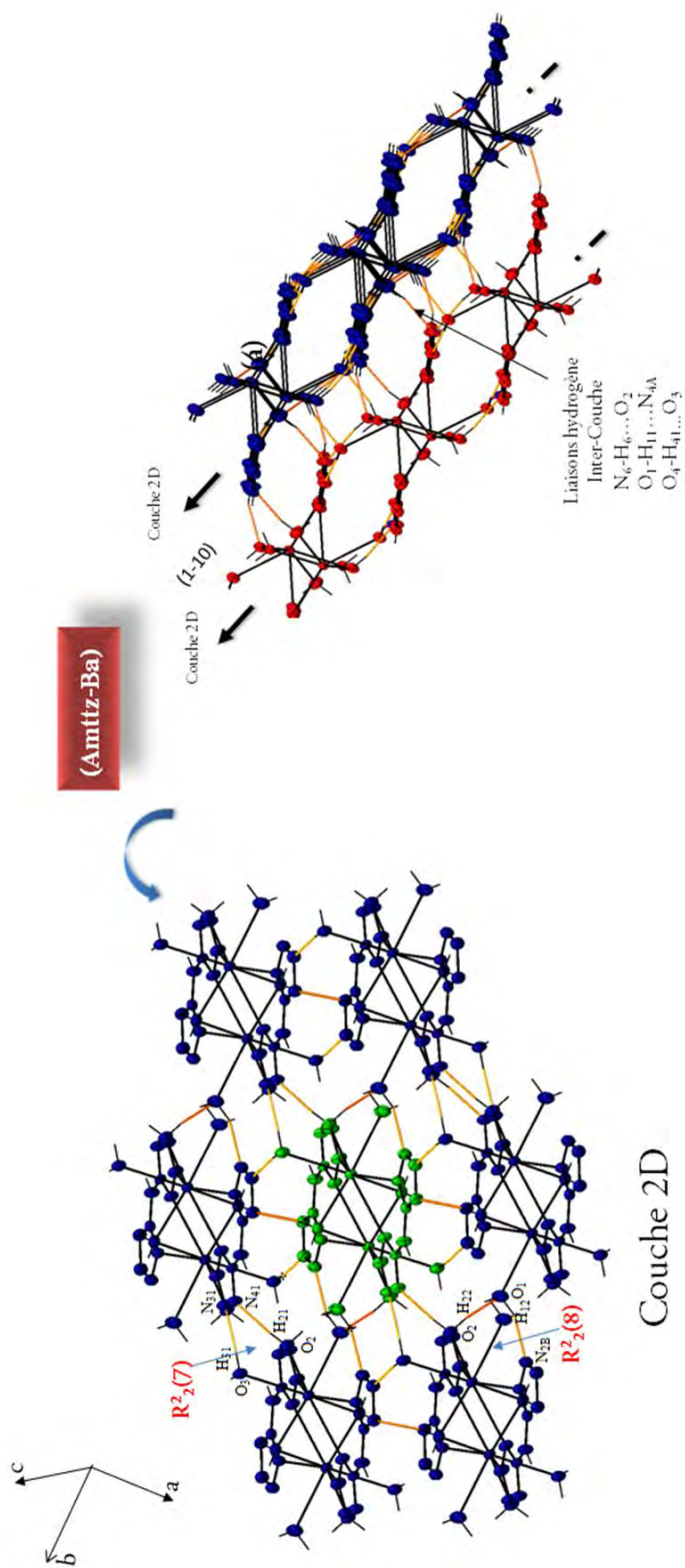


Figure 6 Liaisons hydrogène intra et intercouches 2D dans le composé (amttz-Ba)

VI. 2 Etude des Interactions $\pi\text{-}\pi$

En plus des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion tridimensionnelle de la structure du composé (Amttz-Ca), nous avons aussi des interactions $\pi\text{-}\pi$, dont les plus courtes sont représentées dans la figure 7, elles sont de 3,6789(5)Å et 3,5610(5) Å pour les distances $\text{Cg}_1^* - \text{Cg}_2^*$ et $\text{Cg}_1^{**} - \text{Cg}_2^{**}$ respectivement.

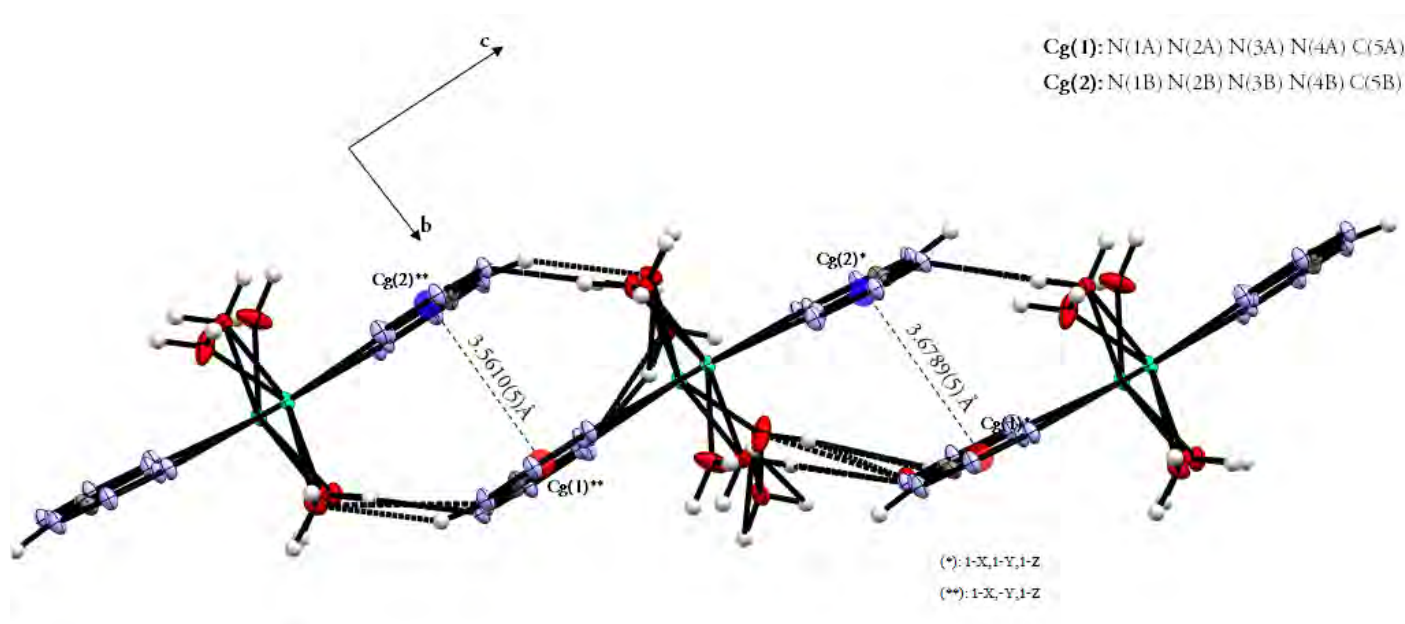


Figure 7: Représentation de l'interaction $\pi\text{-}\pi$ parallèle entre les cycles tétrazole dans le composé (Amttz-Ca) (Cg_1 et Cg_2 sont les centres de gravité du cycle tétrazole).

Le composé (Amttz-Ba), présente aussi des interactions de type $\pi\text{-}\pi$ significatives. Elles sont observées avec les cycles tétrazole dont le centre de gravité Cg_1 qui représente le centre du cycle (**C5A N1A N2A N3A N4A**), et le centre Cg_2 représentant le deuxième cycle tétrazole (**C5B N1B N2B N3B N4B**) cette interaction est du type chevauchement parallèle (Figure 8). La distance $\text{Cg}_1\text{-Cg}_2$ est égale à 3,662(2)Å, cette interaction coexiste avec les liaisons hydrogène et contribue à la stabilité de la structure tridimensionnelle du composé.

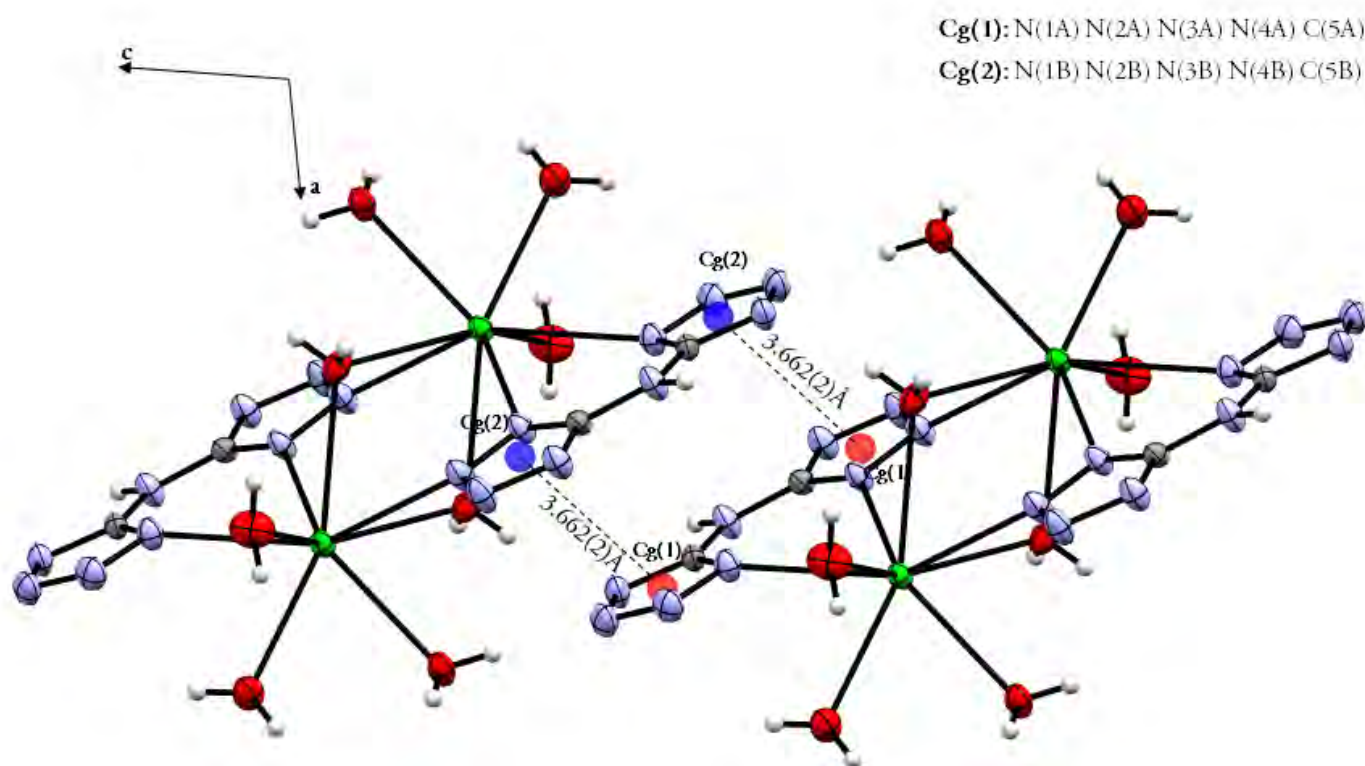


Figure 8 : Représentation de l'interaction π - π parallèle entre les cycles tétrazole dans le composé (Amttz-Ba) (Cg_1 et Cg_2 sont les centres de gravité du cycle tétrazole).

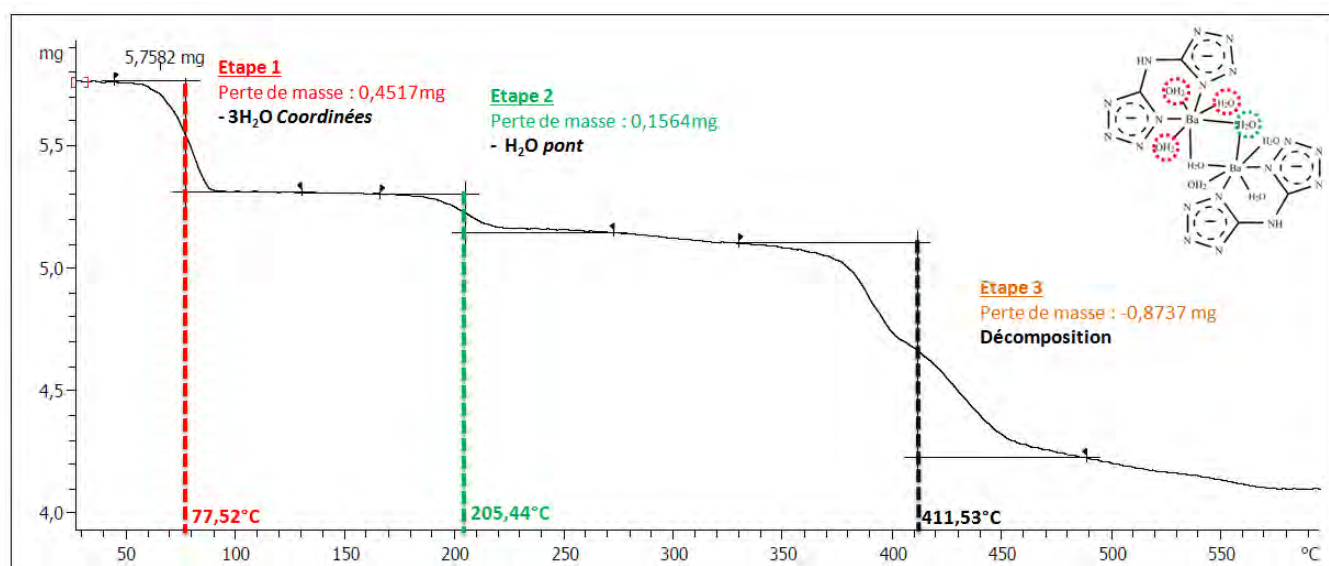
VII. Résultats d'analyse thermique des deux composés

VII.1 Résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) des deux composés

Pour pouvoir simplifier le réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène dans les deux complexes Amttz-Ca et Amttz-Ba, une analyse thermique ATG pour les deux composés a été faite. cette mesure a été effectuée sur un appareil METTLER TOLEDO TGA/DSC1 sous un flux d'azote (100ml/min), en utilisant un creuset d'alumine de 70 μ L, avec une vitesse de 5°C/min. sur 22.5060 mg 5.7582 mg des deux composé Amttz-Ca et Amttz-Ba respectivement. Ces mesures ont une grande importance car elles nous donnent des

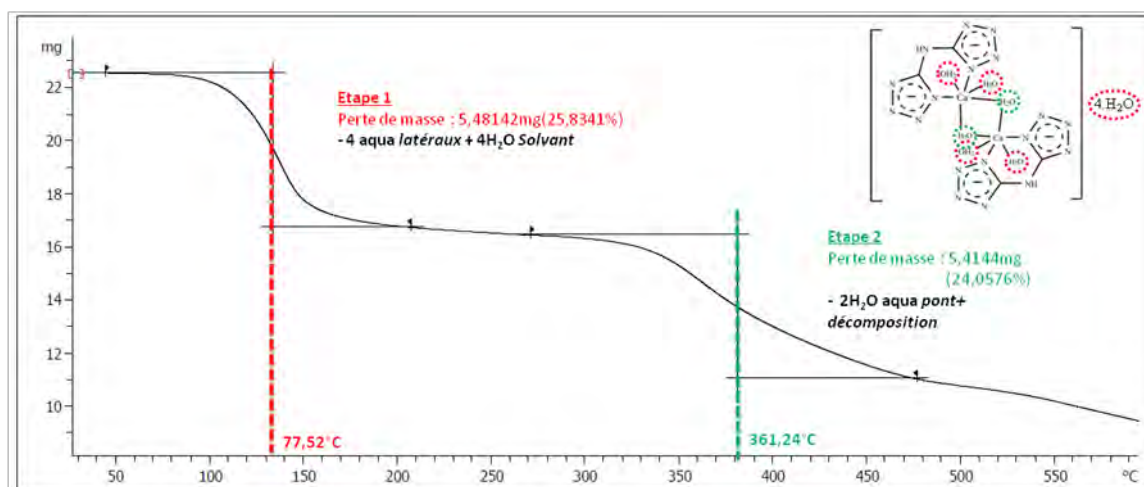
informations essentielles qui nous permettent, d'une part de distinguer entre les molécules d'eau d'inclusion et celles dites structurales et d'autre part de simplifier le réseau tridimensionnel des deux structures en se basant sur ces molécules d'eau. Nous verrons dans la partie IV-6 : (étude topologique de la structure), que ces résultats seront de grande utilité, du fait qu'ils permettent de confirmer la topologie du réseau de ce composé.

La courbe de ATG du composé (Amttz-Ba) montre une perte initiale de poids entre 90°C et 110°C d'environ -7,8449 %, 0,4517mg (calculé est; 7,4894%) ce qui correspond à la perte de trois molécules d'eau coordonnées. Une autre perte de poids est observée quand la température atteint l'intervalle de température 180-250°C, elle est compatible avec celle calculée qui est de 2,496% correspondant à un ligand aqua (environ -2,7159 %, 0,1564mg). Après un chauffage supplémentaire, entre 250°C - 500°C on observe la décomposition du complexe (Spectre 1).



Spectre 1: Spectre ATG du composé (Amttz-Ba)

La décomposition thermique du composé (Amttz-Ca) se produit en deux étapes (spectre 2), La courbe ATG montre une perte initiale de poids dans la l'intervalle de 90°C à 220°C d'environ 25,834% (calculé est; 25,597%) qui correspond à la perte de quatre molécules de solvant (eau) et quatre autres ligands aqua terminaux. Une autre perte de poids dans l'intervalle de température de 271°C à 387°C est observée et elle correspond à la décomposition de la structure et à la perte de deux ligands aqua pontants, comme on le constate dans de nombreux complexes impliquant des ligands aqua, où la perte de ces ligands est plus difficile que les terminaux en raison de son rôle de stabilisation dans la sphère de coordination. *Les complexes qui ont des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène les perdent plus rapidement que ceux avec les molécules d'eau contenues dans la sphère de coordination du cation [11a].*



Spectre 2: Spectre ATG du composé (Amttz-Ca)

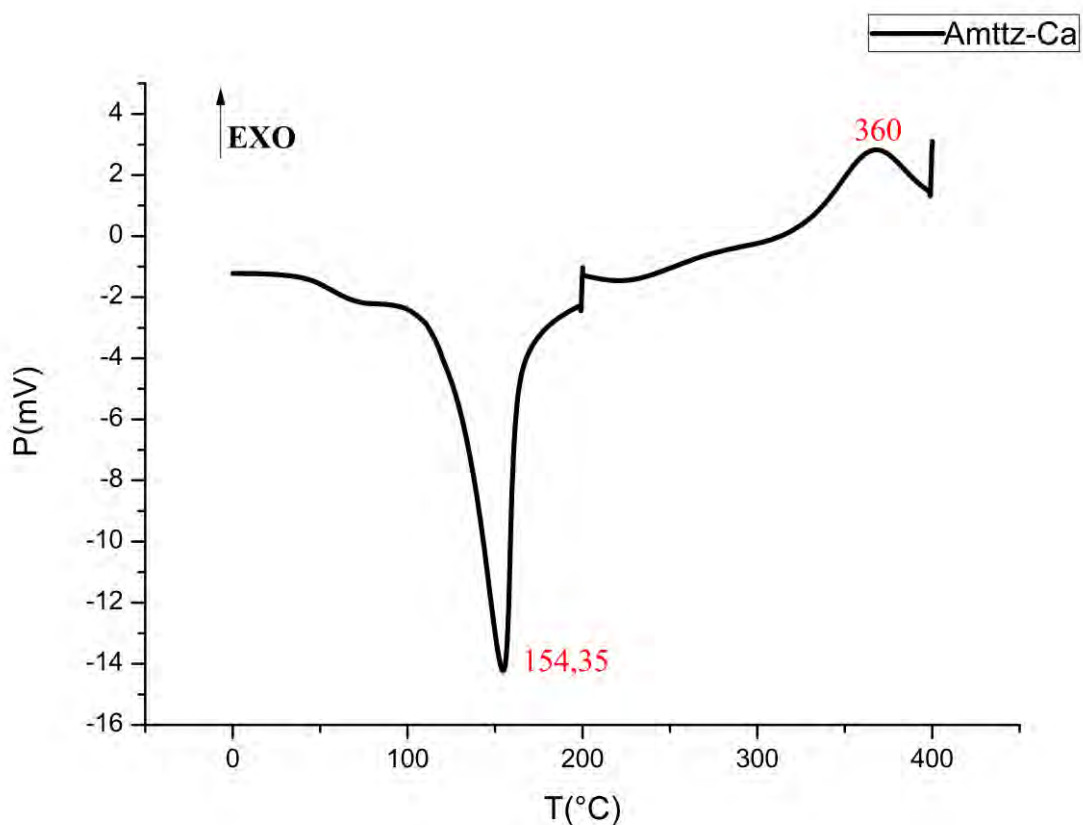
Cette attitude thermique observée avec les deux complexes Amttz-Ca et Amttz-Ba est aussi observée dans plusieurs complexes contenant un ligand dérivé du tétrazole et un cation alcalino-terreux, et la stabilité de ces deux complexes est comparable avec celle observée avec les complexes similaires[11b].

VII.2. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC) des deux composés

Les mesures calorimétriques pour les deux complexes Amttz-Ca et Amttz-Ba ont été effectuées en utilisant un calorimètre différentiel à balayage (DSC) équipé d'une sonde (capteur céramique) de haute sensibilité HSS8 de Mettler-Toledo. Les mesures ont été effectuées à basse température réalisée en utilisant un système de refroidissement à l'azote liquide qui permet de parvenir à 123 K dans le porte-échantillon. Elles sont effectuées sur environ 5 mg de l'échantillon en poudre scellé dans des creusés en aluminium à une vitesse de balayage constante de 10 K / min (Annexe 1-3). *Un récipient en aluminium sous vide est utilisé comme échantillon de référence. La température et l'énergie ont été étalonner en utilisant l'indium, le zinc et le mercure comme références.*

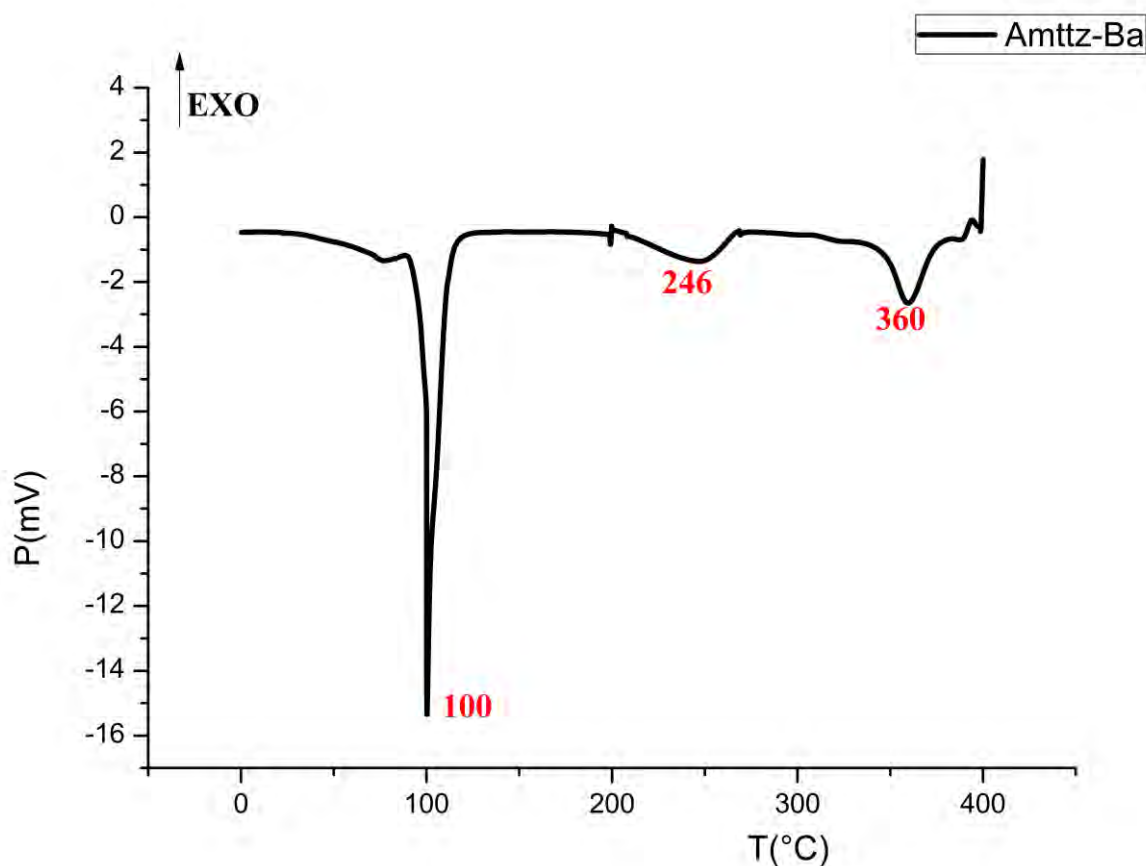
Dans les deux composés étudiés dans ce chapitre, la température de la perte de différentes molécules d'eau dépend de la coordination de ces dernières. Les courbe de mesures DSC qu'en détaillera dans cette partie présentent des pics endothermique à des températures entre 100°C et de 280°C, suivis par des pics exothermiques entre 240 et 500°C.

La courbe DSC du composé Amttz-Ca (trait plein), qui est également en accord avec les résultats thermogravimétriques ATG précédents. Elle indique un pic exothermique à la température de transition 154,35 ° C, correspondant au point de fusion, et un pic exothermique à 360 ° C correspond à la décomposition du complexe [1]. (Spectre 3).



Spectre 3: Spectre DSC du composé (Amtz-Ca)

En outre, la courbe du composé Amtz-Ba (ligne en traits) a indiqué un pic endothermique brutale à 100 °C représentant la fusion de l'échantillon suivi de deux pics endothermiques à 246 °C et 359 °C correspondant à la perte des ligand aqua pontants et également à la décomposition du complexe (Spectre 4).



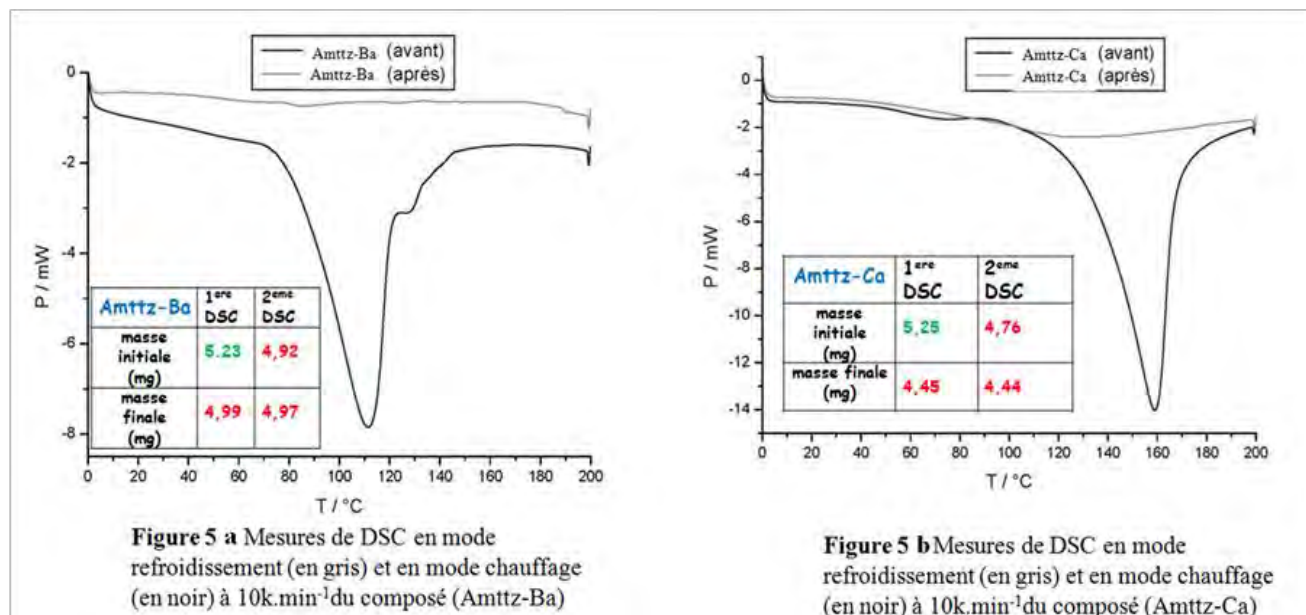
Spectre 4: Spectre DSC du composé (Amtz-Ba)

Pour les deux complexes, des mesures DSC supplémentaires ont été effectuées afin d'étudier la cinétique de décomposition des deux complexes tout en testant leur pouvoir à récupérer ces ligands lors de deux cycles thermiques (Chauffage / Refroidissement) avec une vitesse de chauffe de 10°C/min lors de la montée et de la descente en température. *(Les pics qui nous intéressent sont ceux observés précédemment et représenté par un pic endothermique dans l'intervalle de température entre 100°C et 280°C pour les deux complexes).*

Dans les deux cas, le même parcours des cycles thermiques a été effectué sur les deux échantillons avec une vitesse de chauffe de 10°C/min en allant de 0°C à 200°C puis en refroidissant de 200°C à 0°C.

La figure 5a et 5b montrent que la courbe des deux échantillons avant et après avoir subi deux cycles thermiques entre 0 et 200°C et de 200 à 0°C sont différents (la courbe en mode chauffage (en noir), et la courbe en mode refroidissement (en gris)). où on remarque une perte de masse d'environ 9,33% et de 5,93% pour le premier cycle pour les deux composés Amttz-Ca et Amtt-Ba respectivement. Alors que le deuxième cycle ne représente aucun pic, ceci dit que la première réaction est irréversible, et mène aussi à confirmer le fait que les deux complexes ne récupèrent pas leurs molécules d'eau que ce soit de solvation ou de coordination.

Il a été aussi noté l'évolution des masses des deux échantillons après 24h (masse finale), et qui montre qu'on ne récupère pas les ligands le lendemain et que les masses finales sont équivalentes (Voir tableaux-Figure 5b et 5c).



VIII. Enchaînement tridimensionnel et topologie

Après avoir étudié le réseau des liaisons hydrogène des deux structures, et détaillé leurs comportements thermiques, nous présentons dans cette partie la simplification de ces réseaux et leur classification en étudiant leurs topologies

VIII.1 Etude topologique de la structure tridimensionnelle du composé

(Amttz-Ca) :

Comme démontré précédemment, l'unité de base du composé (Amttz-Ca) est un dimère qui est fortement lié par onze liaisons hydrogène. Dans le but de simplifier ce réseau, on considère le dimère comme un premier nœud qui sera appelé « Sc » et les molécules d'eau isolées comme nœuds « Ti », (Figure 9a) nous obtiendrons un réseau tridimensionnel, formé par la répétition du motif Ti_4Sc qui passe par trois niveaux de descriptions différents chaînes / couches / 3D

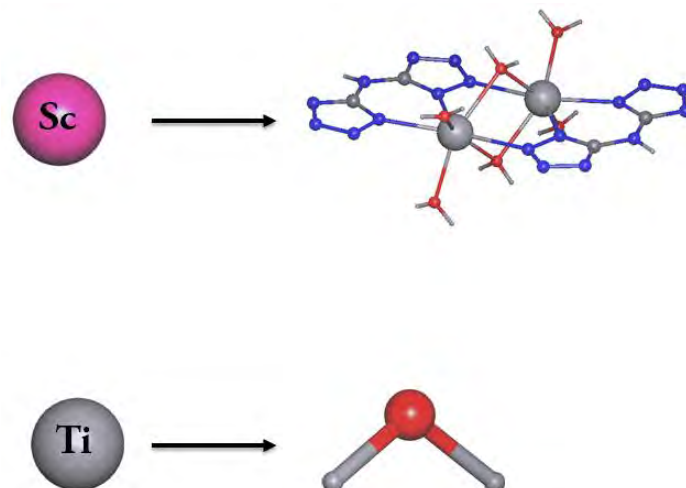


Figure 9 Réduction des molécules de l'eau solvants et les dimères AmttzCa

Prenons le premier niveau qui génère des chaînes se propageant le long de la direction (100), où la molécule d'eau est la responsable de cet enchainement par le biais de $\text{H}_{12\text{W}}\text{-O}_{1\text{W}}\text{-H}_{11\text{W}}$

(Figure 10a)

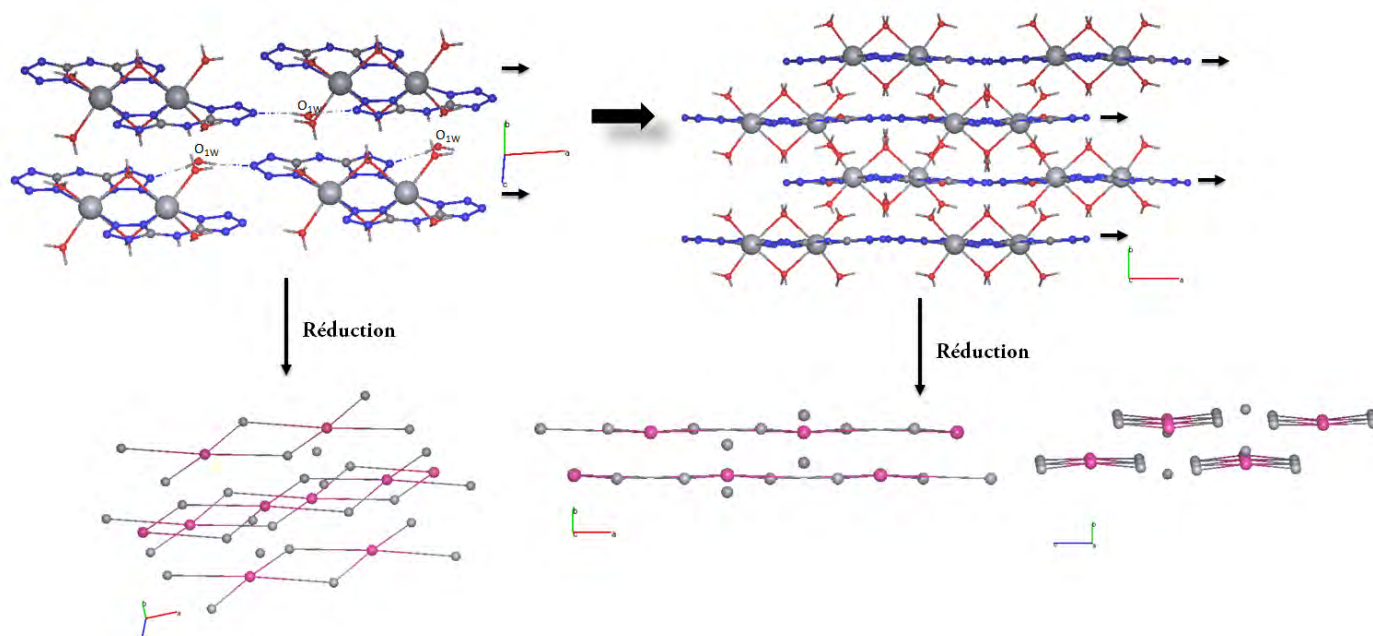


Figure 10a Enchainement et réduction des chaînes selon la direction (100)

Ce réseau peut être aussi simplifié sur un deuxième niveau en donnant une structure en couches avec une topologie sql (Figure 10b)

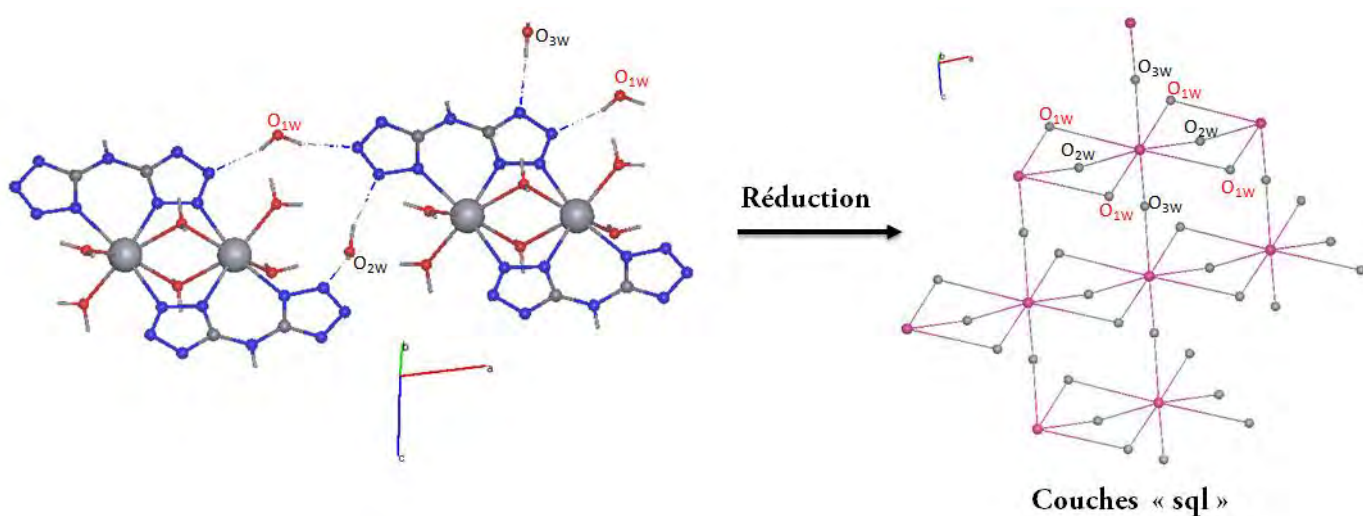


Figure 10b Enchainement et réduction des chaînes selon la direction (100)

A l'échelle tridimensionnelle, ce réseau est du type 14-c, et sa topologie sera donc du type: bcu (Figure 10c). ce type de réseau est observée dans la littérature avec plusieurs réseaux similaires.

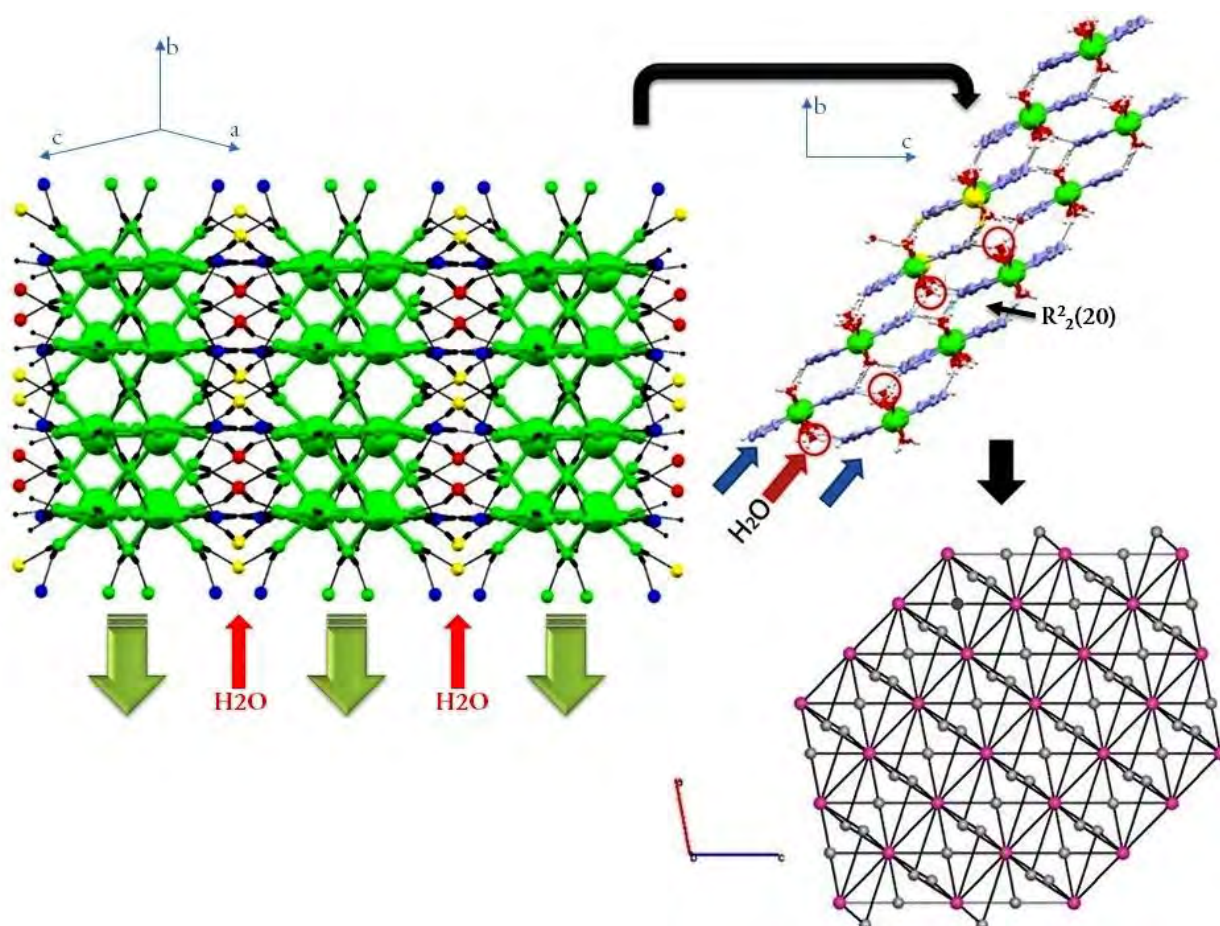


Figure 10c: Différentes vues des chaînes, plans et réseau tridimensionnel simplifié du composé (amttz-Ca).

VIII.2. Etude topologique de la structure tridimensionnelle du composé

(Amttz-Ba) :

L'examen de la structure du composé (Amttz-Ba) a mis en évidence un nombre important de liaisons hydrogène par conséquent un réseau très complexe. Si nous considérons comme nœuds (H_2O), (Ba^{+2}) et le ligand, nous obtenons un réseau compliqué avec six différents

nœuds, dont quatre sont les molécules d'eau indépendants, tous les quatre coordonnés, le ligand est 10-coordonnée alors que le baryum est 8-coordonnés. Ceci étant très compliqué, nous proposons donc pour ce composé deux descriptions : La première est une tige-packing, si nous considérons l'interaction faible Ba-N, comme dans le cas du sel $\text{Ba}(\text{HBTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [17] décrit comme une chaîne 1D se propageant le long de la direction [101], et la topologie sera donc du type "hcb" (hexagonale).

La seconde si nous écartons l'interaction de Ba-N4, nous pouvons constater que nous avons une seule molécule isolée Amttz-Ba qui est lié à toutes les environnantes via les liaisons hydrogène. La simplification montre que chaque dimère est entouré par douze autres dimères dans un réseau cubique avec une topologie de type fcu, déjà observée dans plusieurs type de composés (figure 11).

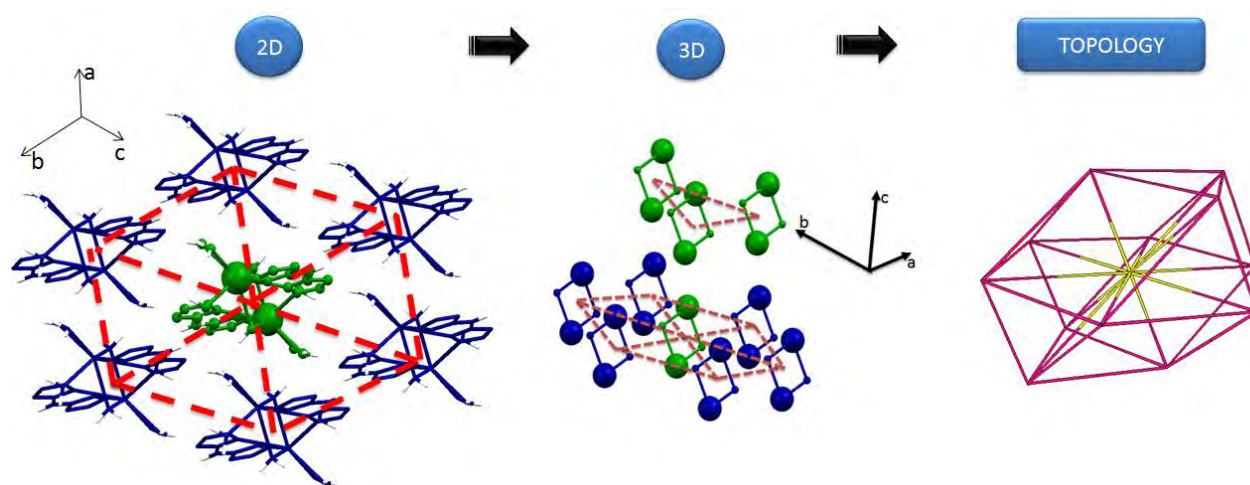


Figure 11 Vues 2D et 3D et topologie du réseau tridimensionnel du composé (amttz-Ba).

Conclusion

Nous avons décrit deux composés de coordination amttz-Ca et Amttz-Ba à base de métaux alcalino-terreux avec le même ligand qui est *azanediy-ditetrazolato*. Les complexes étudiés ont été synthétisés en utilisant la même méthode impliquant la génération du ligand *insitu*. Le ligand peut avoir plusieurs mode de coordination, y compris le mode de pontant-bidenté $\mu\text{-}1,1'$: 2 adopté par les deux composés. Les structures des deux composés sont constituées de dimère mononucléaire, où les centres métalliques sont lié avec des pont d'une part par les ligands aqua et d'autre part par le biais des pont N-N du cycle tétrazole. Ces dimères sont liés par des liaisons hydrogène générant un réseau tridimensionnel construit à partir de complexe et des molécules d'eau comme solvants. L'empilement du composé amttz-Ca est assuré par douze liaisons qui conduisent à la formation de chaînes infinies qui se déploient le long de la direction (100), et génèrent à leurs tour des couches de dimères pour construire un réseau 3D de liaisons hydrogène donnant à ce complexe plusieurs niveaux de description. Ce réseau peut être considéré comme en un réseau 14-c possédant une topologie du type: bcu.

De même, la structure du composé Amttz-Ba présente les même similitudes que le composé Amttz-Ca du point de vue structure, mode de coordination et type des ligands. Tandis que leurs réseaux tridimensionnels sont différents, où on passe du cubique « bcu » pour Amttz-Ca à l'hexagonal « hcb » pour Amttz-Ba.

Les mesures de stabilité thermique pour les deux composés ont montré que les deux complexes se décomposent en plusieurs étapes ; en présentant toujours une première étape de perte de masse dans l'intervalle de température 100-280°C qui génère un complexe déshydraté, avec des pertes de molécules d'eau qu'elle soit des molécules de solvant ou coordonnés. Alors que le groupe tétrazole se décompose lentement sur un intervalle de température de 240 à 500°C.

Références

- 1- Klapötke T. M., Stein M., and Stierstorfer J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634, 1711-1723.
- 2- (a)K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (1978), 2nd ed., Wiley, New York.,(b) Sadtler Handbook of Infrared Spectra, edition (August 1978),
- 3- Q.Hu, X. Wu, B. Zhou, F. Meng and J. Pan, *Designed Monomers and Polymers*, 17, 445-452
- 4- Oxford Diffraction (2008). CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Versions 1.171.32.21. Oxford Diffraction, Wrocław, Poland.
- 5- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993).*J.Appl. Cryst.*26, 343–350.
- 6- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A*64, 112–122.
- 7- NaLiu, QiYue, Yan-QinWang, Ai-LingCheng and En-QingGao, *Dalton Trans.*, 2008, 4621–4629.
- 8- a)Da-Wei Fu, Jing Dai, Jia-Zhen Ge, Heng-Yun Ye, Zhi-Rong Qu, *Inorg Chem Comm* 13 (2010) 282–285, b) Z.-Q. Liu, W. Dong, S.W.Ng, *Acta Cryst. E* (2007), 63, m2943, c) C.-Y. Ma, W.-B. Chen, J.-M. Lin, S.-H. Guo, A.-J. Zhou, W. Dong, *Chin.J.Inorg.Chem.* (2011), 27, 1436, d) A.Rodriquez-Dieguez, M.E.Lopez-Viseras, J.E.Perea-Buceta, A.J.Mota, E.Colacio, *Inorg.Chim.Acta* (2012), 385, 73.
- 9- a)- En-Cui Yang, Yan Feng, Zhong-Yi Liu, Tian-Yu Liu, Xiao-Jun Zhao, *CrystEngComm* (2011), 13, 230,b)- Zhen Li, Main Li, Xiao-Ping Zhou, Tao Wu, Dan Li, S.W.Ng, *Cryst.Growth Des.* (2007), 7, 1992, c)- Ying Tao, Jian-Rong Li, Qun Yu, Wei-Chao Song, Xiao-Lan Tong, Xian-He Bu, *CrystEngComm* (2008), 10, 699, d)- Xin Hu, Cong Liu, Yongjiang Wang, Jixi Guo, *Chin.J.Chem.* (2009), 27, 479, e)- Sheng-Di Fan, Ju-Tao Liu, *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* (2007), 63, m2034, f)- Yan Feng, En-Cui Yang, Min Fu, Xiao-Jun Zhao, *Z.Anorg.Allg.Chem.* (2010), 636, 253, g)- Ming-Xing Yang, Li-Juan Chen, Shen Lin, Xiao-Hua Chen, Hua Huang, *Dalton Trans.* (2011), 40, 1866.
- 10- A.Hammerl, G.Holl, M.Kaiser, T.M.Klapotke, H.Piotrowski, *Z.Anorg.Allg.Chem.* (2003), 629, 2117, b) A.Hammerl, G.Holl, T.M.Klapotke, P.Mayer, H.Noeth, H.Piotrowski, M.Warchhold, *Eur.J.Inorg.Chem.* (2002), , 834. c) R.Damavarapu, T.M.Klapotke, J.Stierstorfer, K.R.Tarantik, *Propellants,Explos.,Pyrotech.* (2010), 35, 395,d) Xian-Bo Zhang, Ying-Hui Ren, Wen Li, Feng-Qi Zhao, Jian-Hua Yi, Bo-Zhou Wang, Ji-Rong Song, *J.Coord.Chem.* (2013), 66, 2051.
- 11- a)T. Qin, J. Gong, J.Ma, X. Wang, Y. Wang, Y. Xu, X. Shen and D. Zhu, *Chem. Commun.*,50,(2014), 15886-15889, b)R.Damavarapu, T.M.Klapotke, J.Stierstorfer, K.R.Tarantik, *Propellants,Explos.,Pyrotech.* (2010), 35, 395.

ANNEXE 1

Nom du composé :

**{bis[$\mu\text{-}5,5'$ - (azanediy)] ditetrazolato-
 $\kappa\text{3N1A,N2A:N1B}$]bis [triaquacalcium(II)] } tetrahydrate}**

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques () et équivalentes (\AA^2)*

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Ca1	0.589556 (16)	0.22214 (3)	0.729777 (13)	0.00842 (6)
N1A	0.68066 (7)	0.22598 (12)	0.57879 (6)	0.00993 (15)
N4A	0.73566 (8)	0.24222 (12)	0.43095 (6)	0.01147 (15)
N2A	0.79860 (7)	0.22224 (12)	0.59187 (6)	0.01118 (15)
N2B	0.32738 (7)	0.25644 (12)	0.58038 (6)	0.01263 (16)
N3A	0.82978 (7)	0.23130 (12)	0.50478 (6)	0.01198 (16)
O1	0.47366 (7)	0.44349 (13)	0.78862 (7)	0.02430 (19)
O4	0.7500	0.47372 (14)	0.7500	0.01128 (18)
O3	0.7500	-0.02340 (14)	0.7500	0.01027 (18)
O2	0.47557 (6)	-0.04191 (11)	0.76535 (5)	0.01384 (14)
N6	0.53363 (7)	0.25019 (12)	0.42864 (6)	0.01113 (16)
N1B	0.44118 (7)	0.24742 (12)	0.57263 (6)	0.01027 (15)
N4B	0.33036 (7)	0.26785 (12)	0.42039 (6)	0.01083 (15)
C5A	0.64651 (8)	0.23884 (13)	0.47925 (7)	0.00904 (16)
N3B	0.26310 (7)	0.26774 (12)	0.49172 (6)	0.01217 (16)
C5B	0.43896 (8)	0.25475 (13)	0.47370 (7)	0.00897 (16)
O1W	0.52815 (7)	0.72716 (11)	0.92561 (5)	0.01353 (14)
O2W	0.2500	0.57344 (15)	0.7500	0.01328 (19)
O3W	0.2500	0.09109 (16)	0.7500	0.0152 (2)
H11	0.4945 (13)	0.517 (2)	0.8388 (11)	0.040 (5)*
H12	0.4003 (11)	0.468 (3)	0.7692 (12)	0.037 (5)*
H41	0.7670 (14)	0.548 (2)	0.8014 (10)	0.031 (4)*
H31	0.7687 (14)	-0.095 (2)	0.8013 (10)	0.034 (4)*
H21	0.4943 (14)	-0.109 (2)	0.8181 (11)	0.041 (5)*
H22	0.4025 (11)	-0.011 (3)	0.7626 (12)	0.035 (5)*

H6	0.5225 (15)	0.234 (2)	0.3675 (13)	0.026 (4)*
H12W	0.4773 (13)	0.740 (2)	0.9608 (13)	0.036 (5)*
H11W	0.5980 (12)	0.729 (3)	0.9590 (14)	0.047 (6)*
H21W	0.2472 (16)	0.650 (2)	0.7965 (11)	0.040 (5)*
H31W	0.2404 (14)	0.171 (2)	0.7994 (10)	0.029 (4)*

Paramètres d'agitation thermique des atomes (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ca1	0.00725 (9)	0.01126 (9)	0.00658 (8)	0.00025 (6)	0.00090 (6)	-0.00009 (6)
N1A	0.0076 (4)	0.0146 (4)	0.0073 (3)	-0.0003 (3)	0.0007 (3)	0.0005 (3)
N4A	0.0086 (4)	0.0184 (4)	0.0076 (3)	-0.0007 (3)	0.0018 (3)	0.0001 (3)
N2A	0.0084 (4)	0.0166 (4)	0.0087 (3)	-0.0002 (3)	0.0021 (3)	-0.0001 (3)
N2B	0.0077 (4)	0.0198 (4)	0.0102 (4)	0.0005 (3)	0.0011 (3)	0.0002 (3)
N3A	0.0093 (4)	0.0184 (4)	0.0083 (3)	-0.0001 (3)	0.0015 (3)	0.0003 (3)
O1	0.0137 (4)	0.0302 (4)	0.0263 (4)	0.0079 (3)	-0.0033 (3)	-0.0168 (3)
O4	0.0141 (5)	0.0108 (4)	0.0084 (4)	0.000	0.0008 (3)	0.000
O3	0.0127 (5)	0.0106 (4)	0.0071 (4)	0.000	0.0010 (3)	0.000
O2	0.0117 (4)	0.0168 (3)	0.0131 (3)	-0.0006 (3)	0.0025 (2)	0.0035 (3)
N6	0.0083 (4)	0.0196 (4)	0.0051 (3)	0.0001 (3)	0.0004 (3)	-0.0002 (3)
N1B	0.0074 (4)	0.0157 (4)	0.0077 (3)	0.0001 (3)	0.0015 (3)	0.0000 (3)
N4B	0.0086 (4)	0.0150 (4)	0.0086 (3)	0.0001 (3)	0.0010 (3)	-0.0001 (3)
C5A	0.0085 (4)	0.0109 (4)	0.0078 (4)	-0.0002 (3)	0.0016 (3)	-0.0004 (3)
N3B	0.0091 (4)	0.0179 (4)	0.0093 (3)	0.0000 (3)	0.0012 (3)	0.0004 (3)
C5B	0.0088 (4)	0.0096 (4)	0.0083 (4)	-0.0004 (3)	0.0013 (3)	-0.0002 (3)
O1W	0.0085 (3)	0.0215 (4)	0.0108 (3)	0.0005 (3)	0.0022 (2)	-0.0008 (3)
O2W	0.0133 (5)	0.0175 (5)	0.0094 (4)	0.000	0.0032 (3)	0.000
O3W	0.0152 (5)	0.0199 (5)	0.0115 (4)	0.000	0.0050 (4)	0.000

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (\AA), angles de liaisons, et angles de torsions($^\circ$)).

Ca1—O1	2.2834 (8)	O1—H12	0.867 (13)
Ca1—O2	2.3583 (8)	O4—Ca1i	2.5332 (7)
Ca1—N1A	2.4821 (8)	O4—H41	0.855 (12)
Ca1—N1B	2.4869 (8)	O3—Ca1i	2.5051 (7)
Ca1—O3	2.5051 (7)	O3—H31	0.848 (12)
Ca1—N2Ai	2.5203 (8)	O2—H21	0.843 (13)

III-2 Synthèse et caractérisation de $\{[\mu_5, 5^2\text{-}(\text{azanediy})\text{-}]\text{ditetrazolato-}\kappa_3\text{N1A,N2A:N1B}\}\text{bis}[\text{tetra aquabarium(II)}]$
 $\text{et}[\mu_5, 5^2\text{-}(\text{azanediy})\text{-}]\text{ditetrazolato-}\kappa_3\text{N1A,N2A:N1B}\}\text{bis}[\text{triaquacalcium(II)}]$ tetrahydrate

Ca1—O4	2.5332 (7)	O2—H22	0.878 (12)
Ca1—Ca1i	3.7038 (4)	N6—C5B	1.3668 (12)
N1A—C5A	1.3342 (11)	N6—C5A	1.3738 (12)
N1A—N2A	1.3628 (12)	N6—H6	0.820 (18)
N4A—C5A	1.3364 (12)	N1B—C5B	1.3361 (12)
N4A—N3A	1.3441 (11)	N4B—C5B	1.3438 (12)
N2A—N3A	1.3015 (11)	N4B—N3B	1.3594 (12)
N2A—Ca1i	2.5203 (8)	O1W—H12W	0.836 (13)
N2B—N3B	1.2933 (11)	O1W—H11W	0.858 (14)
N2B—N1B	1.3619 (12)	O2W—H21W	0.828 (13)
O1—H11	0.846 (13)	O3W—H31W	0.890 (12)
O1—Ca1—O2	92.39 (3)	N3A—N2A—N1A	109.62 (8)
O1—Ca1—N1A	131.27 (3)	N3A—N2A—Ca1i	133.11 (6)
O2—Ca1—N1A	121.81 (3)	N1A—N2A—Ca1i	117.13 (6)
O1—Ca1—N1B	83.40 (3)	N3B—N2B—N1B	109.82 (8)
O2—Ca1—N1B	84.03 (3)	N2A—N3A—N4A	110.08 (8)
N1A—Ca1—N1B	68.65 (3)	Ca1—O1—H11	125.4 (11)
O1—Ca1—O3	153.68 (2)	Ca1—O1—H12	130.1 (11)
O2—Ca1—O3	84.50 (2)	H11—O1—H12	104.4 (14)
N1A—Ca1—O3	70.36 (2)	Ca1—O4—Ca1i	93.95 (3)
N1B—Ca1—O3	122.04 (2)	Ca1—O4—H41	123.2 (11)
O1—Ca1—N2Ai	84.37 (3)	Ca1i—O4—H41	105.3 (11)
O2—Ca1—N2Ai	90.97 (3)	Ca1i—O3—Ca1	95.34 (3)
N1A—Ca1—N2Ai	124.18 (3)	Ca1i—O3—H31	103.4 (11)
N1B—Ca1—N2Ai	166.57 (3)	Ca1—O3—H31	123.7 (11)
O3—Ca1—N2Ai	69.60 (2)	Ca1—O2—H21	121.7 (12)
O1—Ca1—O4	89.34 (3)	Ca1—O2—H22	113.3 (11)
O2—Ca1—O4	160.45 (2)	H21—O2—H22	105.2 (14)
N1A—Ca1—O4	69.71 (2)	C5B—N6—C5A	124.63 (8)
N1B—Ca1—O4	115.50 (2)	C5B—N6—H6	117.8 (12)
O3—Ca1—O4	85.36 (2)	C5A—N6—H6	116.7 (12)
N2Ai—Ca1—O4	69.81 (2)	C5B—N1B—N2B	104.10 (8)
O1—Ca1—Ca1i	127.29 (2)	C5B—N1B—Ca1	137.52 (7)
O2—Ca1—Ca1i	124.823 (19)	N2B—N1B—Ca1	118.38 (6)
N1A—Ca1—Ca1i	62.334 (19)	C5B—N4B—N3B	103.81 (7)
N1B—Ca1—Ca1i	130.85 (2)	N1A—C5A—N4A	112.51 (8)
O3—Ca1—Ca1i	42.332 (17)	N1A—C5A—N6	125.72 (9)
N2Ai—Ca1—Ca1i	61.85 (2)	N4A—C5A—N6	121.76 (8)

III-2 Synthèse et caractérisation de $\{\{\text{bis}[\mu\text{-}5,5'\text{-}(\text{azanediyl})\text{d}it\text{etrazolato-}\kappa\text{3 N1A,N2A:N1B}] \text{bis}[\text{tetra aquabarium(II)}]\}$
 $\text{et}[\text{bis}[\mu\text{-}5,5'\text{-}(\text{azanediyl})\text{d}it\text{etrazolato-}\kappa\text{3N1A,N2A:N1B}]\text{bis}[\text{triaquacalcium(II)}]\}$ tetrahydrate

O4—Ca1—Ca1i	43.026 (17)	N2B—N3B—N4B	110.14 (8)
C5A—N1A—N2A	103.61 (8)	N1B—C5B—N4B	112.12 (8)
C5A—N1A—Ca1	137.67 (7)	N1B—C5B—N6	125.78 (9)
N2A—N1A—Ca1	118.66 (6)	N4B—C5B—N6	122.10 (8)
C5A—N4A—N3A	104.18 (7)	H12W—O1W—H11W	114.3 (16)

Code de symétrie: (i) $-x+3/2, y, -z+3/2$.

ANNEXE 2

Nom du composé : **$\{\{\text{bis}[\mu\text{-}5,5'\text{-}(\text{azanediy})\text{] ditetrazolato-}\kappa\text{3 N1A,N2A:N1B}\} \text{bis}[\text{triaquacalcium(II)}]\}$ tetrahydrate**

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques () et équivalentes (\AA^2)*

	x	y	z	Uiso*/Ueq
H6	0.8151	0.2418	-0.0092	0.012*
H11	0.2217	-0.4594	0.1516	0.015*
H12	0.2974	-0.4490	0.0389	0.015*
H21	0.8344	-0.4786	0.2147	0.018*
H22	0.6037	-0.5375	0.1686	0.018*
H31	0.4437	-0.2534	0.5619	0.013*
H32	0.3219	-0.3821	0.4492	0.013*
H41	1.2221	-0.1453	0.4364	0.014*
H42	1.2271	-0.0392	0.3583	0.014*
C5A	0.9377 (5)	0.2263 (4)	0.1857 (3)	0.0078 (5)
C5B	0.7227 (5)	0.0151 (4)	-0.0401 (3)	0.0081 (5)
N1A	0.9630 (4)	0.1401 (3)	0.2878 (3)	0.0097 (5)
N1B	0.7109 (5)	-0.1148 (3)	0.0146 (3)	0.0096 (5)
N2A	1.0967 (5)	0.2513 (3)	0.4156 (3)	0.0107 (5)
N2B	0.5985 (5)	-0.2373 (3)	-0.1088 (3)	0.0112 (5)
N3A	1.1425 (5)	0.3928 (3)	0.3890 (3)	0.0112 (5)
N3B	0.5472 (5)	-0.1804 (3)	-0.2264 (3)	0.0112 (5)
N4A	1.0433 (5)	0.3833 (3)	0.2431 (3)	0.0101 (5)
N4B	0.6218 (5)	-0.0190 (3)	-0.1883 (3)	0.0103 (5)
N6	0.8204 (5)	0.1709 (3)	0.0373 (3)	0.0098 (5)
O1	0.2994 (4)	-0.3961 (3)	0.1173 (3)	0.0121 (4)
O2	0.7301 (4)	-0.4532 (3)	0.1879 (3)	0.0147 (5)
O3	0.3919 (4)	-0.2834 (3)	0.4669 (3)	0.0112 (4)
O4	1.1732 (4)	-0.0757 (3)	0.4159 (3)	0.0116 (4)
Ba1	0.70572 (3)	-0.16519 (2)	0.312801 (18)	0.00700 (6)

Paramètres d'agitation thermique des atomes (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C5A	0.0075 (11)	0.0076 (12)	0.0080 (12)	0.0022 (10)	0.0019 (10)	0.0021 (10)
C5B	0.0079 (12)	0.0088 (12)	0.0070 (12)	0.0020 (10)	0.0024 (10)	0.0014 (10)
N1A	0.0102 (11)	0.0093 (11)	0.0072 (10)	0.0018 (9)	0.0000 (9)	0.0026 (9)
N1B	0.0115 (11)	0.0077 (11)	0.0086 (11)	0.0027 (9)	0.0023 (9)	0.0008 (9)
N2A	0.0108 (11)	0.0092 (11)	0.0088 (11)	0.0008 (9)	0.0001 (9)	0.0024 (9)
N2B	0.0124 (12)	0.0098 (11)	0.0098 (11)	0.0025 (10)	0.0031 (9)	0.0007 (9)
N3A	0.0122 (12)	0.0100 (11)	0.0083 (11)	0.0017 (10)	-0.0002 (9)	0.0021 (9)
N3B	0.0119 (12)	0.0102 (12)	0.0089 (11)	0.0011 (10)	0.0030 (9)	0.0004 (9)
N4A	0.0119 (11)	0.0076 (11)	0.0080 (11)	0.0018 (9)	0.0001 (9)	0.0014 (9)
N4B	0.0120 (11)	0.0093 (11)	0.0073 (11)	0.0018 (9)	0.0017 (9)	0.0010 (9)
N6	0.0138 (12)	0.0066 (11)	0.0073 (10)	0.0028 (9)	0.0003 (9)	0.0021 (9)
O1	0.0146 (10)	0.0107 (10)	0.0099 (10)	0.0025 (9)	0.0036 (8)	0.0036 (8)
O2	0.0134 (11)	0.0109 (10)	0.0200 (12)	0.0055 (9)	0.0033 (9)	0.0031 (9)
O3	0.0132 (10)	0.0090 (10)	0.0083 (9)	0.0013 (8)	0.0015 (8)	0.0010 (8)
O4	0.0140 (10)	0.0125 (10)	0.0124 (10)	0.0064 (9)	0.0068 (9)	0.0067 (8)
Ba1	0.00761 (9)	0.00635 (9)	0.00625 (8)	0.00167 (6)	0.00138 (6)	0.00173 (6)

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (\AA), angles de liaisons, et angles de torsions($^\circ$)).

N1A—C5A	1.332 (4)	O2—H21	0.7967
N1B—C5B	1.336 (4)	O2—H22	0.9064
N2A—N1A	1.368 (4)	O3—H31	0.8498
N2A—N3A	1.296 (4)	O3—H32	0.8422
N2A—Ba1i	2.918 (3)	O4—H41	0.8200
N2B—N1B	1.366 (4)	O4—H42	0.7719
N3A—N4A	1.357 (4)	O4—Ba1i	2.883 (2)
N3B—N2B	1.302 (4)	Ba1—N1A	2.844 (3)
N4A—C5A	1.343 (4)	Ba1—N1B	2.904 (3)
N4B—C5B	1.345 (4)	Ba1—N2Ai	2.918 (3)
N4B—N3B	1.355 (4)	Ba1—N4Bii	3.248 (3)
N4B—Ba1ii	3.248 (3)	Ba1—O1	2.874 (2)
N6—H6	0.8304	Ba1—O2	2.773 (2)
N6—C5A	1.368 (4)	Ba1—O3	2.835 (2)
N6—C5B	1.369 (4)	Ba1—O4	2.858 (2)
O1—H11	0.8027	Ba1—O4i	2.883 (2)
O1—H12	0.8147	Ba1—Ba1i	4.5030 (4)
N1A—C5A—N4A	112.5 (3)	N1A—Ba1—O1	131.12 (7)

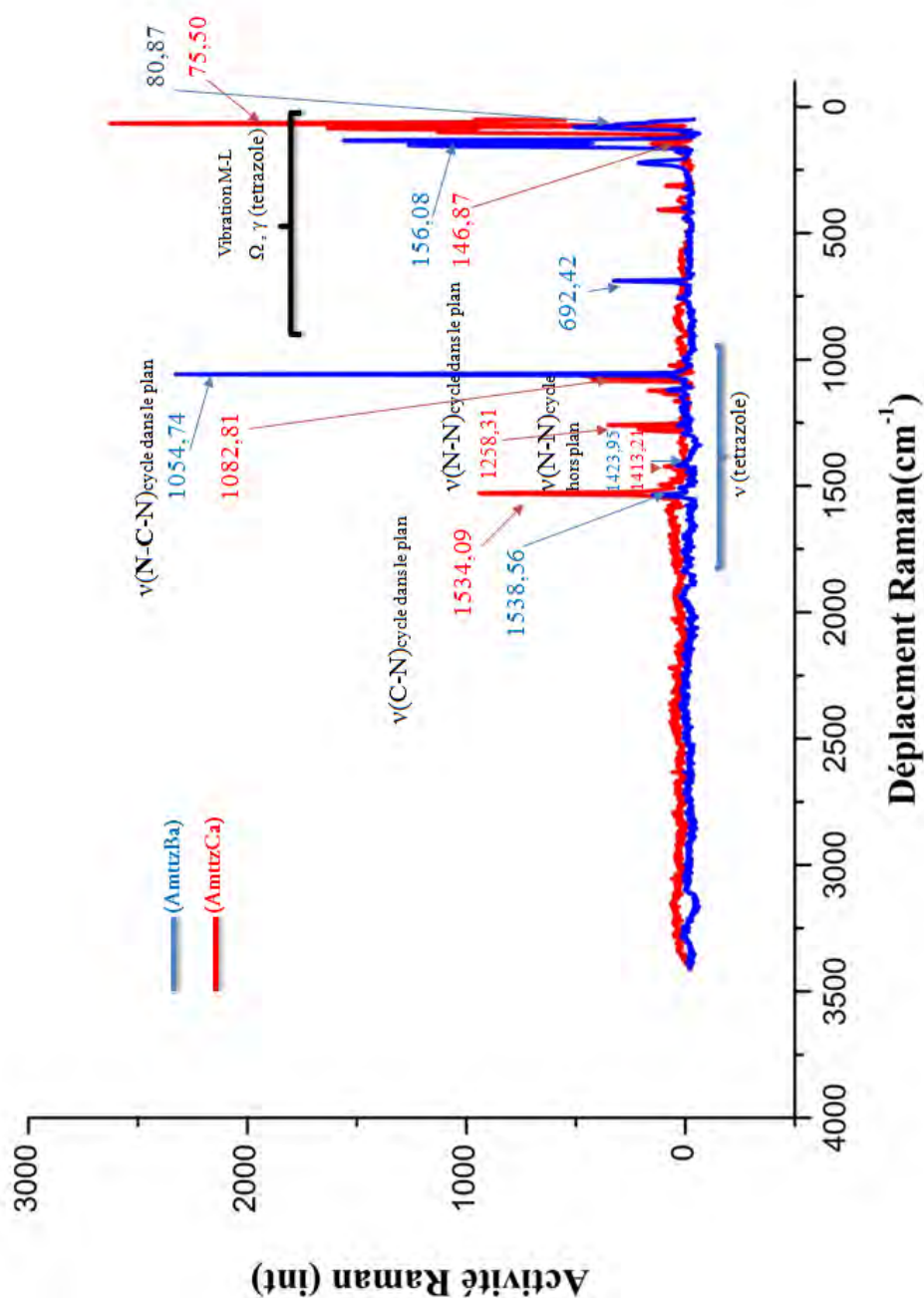
III-2 Synthèse et caractérisation de $\{\{\text{bis}[\mu\text{-}5,5'\text{-}(\text{azanediy})\text{]} \text{ditetrazolato-}\kappa\text{3 N1A,N2A:N1B}\} \text{bis}[\text{tetra aquabarium(II)}]\}$
 $\text{et}[\text{bis}[\mu\text{-}5,5'\text{-}(\text{azanediy})\text{]} \text{ditetrazolato-}\kappa\text{3N1A,N2A:N1B}]\text{bis}[\text{triaquacalcium(II)}]\text{ tetrahydrate}$

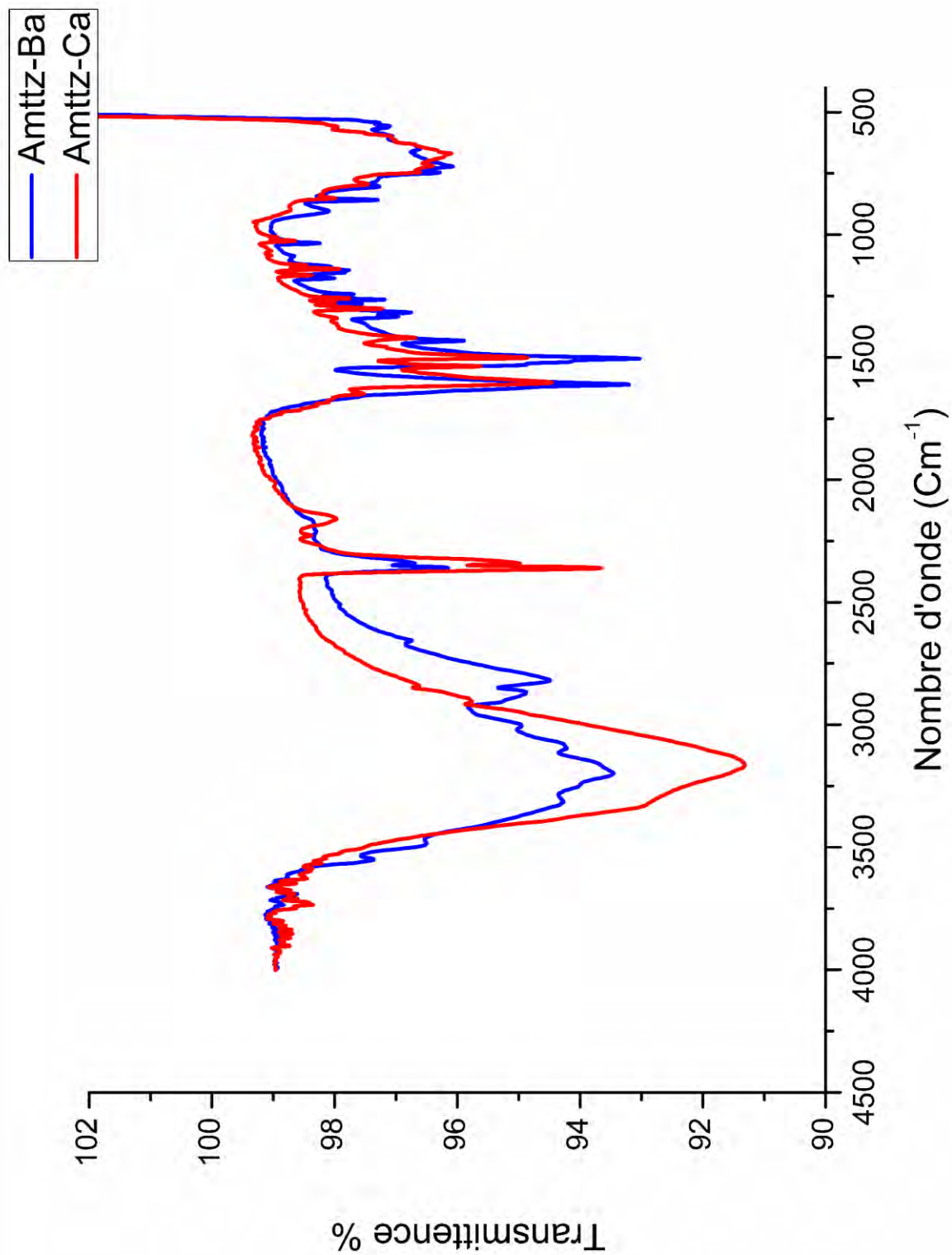
N1A—C5A—N6	127.1 (3)	N1A—Ba1—O4	62.77 (7)
N4A—C5A—N6	120.4 (3)	N1A—Ba1—O4i	67.63 (7)
N1B—C5B—N4B	113.0 (3)	N1A—Ba1—Ba1i	57.72 (5)
N1B—C5B—N6	127.4 (3)	N1B—Ba1—N2Ai	149.18 (8)
N4B—C5B—N6	119.5 (3)	N1B—Ba1—N4Bii	67.52 (7)
C5A—N1A—N2A	103.7 (3)	N1B—Ba1—Ba1i	114.90 (5)
C5A—N1A—Ba1	133.1 (2)	N2Ai—Ba1—N4Bii	142.09 (7)
N2A—N1A—Ba1	119.11 (19)	N2Ai—Ba1—Ba1i	55.06 (5)
C5B—N1B—N2B	103.5 (2)	N4Bii—Ba1—Ba1i	111.03 (5)
C5B—N1B—Ba1	130.2 (2)	O1—Ba1—N1B	75.55 (7)
N2B—N1B—Ba1	120.20 (19)	O1—Ba1—N2Ai	116.64 (7)
N1A—N2A—Ba1i	122.59 (19)	O1—Ba1—N4Bii	71.11 (7)
N3A—N2A—N1A	109.9 (3)	O1—Ba1—O4i	135.14 (7)
N3A—N2A—Ba1i	126.8 (2)	O1—Ba1—Ba1i	169.50 (5)
N3B—N2B—N1B	109.7 (3)	O2—Ba1—N1A	125.58 (8)
N2A—N3A—N4A	109.9 (3)	O2—Ba1—N1B	81.02 (8)
N2B—N3B—N4B	110.4 (3)	O2—Ba1—N2Ai	79.89 (8)
C5A—N4A—N3A	103.9 (2)	O2—Ba1—N4Bii	130.59 (7)
C5B—N4B—N3B	103.3 (3)	O2—Ba1—O1	64.55 (7)
C5B—N4B—Ba1ii	119.15 (19)	O2—Ba1—O3	98.18 (7)
N3B—N4B—Ba1ii	118.88 (19)	O2—Ba1—O4i	145.49 (7)
C5A—N6—H6	114.4	O2—Ba1—O4	82.77 (7)
C5A—N6—C5B	127.0 (3)	O2—Ba1—Ba1i	116.60 (5)
C5B—N6—H6	118.5	O3—Ba1—N1A	136.13 (7)
H11—O1—H12	103.8	O3—Ba1—N1B	138.33 (7)
Ba1—O1—H11	119.3	O3—Ba1—N2Ai	68.64 (7)
Ba1—O1—H12	120.4	O3—Ba1—N4Bii	83.20 (7)
H21—O2—H22	110.7	O3—Ba1—O1	67.01 (7)
Ba1—O2—H21	123.4	O3—Ba1—O4	128.27 (7)
Ba1—O2—H22	113.9	O3—Ba1—O4i	74.37 (7)
H31—O3—H32	105.7	O3—Ba1—Ba1i	102.74 (5)
Ba1—O3—H31	113.2	O4i—Ba1—N1B	127.07 (7)
Ba1—O3—H32	120.0	O4—Ba1—N1B	93.17 (7)
H41—O4—H42	107.6	O4—Ba1—N2Ai	60.60 (7)
Ba1i—O4—H41	108.3	O4i—Ba1—N2Ai	65.93 (7)
Ba1—O4—H41	117.2	O4i—Ba1—N4Bii	82.74 (7)
Ba1i—O4—H42	109.7	O4—Ba1—N4Bii	133.87 (7)
Ba1—O4—H42	110.6	O4—Ba1—O1	146.53 (7)
Ba1—O4—Ba1i	103.32 (7)	O4—Ba1—O4i	76.68 (7)
N1A—Ba1—N1B	61.84 (8)	O4—Ba1—Ba1i	38.54 (5)
N1A—Ba1—N2Ai	112.23 (7)	O4i—Ba1—Ba1i	38.14 (5)
N1A—Ba1—N4Bii	71.27 (7)		

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

Annexe 3 Spectres

Spectre Raman et infrarouge du composé : $\{\{\text{bis}[\mu\text{-}5,5'\text{-}(\text{azanediyl})\text{ ditetrazolato-}\kappa^3\text{N}1\text{A},\text{N}2\text{A}:\text{N}1\text{B}]\text{ bis}[\text{tetraaquabarium(II)}]\}\}$ et $\{\{\text{bis}[\mu\text{-}5,5'\text{-}(\text{azanediyl})\text{ ditetrazolato-}\kappa^3\text{N}1\text{A},\text{N}2\text{A}:\text{N}1\text{B}]\text{ bis}[\text{triaquacalcium(II)}]\}\}$ tetrahydrate





CHAPITRE IV

Synthèse et caractérisation des composés à base du
ligand
imidazole:

- **Catena-poly((dicyano)-tetrakis(μ_2 -imidazole)Fe(II))**
- **Thiocyanate de biphenylimidazolium**

CHAPITRE IV-1

**Synthèse et caractérisation du composé *Catena-*
*poly((dicyano)-tetrakis(μ_2 -imidazole)Fe(II))***

I. Introduction

De nombreuses recherches ont été établies ces dernières années sur les nouvelles voies de synthèse de nouveaux composés de coordination, et sur les matériaux hybrides inorganiques-organiques, ainsi que les différents réseaux de coordination avec des propriétés physiques [1-9]. À cet effet, et étant donné que notre objectif secondaire dans cette thèse est de construire un réseau à base de cycles azotés qui contiennent les thiocyanate, qu'elles soient liées au cation métallique, ou sous leur forme ionique dans un composé hybride, nous avons préparé un complexe à base d'imidazole où le cation métallique est octaédriquement coordonné par les atomes d'azote des ligands imidazoles et les ligands thiocyanato terminaux et non liants.

De nombreuses recherches sont focalisées actuellement sur la coordination de ce type de ligand qui est le thiocyanato (pontant ou terminal), et de nombreux exemples ont illustré la capacité des ligands possédant la fonction thiocyanato à lier les centres métalliques, et à former des complexes de coordination.

Le thiocyanate est un ligand couramment utilisé en raison de ses nombreux modes de coordination, il peut lier un ou plusieurs métaux de transition, et se comporter aussi comme un précurseur pour plusieurs d'autres composés de coordination [2]. Habituellement, ce ligand lie la première série des métaux de transition (*première ligne de métaux de transition*) par le biais de son atome d'azote, Il est considéré dans ce cas comme ligand terminal. Il peut agir comme ligand pontant dans plusieurs complexes en donnant un motif M-NCS-M qui se génère par symétrie en créant des réseaux polymériques unidimensionnels (1-D) et bidimensionnels (2-D) [3]. D'autres modes de coordinations sont observés pour ce ligand, en pontant le centre métallique par soit son atome de soufre ou par son atome d'azote ; ($> \text{SCN}$) ou ($-\text{SCN} <$), mais cette façon de se lier est rare [4].

Les azoles sont des composés aromatiques hétérocycliques à cinq membres contenant au moins un atome d'azote. Ils appartiennent à une classe importante de composés qui peuvent agir en tant que ligands dans des complexes métalliques [5]. Ces composés ont attiré une attention considérable des chercheurs en raison de leur large application en médecine et en biologie [6]. Notre choix s'est porté sur les diazoles, plus précisément les imidazoles qui sont à la base de plus en plus de composés ; 574/1735 entrées les cinq dernières années ont été répertoriées dans la CSD, (dernière mise à jour mai 2015).

Dans la littérature, on trouve un grand nombre de publications qui traite de des composés organométalliques ou de coordinations avec ce ligand imidazole, parmi lesquels 78 composés sont des complexes de fer(II) et fer(III). Cependant, et jusqu'à présent aucun composé de coordination à base de fer et contenant de l'imidazole et le groupement thiocyanato n'a été reporté.

Nous présentons ici la synthèse, et la structure cristalline, d'un polymère de coordination à base de fer, et un ligand imidazole en plus du groupement thiocyanato. Le détail de la synthèse, les différentes caractéristiques de ce matériau, son réseau tridimensionnel sont rapportés dans ce chapitre.

II. Définitions :

Le composé étudié dans ce chapitre est le polymère : Catena-((dicyano)-tetrakis(μ 2-imidazole)Fe(II)), qui est un polymère de coordination à base de deux ligands : le premier est neutre c'est l'imidazole et le second monoanionique est le thiocyanato. Il appartient à la famille de composés de coordination à base de fer, largement élaborés, et leurs propriétés physiques (le magnétisme, la conductivité, les propriétés électriques...voir chapitre I) ont été extensivement étudiées. Ils sont d'une richesse remarquable du point de vue structurale, leurs structures sont sous formes monomérique, dimériques ou polymériques.

Dans tout ce chapitre le nom du polymère sera réduit à $[\text{Fe}(\text{imid})_4\text{SCN}_2]_n$, où chaque imidazole joue le rôle d'un pont entre deux centres métalliques de fer en suivant le mode de coordination II. Le métal a un degré d'oxydation de +2, et sa charge est neutralisée par les deux groupements thiocyanato présents dans la sphère de coordination du métal (Schéma 1)

Le schéma du composé et son mode de coordination est représenté ci-après :

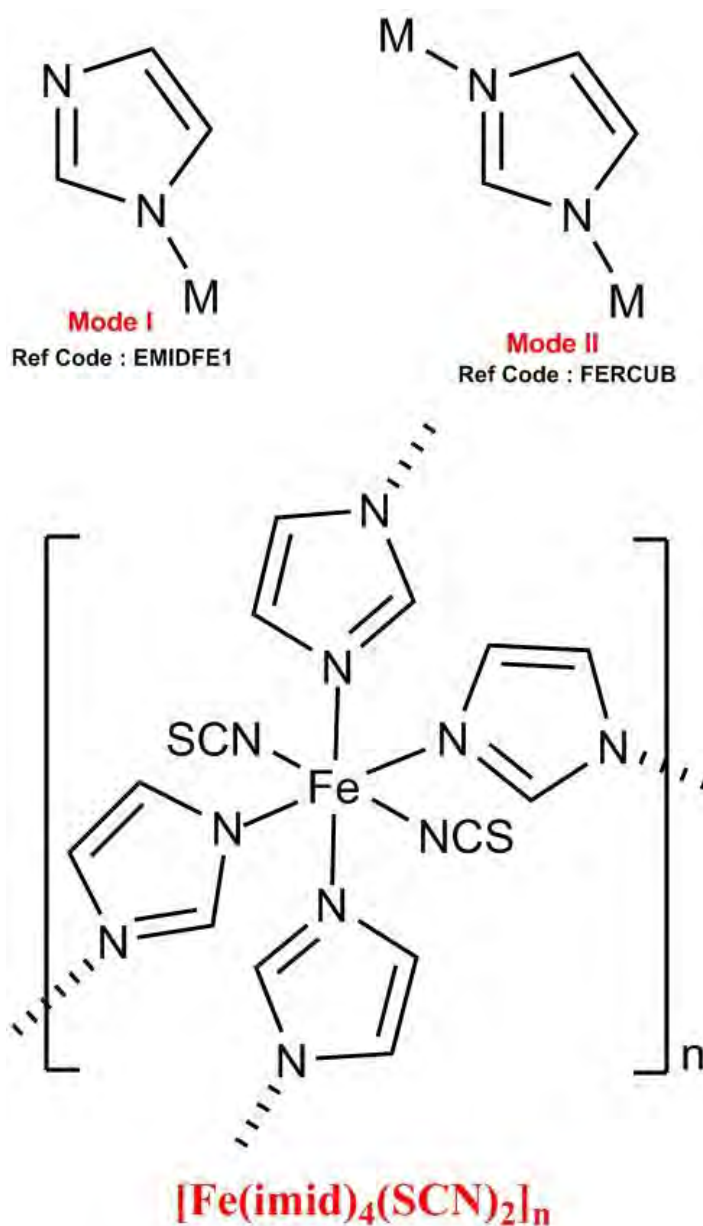


Schéma 1: Représentation du polymère $[\text{Fe}(\text{imid})_4\text{SCN}_2]_n$

III. Préparation des échantillons

Le composé étudié dans cette partie a été obtenu au laboratoire URCHEMS et les mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées au laboratoire CRM² à Nancy. Il a été obtenu par réaction du ligand imidazole et le fer en présence de thiocyanure de potassium. Les produits de départ ont été utilisés sans aucune réaction ou traitement préalable

III. 1. Synthèse in situ et cristallisation du composé $[\text{Fe}(\text{imid})_4\text{SCN}_2]_n$

La synthèse du polymère $[\text{Fe}(\text{imid})_4\text{SCN}_2]_n$ a été réalisée par voie aqueuse en deux principales étapes : la préparation d'une première solution qui contient 0.49g (0,5 mmol) de KSCN (thiocyanate de potassium) et $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.49g (0,025 mmol) dans 10ml H_2O avec une pointe d'acide ascorbique. Cette solution est portée sous agitation à 70°C. La préparation d'une deuxième solution contenant 0.068g (1mmol) de $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (imid) dissout dans 5ml H_2O chauffée à la même température que la première.

Les deux solutions sont ensuite filtrées et mélangées sous agitation pendant quelques minutes, le mélange est à nouveau filtré et mis dans un pilulier couvert par du parafilm et laissé en refroidissement à température ambiante.

Après quelques semaines des cristaux de couleur marron adéquats pour une mesure par diffraction des rayons X sont obtenus.

IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal

IV.1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X

La mesure de diffraction des rayons X pour ce complexe a été effectuée à 100 K, sur un diffractomètre « SuperNova » Agilent technology (Oxford diffraction) (Annexe techniques expérimentales) du laboratoire CRM² Nancy-France le cristal est trempé thermiquement directement par le jet d'azote gazeux.

IV 2. Résultats de diffraction RX sur monocristal

Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau 1 ;

Tableau 1. Données de diffraction RX sur monocristal du complexe 1

Données cristallographiques

Formule : C ₈ H ₆ N ₆ S ₂ Fe	Groupe d'espace : Cmca
Masse moléculaire Mw : 306.16	Dc (g.cm⁻³) : 1.609
a[Å] : 9.920 (2)	μ (mm⁻¹) : 1.509
b[Å] : 16.276 (2)	θ_{\min}, θ_{\max} : 3.5° - 33.3°
c[Å] : 7.826 (2)	Couleur du cristal : marron
α[°] : 90	F(000) : 616
β[°] : 90	V[Å³] : 1263.570(2)
γ[°] : 90	Z : 4

Données expérimentales

Température de mesure : 100(2)K	Fraction en θ : 98.1%
Radiation utilisée : K α (Mo) 0.71073	$h_{\min,\max}/k_{\min,\max}/l_{\min,\max}$: -15,15/-24,24/-12,12

Nombre de réflexions total:	39106	R_{int}	0.040
Nombre de réflexions utilisées :	1261	Nombre de paramètres :	46
<u>Données d'affinement :</u>			
GOF	1.084	$\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$(e.Å⁻³) :	-0.82, 0.97
R₁[I>2σ(I)]^a	3,61%	wR₂ (all data)^b	10,57%

IV.3. Structure cristalline du complexe 1 : [Fe(imid)₄(SCN)₂]_n

Le composé **Catena-poly((dicyano)-tetrakis(μ_2 -imidazole)Fe(II))** est construit sur la base du monomère $[Fe(imid)_4(SCN)_2]$. Il cristallise dans le groupe d'espace Cmca du système orthorhombique, et son unité asymétrique est formée par un groupement thiocyanato et un fragment du cycle imidazole C₂H₂N liés à l'atome de fer par le biais de leurs atomes d'azote (Figure1).

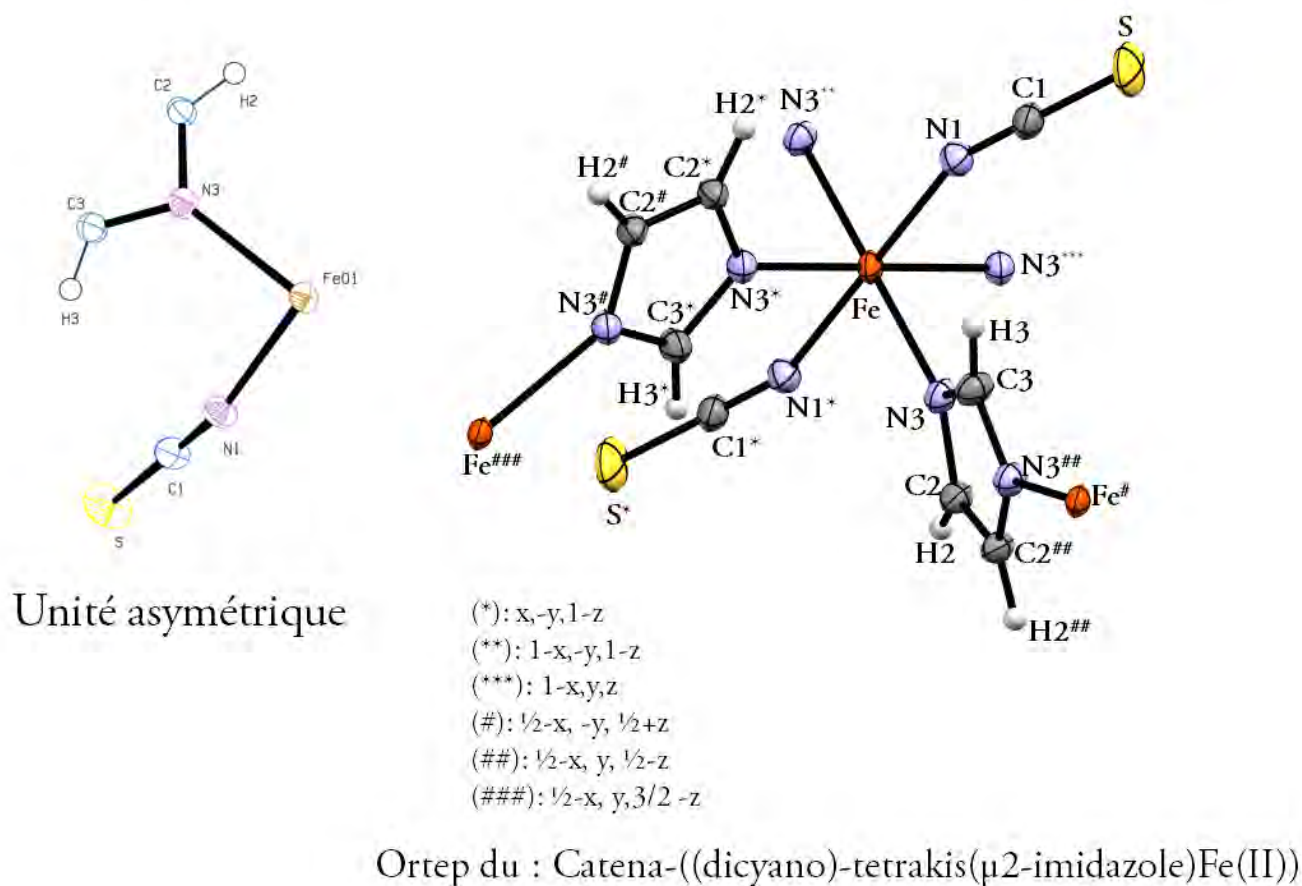


Figure 1 : Diagramme ORTEP de $[\text{Fe}(\text{imid})_4(\text{SCN})_2]_n$, avec vue de l'unité asymétrique, les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés au niveau de probabilité 50%.

IV.4. Géométrie du complexe et environnement du métal

D'après la figure précédente on remarque que la sphère de coordination de l'atome de fer ne contient que des atomes d'azote, qui proviennent soit de deux ligands SCN ou des quatre ligands imidazole environnants, ce qui confère au complexe une géométrie octaédrique $[\text{FeN}_6]$ (Figure 2). Les distances Fe-N sont en bon accord avec celles présentes dans plusieurs complexes contenant le même ligand et possédant la même géométrie [7]. Les angles entre chaque deux plan de ligands imidazoles dans le monomère $[\text{Fe}(\text{imid})_4(\text{SCN})_2]$ sont de l'ordre de 90° et 180° , caractéristiques de la géométrie octaédrique.

Le mode de coordination du ligand imidazole lui confère un effet de pont pour les atomes de fer, où la distance Fe...Fe est de 6,318(2)Å

Fe01—N1	2.111 (2)Å
Fe01—N3	2.193 (2) Å

ML₄X₂ Géométrie Octaédrique

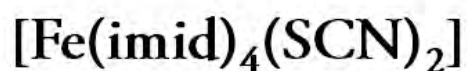
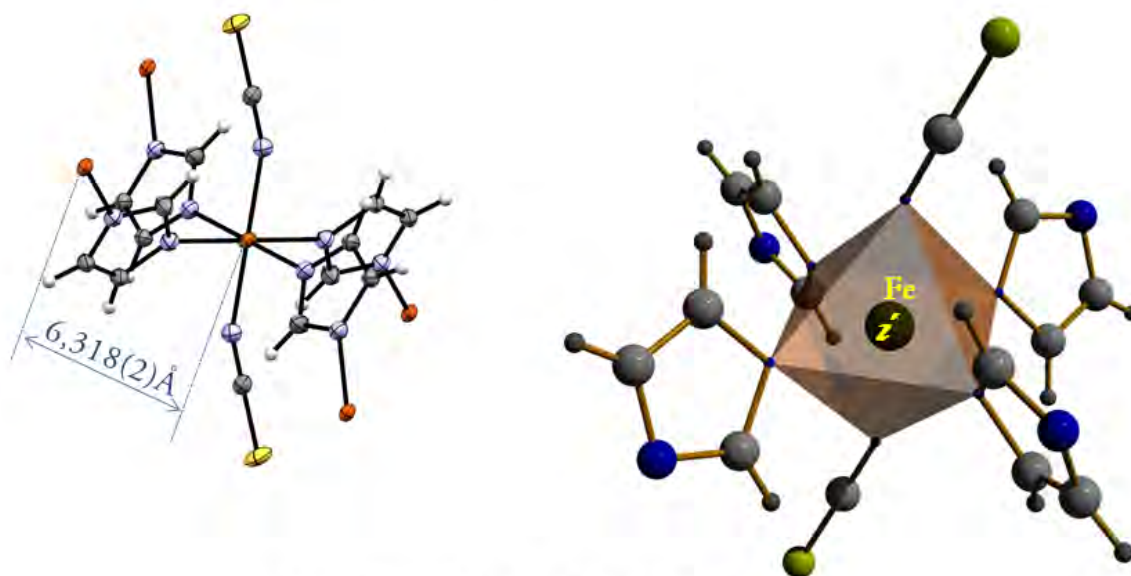


Figure 2 La coordination octaédrique dans le complexe $[\text{Fe}(\text{imid})_4(\text{SCN})_2]_n$

IV.5. Enchaînement tridimensionnel du polymère

Les octaèdres FeN₆ sont arrangés selon des couches parallèles au plan (ac). Ces couches se situent à $b = 0$ et $\frac{1}{2}$, où chaque quatre polyèdres forment des cavités avec la plus petite distance entre les deux extrémité Fe...Fe égale à 7.826Å. La figure 3 montre ces couches d'octaèdres.

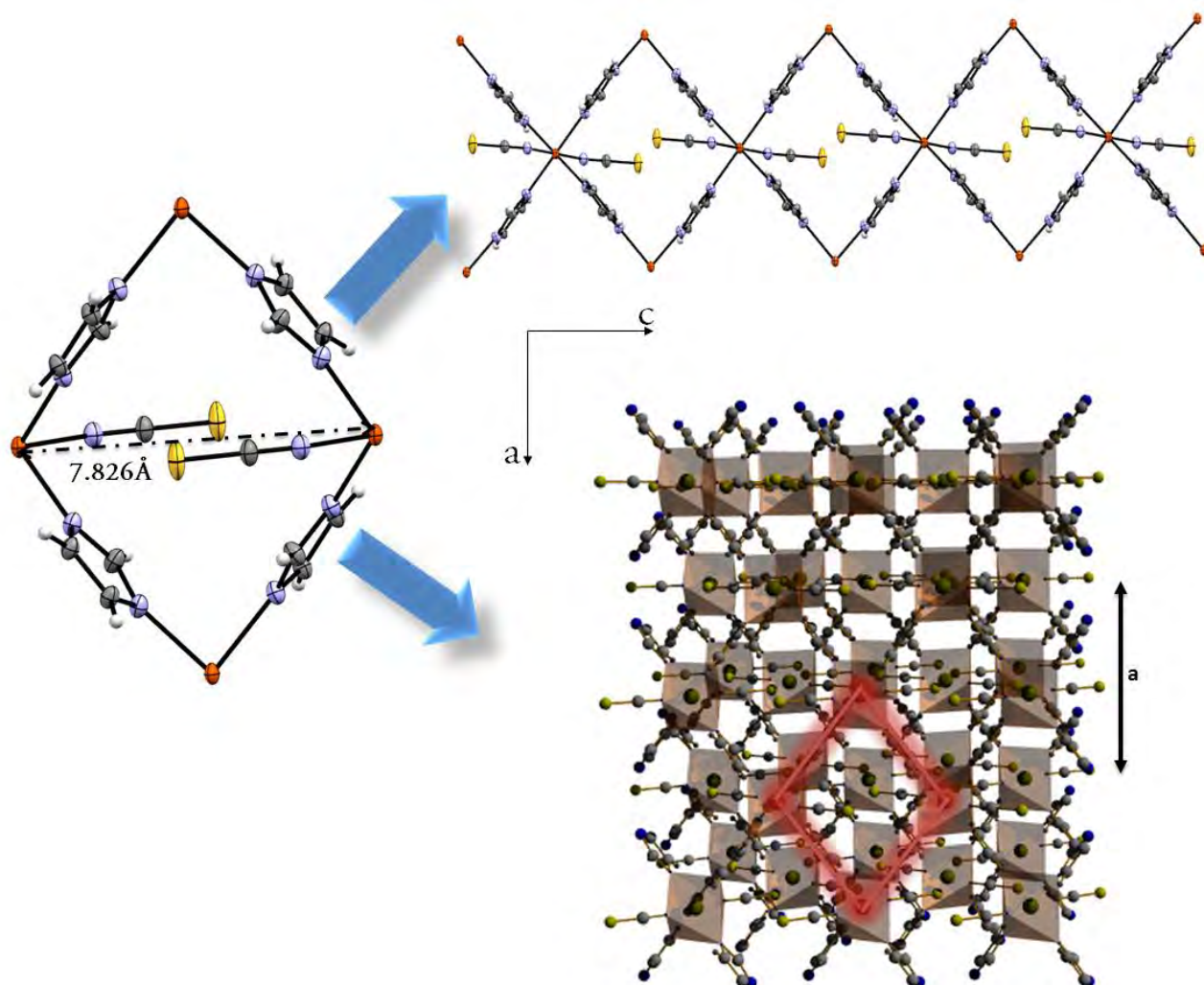


Figure 3 Vue des couches de polyèdres et des cavités engendrées par le polymère

La jonction entre ces polyèdres dans le plan ac est donc assurée par les ligands imidazole, tandis que selon b c'est la liaison hydrogène $C_2-H_2 \dots S$ qui assure la liaison entre ces couches de polyèdres (Figure 4)

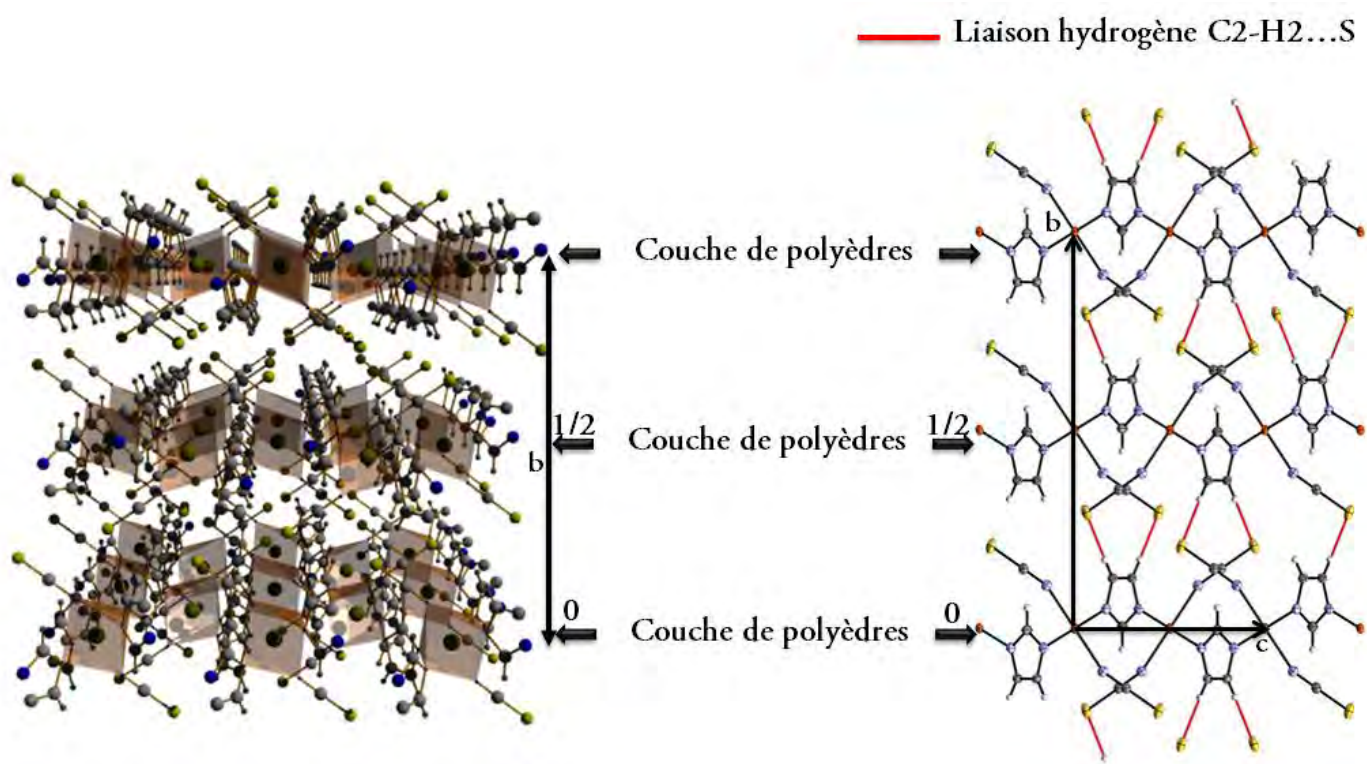


Figure 4 Enchainement de couches FeN₆ de et le rôle de la liaison hydrogène C₂-H₂...S

IV.6. Etude des interactions intermoléculaires (π-π et liaisons hydrogène) :

IV.6.1 Etude des liaisons hydrogène

La structure du polymère [Fe(imid)₄SCN₂]_n est une structure en couches (2D), ou chaque couche est formée par des liaisons covalentes interatomiques. La seule liaison hydrogène présente dans ce polymère est la liaison C₂-H₂...S elle est essentielle du point de vue empilement, étant la responsable de la cohésion de l'édifice moléculaire.

Tableau 2 Liaisons hydrogène dans le composé [Sr(PvzO₂)₂(H₂O)₄]. (Distances mesurées en Å, et angles en °)

Liaison hydrogène:	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C2-H2...S ⁽ⁱ⁾	0.93	2.57(2)	3.4919(19)	171(2)

Codes de symétrie : *i* : 1-x, 1/2+y, 1/2-z

IV.6.2 Etude des Interactions π - π

Le polymère [Fe(imid)₄(SCN)₂]_n présente des interactions de type π - π qui contribuent à la stabilité des cavités engendrées par les polymère, ce qui renforce la cohésion intrinsèque du polymère et par conséquent toute la couche bidimensionnelle du polymère. Ces interactions sont générées par les deux cycles imidazole dont le centre de gravité est Cg et la distance la plus courtes est égale à 4.5492(9)Å³.(Figure 5)

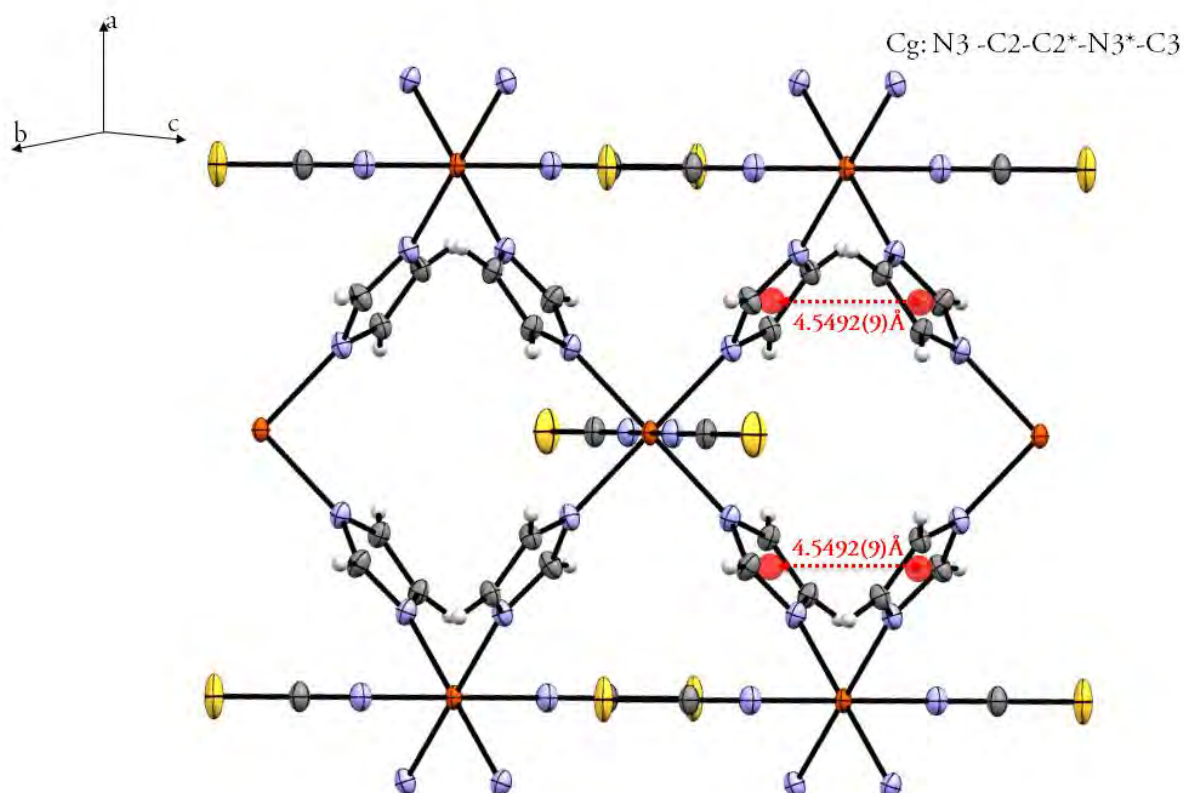


Figure 5 : Représentation de l'interaction π - π entre les cycles imidazole

Conclusion

Le composé Catena-poly((dicyano)-tetrakis(μ_2 -imidazole)Fe(II)) a été obtenu par action du sel de fer sur les ligands imidazole et thiocyanate. La structure de ce polymère est bidimensionnelle en couches, chaque couche est formée par des octaèdres FeN₆ liés par des liaisons covalentes des cycles imidazole, et se propageant parallèlement au plan (ac).

La liaison entre les couches 2D est assurée par la seule liaison hydrogène présente dans cette structure générée par le ligand imidazole comme donneur et l'atome de soufre du ligand thiocyanato. Des interactions π π sont aussi présentes dans ce polymère, elles contribuent à la stabilité des couches bidimensionnelles.

Références

- 1- (a) Janiak, C. Dalton Trans. 2003, 2781–2804. (b) James, S. L. Chem. Soc. Rev. 2003, 32, 276–288. (c) MasPOCH, D.; Ruiz-Molina, D.; Veciana, J. Chem. Soc. Rev. 2007, 36, 770–818. (d) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Nature 1999, 402, 276–279. (e) Kitagawa, S.; Uemura, K. Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 109–119. (f) Hagrman, P. J.; Hagrman, D.; Zubieta, J. Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 2638–2684. (g) Braga, D.; Maini, L.; Polito, M.; Scaccianoce, L.; Cojazzi, G.; Grepioni, F. Coord. Chem. Rev. 2001, 216, 225–248. (h) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2002, 6, 117–123. (i) Aakeroy, C. B.; Champness, N. R.; Janiak, C. CrystEngComm 2010, 12, 22–43.
- 2- (a) Bailey, R. A.; Kozak, S. L.; Michelsen, T. W.; Mills, W. N. Coord. Chem. Rev. 1971, 6, 407. (b) Burmeister, J. L. Coord. Chem. Rev. 1990, 105, 77
- (3) (a) Defotis, G. C.; Barlowe, C. K.; Shangraw, W. R. J. Magn. Magn. Mater. 1986, 54, 1493. (b) Dockum, B. W.; Reiff, W. M. Inorg. Chem. 1982, 21, 391. (c) Flint, C. D.; Goodgame, M. J. Chem. Soc. A 1970, 442. (d) Nather, C.; Greve, J. J. Solid State Chem. 2003, 176, 259. (e) McElearney, J. N.; Balagot, L. L. Phys. Rev. B 1979, 19, 306. (f) Shurdha, E.; Lapidus, S. H.; Stephens, P. W.; Moore, C. E.; (g) Rheingold, A. R.; Miller, J. S. Inorg. Chem. 2012, 51, 9655.
- 4- Oki, H.; Kyuno, E.; Tsuchiya. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968, 41, 2357.
- 5- J. Reedjik, in Comprehensive Coordination Chemistry, G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, Eds., vol. 2, Pergamon Press, Oxford, UK, 1987.
- 6-a) D. Sanglard, K. Kuchler, F. Ischer, J.-L. Pagani, M. Monod, and J. Bille, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, vol. 39, no. 11, pp. 2378–2386, 1995. b) J. E. Sjöström, J. Fryklund, T. Kühler, and H. Larsson, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, vol. 40, no. 3, pp. 621–626, 1996. c) F. C. Odds, G. Dams, G. Just, and P. Lewi, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, vol. 40, no. 3, pp. 588–594, 1996.
- 7- a) C.R.Johnson, C.M.Jones, S.A.Asher, J.E.Abola, Inorg.Chem. (1991), 30, 2120, b) M.P.Batten, A.J.Canty, K.J.Cavell, T.Ruther, B.W.Skelton, A.H.White, Acta Cryst.C, (2004), 60, m311, c) S.J.Rettig, A.Storr, D.A.Summers, R.C.Thompson, J.Trotter, J.Am.Chem.Soc. (1997), 119, 8675.

ANNEXE 1

Nom du composé : **Catena-((dicyano)-tetrakis(μ_2 -imidazole)Fe(II))**

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (Å^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Fe01	0.5000	0.0000	0.5000	0.01628 (13)
S	0.5000	-0.20812 (5)	0.05969 (9)	0.0431 (2)
N3	0.34040 (15)	0.04922 (8)	0.33535 (17)	0.0202 (3)
C2	0.30388 (16)	0.12681 (9)	0.30091 (19)	0.0191 (3)
H2	0.3472	0.1735	0.3418	0.023*
N1	0.5000	-0.10842 (12)	0.3520 (3)	0.0220 (4)
C1	0.5000	-0.15035 (14)	0.2307 (3)	0.0231 (4)
C3	0.2500	0.00432 (13)	0.2500	0.0223 (4)
H3	0.2500	-0.0528	0.2500	0.027*

Paramètres d'agitation thermique des atomes (Å^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe01	0.0211 (2)	0.0179 (2)	0.00982 (19)	0.000	0.000	-0.00139 (13)
S	0.0739 (6)	0.0399 (4)	0.0154 (3)	0.000	0.000	-0.0098 (2)
N3	0.0250 (6)	0.0194 (5)	0.0162 (5)	-0.0005 (5)	-0.0035 (5)	0.0003 (4)
C2	0.0244 (7)	0.0154 (6)	0.0174 (6)	-0.0008 (5)	-0.0038 (5)	-0.0004 (5)
N1	0.0286 (9)	0.0190 (8)	0.0185 (8)	0.000	0.000	-0.0010 (6)
C1	0.0325 (11)	0.0211 (9)	0.0157 (8)	0.000	0.000	0.0009 (7)
C3	0.0269 (10)	0.0184 (9)	0.0215 (10)	0.000	-0.0071 (9)	0.000

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions($^\circ$)).

Fe01—N1i	2.111 (2)	N3—C3	1.3359 (18)
Fe01—N1	2.111 (2)	N3—C2	1.3412 (19)
Fe01—N3	2.1929 (14)	C2—C2iv	1.333 (3)

IV-1 Synthèse et caractérisation de : Catena-poly((dicyano)-tetrakis(μ 2-imidazole)Fe(II))

Fe01—N3ii	2.1929 (14)	C2—H2	0.9300
Fe01—N3i	2.1929 (14)	N1—C1	1.169 (3)
Fe01—N3iii	2.1929 (14)	C3—N3iv	1.3359 (18)
S—C1	1.636 (2)	C3—H3	0.9300
N1i—Fe01—N1	180.00 (6)	N3ii—Fe01—N3iii	180.00 (6)
N1i—Fe01—N3	90.98 (5)	N3i—Fe01—N3iii	92.44 (7)
N1—Fe01—N3	89.02 (5)	C3—N3—C2	103.49 (14)
N1i—Fe01—N3ii	90.98 (5)	C3—N3—Fe01	125.36 (11)
N1—Fe01—N3ii	89.02 (5)	C2—N3—Fe01	131.08 (10)
N3—Fe01—N3ii	92.44 (7)	C2iv—C2—N3	109.67 (9)
N1i—Fe01—N3i	89.02 (5)	C2iv—C2—H2	125.2
N1—Fe01—N3i	90.98 (5)	N3—C2—H2	125.2
N3—Fe01—N3i	180.00 (6)	C1—N1—Fe01	159.00 (18)
N3ii—Fe01—N3i	87.56 (7)	N1—C1—S	179.4 (2)
N1i—Fe01—N3iii	89.02 (5)	N3—C3—N3iv	113.67 (19)
N1—Fe01—N3iii	90.98 (5)	N3—C3—H3	123.2
N3—Fe01—N3iii	87.56 (7)	N3iv—C3—H3	123.2
N1i—Fe01—N3—C3	-152.28 (11)	C3—N3—C2—C2iv	0.0 (2)
N1—Fe01—N3—C3	27.72 (11)	Fe01—N3—C2—C2iv	-176.98 (13)
N3ii—Fe01—N3—C3	116.70 (9)	N1i—Fe01—N1—C1	97 (100)
N3i—Fe01—N3—C3	23.3 (9)	N3—Fe01—N1—C1	46.23 (4)
N3iii—Fe01—N3—C3	-63.30 (9)	N3ii—Fe01—N1—C1	-46.23 (4)
N1i—Fe01—N3—C2	24.08 (15)	N3i—Fe01—N1—C1	-133.77 (4)
N1—Fe01—N3—C2	-155.92 (15)	N3iii—Fe01—N1—C1	133.77 (4)
N3ii—Fe01—N3—C2	-66.94 (16)	Fe01—N1—C1—S	-0.002 (5)
N3i—Fe01—N3—C2	-160.4 (19)	C2—N3—C3—N3iv	0.01 (8)
N3iii—Fe01—N3—C2	113.06 (16)	Fe01—N3—C3—N3iv	177.19 (13)

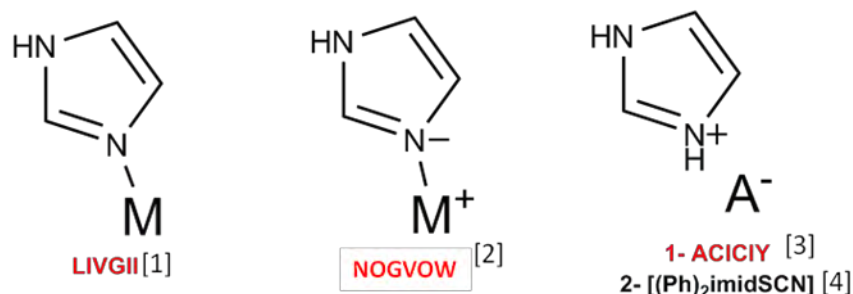
Symmetry codes: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, y, z$; (iii) $x, -y, -z+1$; (iv) $-x+1/2, y, -z+1/2$.

CHAPITRE IV-2

Synthèse et caractérisation du composé **Thiocyanate de biphenylimidazolium**

I. Introduction

L'imidazole est un composé organique aromatique hétérocyclique. Il est constitué de cinq atomes dont trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en position 1 et 3, il peut avoir deux formes différentes du point de vue de la charge que contient son cycle, il peut être neutre, ou avec une charge négative quand il est lié à un métal dans un composé de coordination, et il peut avoir une charge positif quand il est sous sa forme hybride (Sel). (schéma 1)



[1] X.-G. Liu, Y.-Y. Wang, Y.-Y. Hu, Z.-G. Gu, L. Shen (2014), *Inorg. Chem. Commun.* ,**40**,103

[2] Fang-Hua Zhao, Xin Zheng, and Yun-Xia Che (2014) *Aust. J. Chem.* ,**67**,603

[3] J. Burgess, J. Fawcett, S.A. Parsons (2001), *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* ,**57**,o1016E

[4] Composé objet d'étude dans cette partie du chapitre

Schéma-1 : Représentation des différentes formes de l'imidazole

Nous présentons, dans ce chapitre, la synthèse et la structure cristalline, d'un sel contenant un cation imidazolium et un anion thiocyanato. Ce composé est le premier en son genre, et il fait partie d'une famille de composés qui ont été largement étudié à base de thiocyanato[1-5]. Le détail de la synthèse, les différentes caractéristiques de ce matériau, et sa topologie sont rapportées dans ce chapitre.

II. Définitions :

Les imidazoles sont souvent connus par leur capacité à lier des centres métalliques, mais ils sont rarement trouvés dans leur forme ioniques (sels). Dans la Cambridge V5.36 (mise à jour Février 2015), on note sept entrées avec une forme ionique, où l'imidazolium à une charge positif sur son seul site susceptible de recevoir un alkyl ou un proton à savoir l'atome N₂, tandis que l'anion peut être simple[6] ou complexe [7]. Le composé **Thiocyanate de 4,5-biphenylimidazolium** étudié dans cette partie du chapitre est un sel contenant un anion simple qui est le thiocyanato (SCN⁻) et un cation 4,5-biphenylimidazolium (C₁₅H₁₂N₂)⁺ . protoné sur un atome d'azote de son hétérocycle imidazolium.

III. Préparation des échantillons

Le composé *Thiocyanate de 4,5-biphenylimidazolium ((Ph)₂imid)SCN* a été obtenu au laboratoire URCHEMS, la mesure par diffraction des rayons X a été effectuée au laboratoire CRM²-Nancy (France). Les produits de départ pour la synthèse de ce composé ont été utilisés sans aucun traitement ou modification préalable

III. 1. Synthèse et cristallisation du composé ((Ph)₂imid)SCN

La synthèse du composé *((Ph)₂imid)SCN* a été effectuée à température ambiante et par voie aqueuse; Il a été obtenu par réaction d'une solution équimolaire de 4,5-biphenylimidazolium et thiocyanate de potassium (KSCN) dissoute dans 10ml d'eau. Cette solution est portée sous agitation à 70°C pendant 10minutes et laissé pour évaporation lente à la température ambiante. Après quelques semaines des cristaux de couleur blanche transparents ont été obtenus.

Le schéma du composé est représenté ci-après :



Schéma 1: Schéma montrant l'équilibre de charge dans le sel $((Ph)_2imid)SCN$

IV. Résultats des analyses par diffraction des Rayons X sur monocristal

IV. 1. Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X

La mesure de diffraction des rayons X pour $((Ph)_2imid)SCN$ a été effectuées à 100 K, sur un diffractomètre « SuperNova » Agilent technology (Oxford diffraction) (Annexe techniques expérimentales) du laboratoire CRM² Nancy-France. Le cristal est trempé thermiquement directement par le jet d'azote gazeux.

IV 2. Résultats de diffraction RX sur monocristal

Le tableau 1 résume les différentes données cristallographiques du composé ;

Tableau 1. Données de diffraction RX sur monocristal du composé $((Ph)_2imid)SCN$

Données cristallographiques

Formule : C₁₆H₁₃N₃S

Groupe d'espace : P2₁2₁2₁

Masse moléculaire Mw : 266.24

Dc (g.cm⁻³) : 1.183

a[Å] : 6.5353 (7)	μ (mm⁻¹) : 0.21
b[Å] : 12.0875 (13)	$\theta_{\min}, \theta_{\max}$: 2.0°- 27.1°
c[Å] : 18.063 (2)	Couleur du cristal : incolore
α[°] : 90	F(000) : 508
β[°] : 90	V[Å³] : 1426.9 (3)
γ[°] : 90	Z : 4

Données expérimentales

Température de mesure : 100(2)K	Fraction en θ : 98.7%
Radiation utilisée : K _{α} (Mo) 0.71073	$h_{\min,\max}/k_{\min,\max}/l_{\min,\max}$: -8,8/-15,14/-21,22
Nombre de réflexions total : 18184	R_{int} : 0.025
Nombre de réflexions utilisées : 2765	Nombre de paramètres : 182

Données d'affinement :

GOF	1.21	$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}(\text{e}\cdot\text{Å}^{-3})$: -0.18, 0.22
R₁[I>2σ(I)]^a	3,0%	wR₂ (all data)^b : 10,3%

IV.3. Structure cristalline du composé ((Ph)₂imid)SCN

Le composé **Thiocyanate de 4,5-biphenylimidazolium** cristallise dans le groupe d'espace P2₁2₁2₁ du système orthorhombique. Son unité asymétrique est formée par un cation ((Ph)₂imid)⁺ et un anion SCN⁻ liés par des liaisons hydrogène et des interactions dipôle-dipôle.(Figure1).

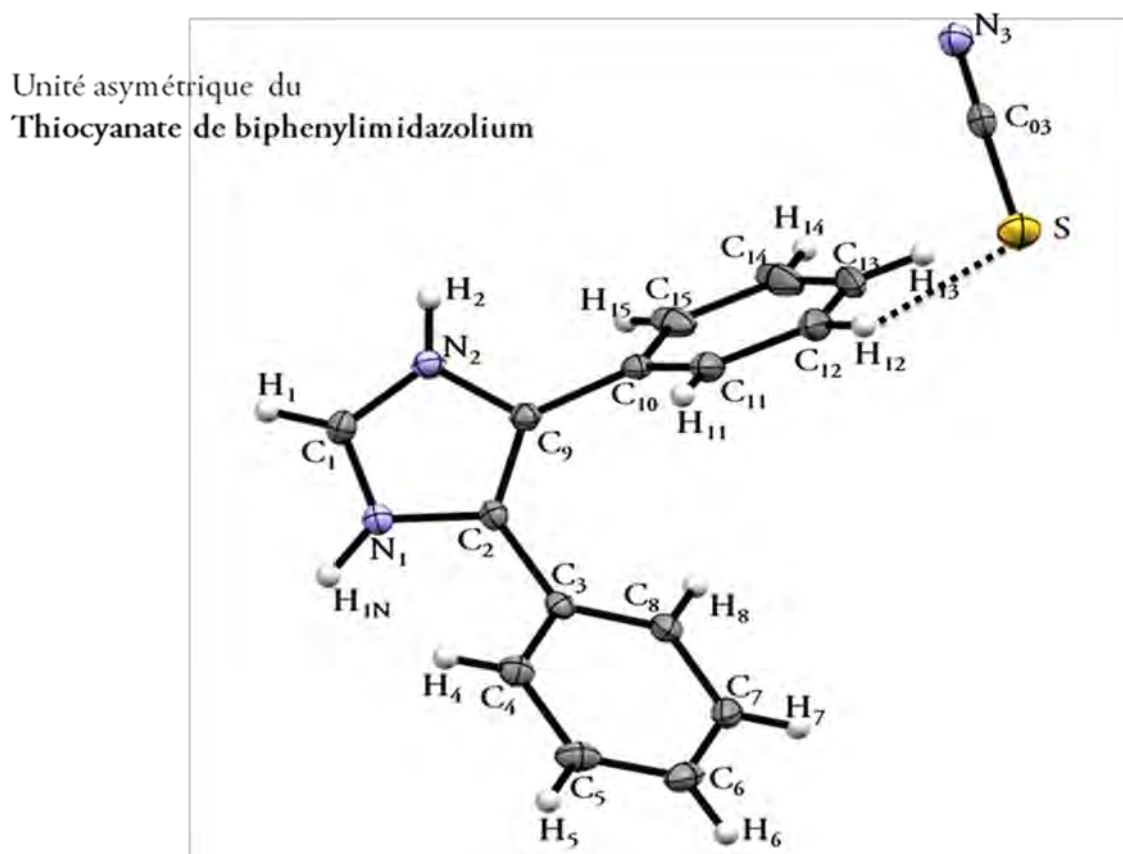


Figure 1 : Diagramme ORTEP de $((\text{Ph})_2\text{imid})\text{SCN}$, les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés au niveau de probabilité 50%.

IV.4. Géométrie du sel $((\text{Ph})_2\text{imid})\text{SCN}$

Le cation $((\text{Ph})_2\text{imid})^{+2}$ est constitué de deux cycles phényle (A et C) et un cycle imidazole (B), la figure 2 montre les angles de déviation entre les plans de ces cycles qui sont à l'origine de la topologie de cette structure. Les distances et les angles de liaisons de ces cycles sont en bon accord avec ceux d'un cycle phényle et imidazole.

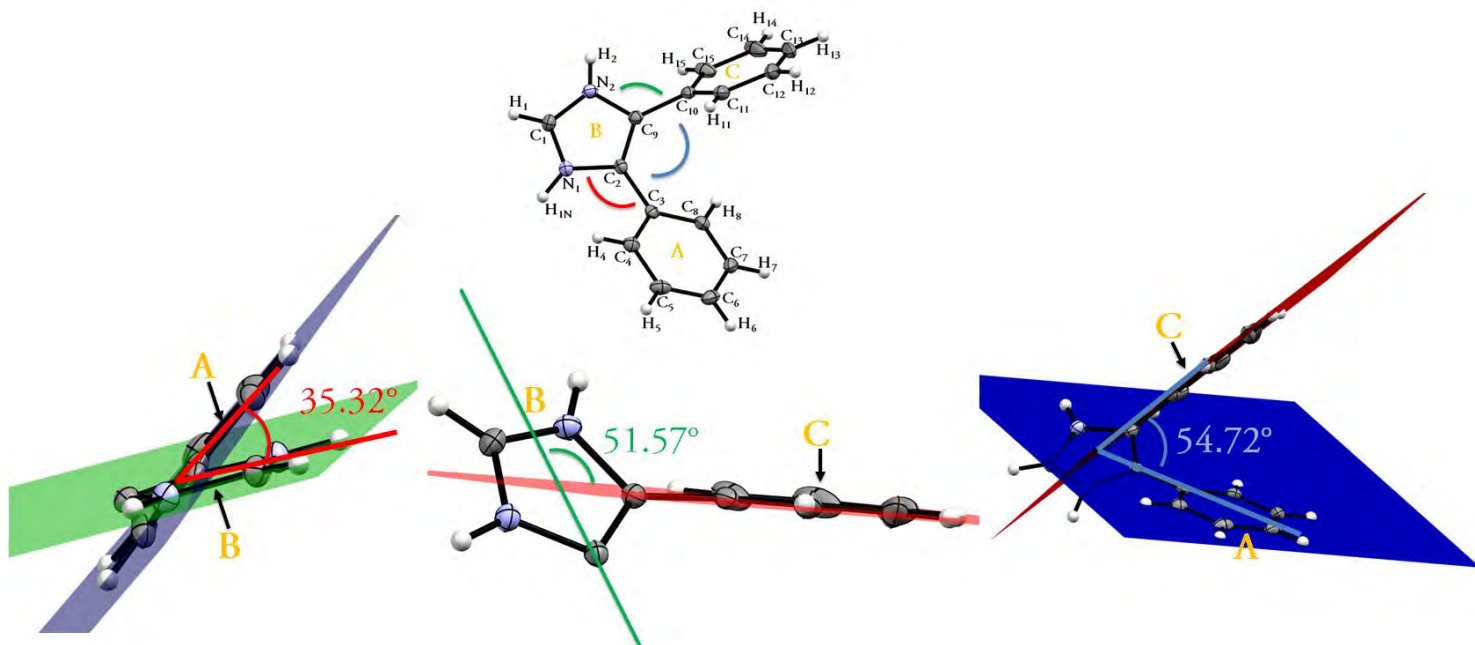


Figure 2 Les angles de déviation entre les cycles du cation ((Ph)₂imid)SCN

IV.5. Etude des interactions intermoléculaires (π - π et liaisons

hydrogène) :

IV.5.1 Etude des liaisons hydrogène

Trois liaisons hydrogène sont présentes dans ce composé, elles sont résumées dans le tableau ci-dessous. Ces dernières sont formées par l'anion thiocyanate qui représente le groupement accepteur, se comportant ainsi comme un élément essentiel dans la cohésion de la structure cristalline de ce composé. Ce groupement génère une liaison hydrogène faible à deux centres N-H...S, et une autre forte à trois centres générée par l'atome d'azote N_{2HE} du groupement SCN⁻.

Tableau 2 Liaisons hydrogène dans le composé ((Ph)₂imid)SCN (Distances mesurées en Å, et angles en °)

Liaison hydrogène:	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1N... N2HE ⁽ⁱ⁾	0.93	1.92	2.860(2)	173
N2-H2... N2HE ⁽ⁱⁱ⁾	0.88	1.96	2.834(2)	173
C12-H12 ...S ⁽ⁱⁱⁱ⁾				

Codes de symétrie : i : x, 1+y, z, ii : 2-x, 1/2+y, 3/2-z, iii :

Ces trois liaisons hydrogène forment un cycle de motif R⁴₂(16), généré par deux cations (Ph)₂imid⁺² et deux anions SCN⁻, ces cycles se succèdent pour assurer la cohésion des ces ions (Figure 4).

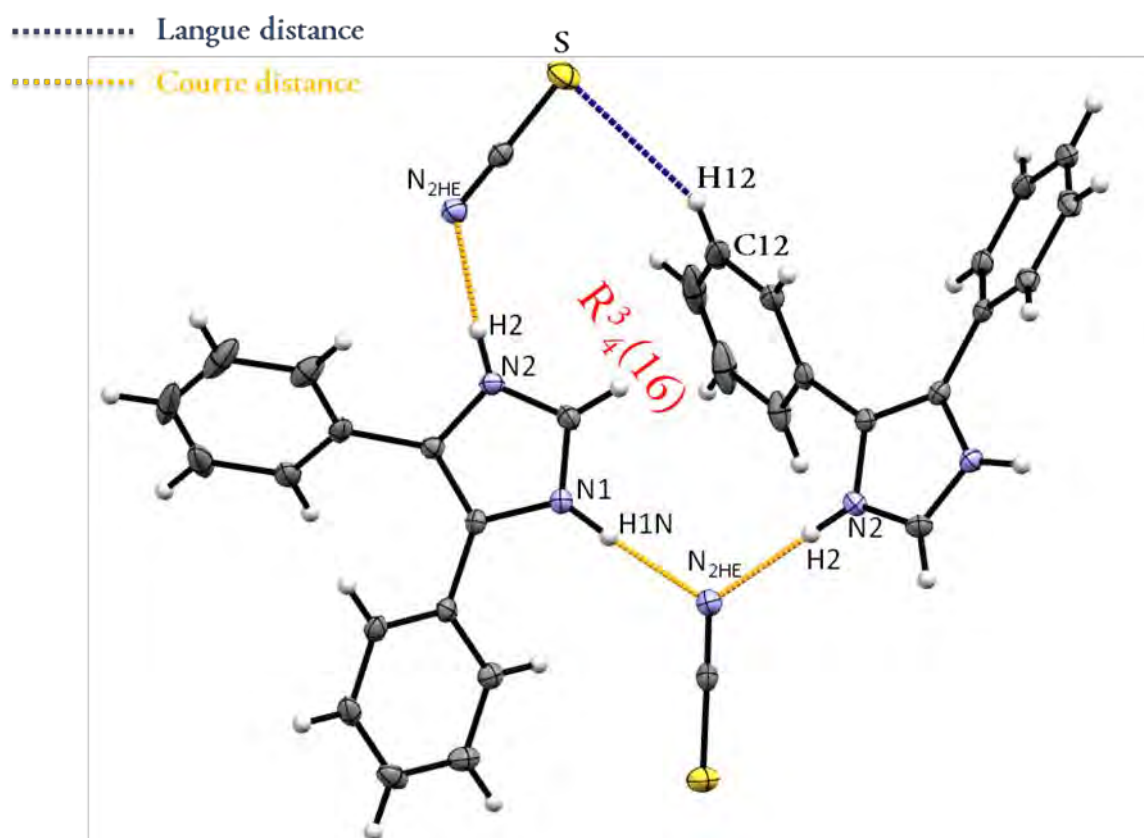


Figure 4 : Représentation du cycle R⁴₂(16)

Trois autres liaisons hydrogène de type C-H...Cg sont aussi présentes dans ce composé, le tableau 3 mentionne les distances et les angles de ces liaisons, et la figure 5 représente ces différentes liaisons qui sont formées par les trois centres de gravité des deux cycles phényle (Cg2, Cg3) et du cycle imidazole (Cg1). La liaison C1-H1...Cg3 renforce la stabilité du cycle $R_2^4(16)$, tandis que les deux autres liaisons assurent la cohésion entre les chaînes de ces cycles (Figure 5)

Tableau 3 Liaisons hydrogène de type C-H...Cg dans le composé ((Ph)₂imid)SCN (Distances mesurées en Å, et angles en °)

Liaison hydrogène:	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C1-H1... Cg3 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.44	3.323(2)	158
C5-H5... Cg1 ⁽ⁱⁱ⁾	0.88	2.92	3.302(2)	106
C6-H6...Cg2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.93	3.581(2)	128

Codes de symétrie : i : $2-x, 1/2+y, 3/2-z$, ii : $-1+x, y, z$, iii : $-1/2+x, 3/2-y, 1-z$ (Cg1 : N1 C1 N2 C9 C2, Cg2 : C3 C4 C5 C6 C7 C8, Cg3 : C10 C11 C12 C13 C14 C15)

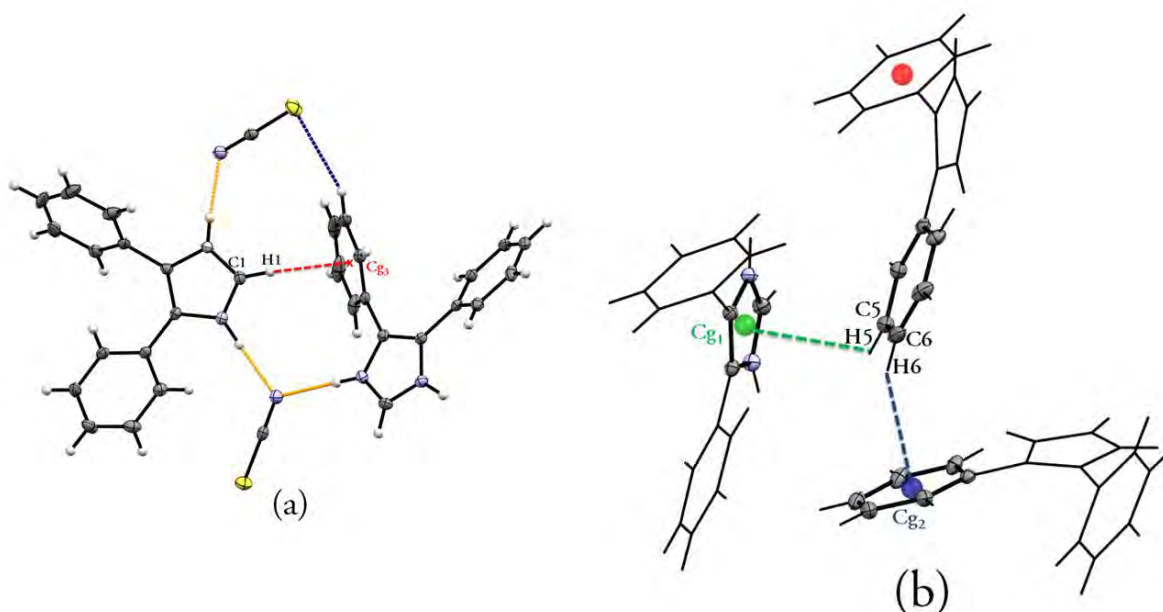


Figure 5 Liaisons hydrogène de type C-H...Cg

IV.5.2 Etude des Interactions π - π

En plus des liaisons hydrogène assurant la cohésion de l'édifice présentées dans la partie précédente, on retrouve dans le composé $((Ph)_2imid)SCN$, des interactions de type π - π , ainsi que des interactions de type Y-X...Cg, (C₀₃-S...Cg₁) qui lient les chaînes de cycles R⁴₂(16) selon les deux directions a et c en renforçant la stabilité de réseau tridimensionnel de la structure (Figure 6 et 7).

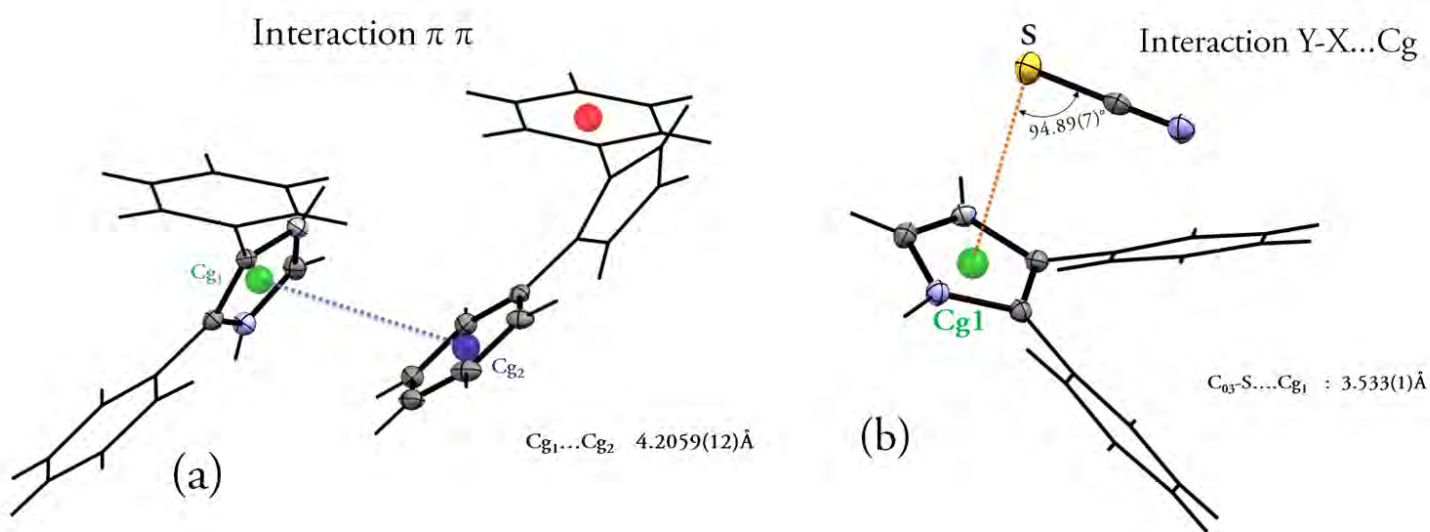


Figure 6 : Représentation de l'interaction π - π et Y-X...Cg entre les cycles phényle et imidazole

IV.6. Enchaînement tridimensionnel et simplification du composé

$((Ph)_2imid)SCN$

L'enchaînement tridimensionnel de ce composé est formé par une succession selon l'axe a des chaînes unidimensionnelles qui se propagent selon l'axe b en zigzag, les angles entre les cycles montrés précédemment (partie IV.4) sont responsables de la forme de ces chaînes unidimensionnelles représentée dans la figure 7. La simplification du réseau de ce composé donne une chaîne en zigzag se déployant le long de l'axe b (Figure 7).

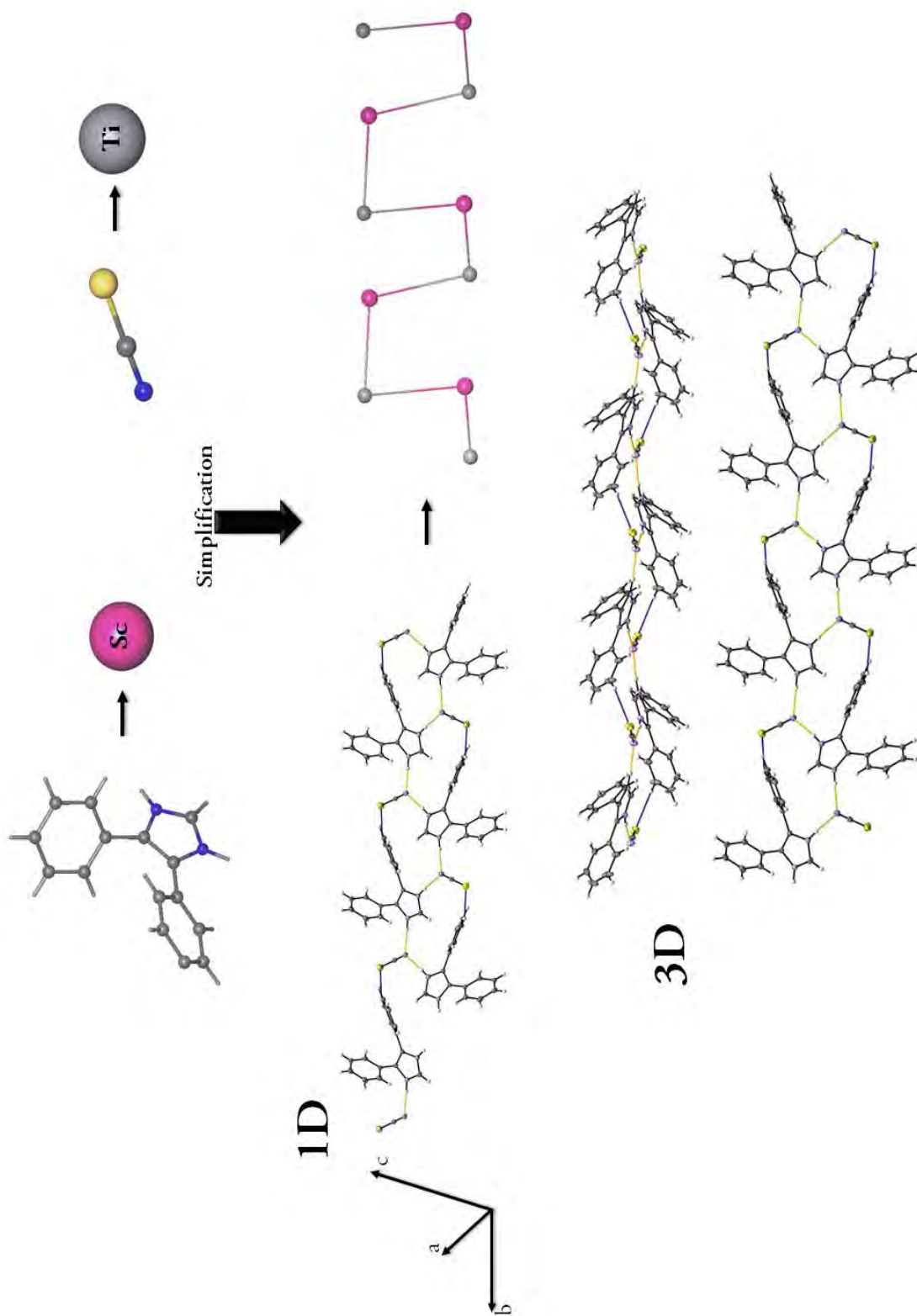


Figure 7 : Représentation de l'enchaînement et la simplification des chaînes unidimensionnelles dans le composé $(\text{Ph})_2\text{imid})\text{SCN}$

Conclusion

Le composé *Thiocyanate de 4,5-biphenylimidazolium* dont la structure est détaillée dans cette partie a été obtenu sous forme de monocristaux incolores avec comme formule chimique $(C_{15}H_{13}N_2)^+ (SCN)^-$, et cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ du système orthorhombique. C'est le premier sel obtenu avec le ligand *4,5-biphenylimidazolium* et des essais de synthèse de complexes à base de ce ligand sont en cours.

La diffraction des rayons X de ce composé montre qu'il est bâti sur une succession de chaînes formées par des cycles de liaisons hydrogène de motif $R^4_2(16)$, qui sont liées par des liaisons hydrogène de type C-H...Cg et des interactions de type $\pi-\pi$ et Y-X...Cg. La simplification du réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène dans cette structure donne des chaînes infinies se propageant le long de l'axe b. Cette structure confirme encore une fois l'importance que jouent les interactions intermoléculaires en général et les liaisons hydrogène particulièrement dans la cohésion de l'édifice cristallin des composés hybrides (sels). La figure suivante résume les différents types des interactions participant à la cohésion et la stabilité de la structure.

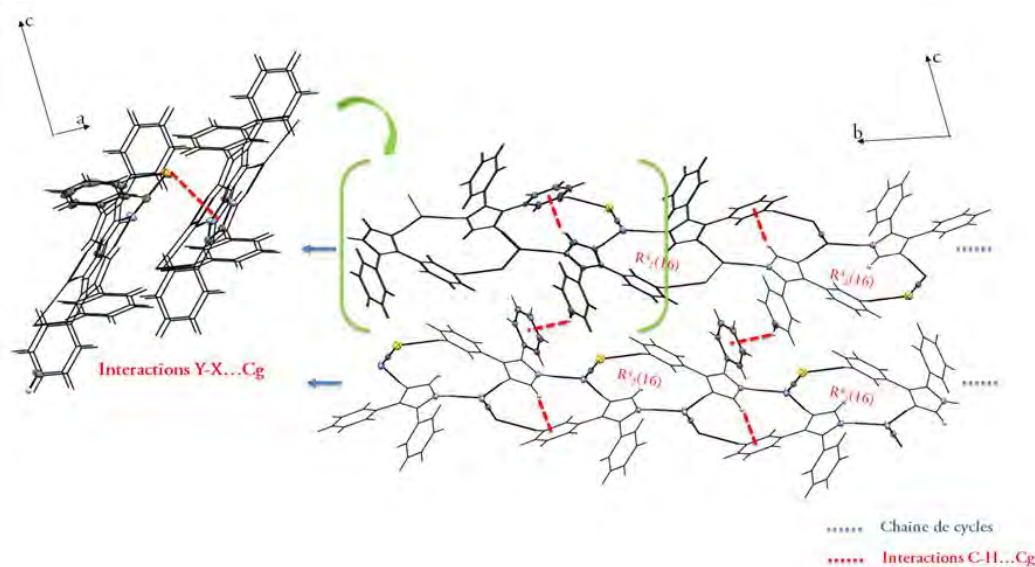


Figure 8 : Récapitulatif des différentes interactions assurant la cohésion de l'édifice moléculaire

Références

- 1-Fenghui Liu, Wanzhi Chen, Xiaozeng You, *J.Solid State Chem.* (2002), 169, 199
- 2-Ming-Xing Li, Hui Wang, Sheng-Wen Liang, Min Shao, Xiang He, Zhao-Xi Wang, Shou-Rong Zhu, *Cryst.Growth Des.* (2009), 9, 4626.
- 3- Bin Ding, Yuan-Yuan Liu, Xiao-Jun Zhao, En-Cui Yang, Xiu Guang Wang, *J.Mol.Struct.* (2009), 920, 248
- 4-R.Herchel, D.Novosad, Z.Travnicek, *Polyhedron* (2012), 42, 50
- 5-Wen-Hua Zhang, Ying-Lin Song, Zhi-Gang Ren, Hong-Xi Li, Ling-Ling Li, Yong Zhang, Jian-Ping Lang, *Inorg.Chem.* (2007), 46, 6647
- 6- Dahua Hu, Guixia Shen, Hong Shen, Wei Huang, Shaohua Gou, *Inorg.Chim.Acta* (2007), 360, 2447
- 7-a) Fenghui Liu, Wanzhi Chen, Xiaozeng You, *J.Solid State Chem.* (2002), 169, 199, b) P.Nockemann, B.Thijs, N.Postelmans, K.Van Hecke, L.Van Meervelt, K.Binnemans, *J.Am.Chem.Soc.* (2006), 128, 13658

ANNEXE 1

Nom du composé : **Thiocyanate de 4,5-biphenylimidazolium**

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques () et équivalentes (Å²)*

	x	y	z	Uiso*/Ueq
C15	1.0514 (4)	0.37581 (17)	0.61138 (10)	0.0410 (5)
H15	1.1711	0.4174	0.6114	0.049*
C4	0.4008 (3)	0.69538 (15)	0.62851 (10)	0.0279 (4)
H4	0.4014	0.7320	0.6738	0.034*
N2	1.0147 (2)	0.56861 (12)	0.72301 (8)	0.0257 (3)
H2	1.1098	0.5253	0.7410	0.031*
N2HE	0.6894 (3)	-0.06722 (13)	0.70701 (9)	0.0355 (4)
C9	0.8717 (3)	0.53254 (13)	0.67197 (9)	0.0229 (4)
C10	0.8736 (3)	0.41862 (14)	0.64218 (9)	0.0272 (4)
C11	0.6949 (4)	0.35605 (16)	0.64378 (11)	0.0385 (5)
H11	0.5769	0.3837	0.6658	0.046*
N1	0.8115 (2)	0.70572 (12)	0.70224 (8)	0.0261 (3)
H1N	0.7610	0.7784	0.7060	0.031*
C03	0.5413 (3)	-0.03450 (13)	0.67796 (10)	0.0280 (4)
C12	0.6961 (5)	0.25093 (18)	0.61173 (14)	0.0619 (8)
H12	0.5774	0.2085	0.6115	0.074*
C8	0.5658 (3)	0.57694 (14)	0.53952 (10)	0.0293 (4)
H8	0.6776	0.5348	0.5248	0.035*
C3	0.5660 (3)	0.62983 (13)	0.60858 (9)	0.0235 (4)
C1	0.9747 (3)	0.67270 (15)	0.74028 (10)	0.0281 (4)
H1	1.0486	0.7157	0.7736	0.034*
C6	0.2323 (3)	0.65167 (17)	0.51419 (11)	0.0372 (5)
H6	0.1195	0.6576	0.4830	0.045*
C14	1.0493 (6)	0.2711 (2)	0.58073 (12)	0.0624 (8)
H14	1.1681	0.2419	0.5602	0.075*
C5	0.2346 (3)	0.70657 (17)	0.58132 (11)	0.0344 (4)
H5	0.1246	0.7510	0.5949	0.041*

C13	0.8720 (7)	0.21006 (19)	0.58060 (13)	0.0762 (12)
H13	0.8712	0.1401	0.5591	0.091*
C2	0.7439 (3)	0.61899 (14)	0.65825 (9)	0.0225 (4)
C7	0.3986 (3)	0.58791 (15)	0.49357 (10)	0.0355 (5)
H7	0.3975	0.5519	0.4481	0.043*
S	0.33379 (8)	0.00878 (5)	0.63781 (3)	0.04488 (19)

Paramètres d'agitation thermique des atomes (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C15	0.0583 (13)	0.0363 (10)	0.0284 (10)	0.0163 (11)	0.0099 (9)	0.0092 (8)
C4	0.0271 (9)	0.0271 (8)	0.0297 (10)	-0.0012 (7)	0.0019 (7)	0.0031 (7)
N2	0.0239 (7)	0.0260 (7)	0.0271 (7)	0.0020 (6)	-0.0036 (6)	0.0025 (6)
N2HE	0.0337 (9)	0.0277 (8)	0.0449 (9)	0.0009 (7)	-0.0102 (8)	-0.0040 (7)
C9	0.0236 (8)	0.0229 (8)	0.0222 (8)	-0.0007 (7)	-0.0008 (7)	0.0022 (6)
C10	0.0408 (10)	0.0205 (8)	0.0202 (8)	0.0042 (8)	-0.0056 (8)	0.0033 (6)
C11	0.0455 (11)	0.0264 (9)	0.0437 (11)	-0.0013 (9)	-0.0189 (10)	0.0048 (8)
N1	0.0279 (8)	0.0224 (7)	0.0279 (7)	-0.0004 (6)	-0.0027 (7)	-0.0028 (6)
C03	0.0325 (10)	0.0224 (8)	0.0291 (9)	-0.0019 (8)	0.0004 (8)	-0.0065 (7)
C12	0.094 (2)	0.0252 (10)	0.0669 (16)	-0.0095 (13)	-0.0521 (16)	0.0049 (11)
C8	0.0398 (10)	0.0195 (8)	0.0286 (9)	0.0015 (8)	-0.0036 (8)	0.0012 (7)
C3	0.0265 (8)	0.0177 (7)	0.0263 (9)	-0.0043 (7)	-0.0021 (7)	0.0042 (6)
C1	0.0291 (9)	0.0284 (9)	0.0269 (9)	-0.0031 (8)	-0.0045 (8)	-0.0036 (7)
C6	0.0370 (11)	0.0336 (10)	0.0409 (10)	-0.0105 (9)	-0.0161 (9)	0.0151 (9)
C14	0.117 (2)	0.0423 (13)	0.0279 (11)	0.0417 (17)	0.0081 (14)	0.0013 (10)
C5	0.0247 (9)	0.0363 (10)	0.0421 (11)	0.0013 (8)	-0.0001 (8)	0.0132 (9)
C13	0.163 (4)	0.0261 (11)	0.0393 (13)	0.0297 (19)	-0.0432 (18)	-0.0124 (10)
C2	0.0249 (8)	0.0195 (8)	0.0232 (8)	-0.0015 (7)	0.0019 (7)	-0.0009 (6)
C7	0.0527 (12)	0.0233 (9)	0.0306 (10)	-0.0066 (9)	-0.0149 (9)	0.0021 (7)
S	0.0355 (3)	0.0481 (3)	0.0510 (3)	0.0120 (3)	-0.0118 (2)	-0.0054 (2)

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (\AA), angles de liaisons, et angles de torsions($^\circ$)).

C15—C14	1.382 (3)	N1—H1N	0.9406
C15—C10	1.388 (3)	C03—S	1.6244 (19)
C15—H15	0.9300	C12—C13	1.372 (5)

C4—C3	1.387 (3)	C12—H12	0.9300
C4—C5	1.387 (3)	C8—C7	1.379 (3)
C4—H4	0.9300	C8—C3	1.402 (2)
N2—C1	1.322 (2)	C8—H8	0.9300
N2—C9	1.383 (2)	C3—C2	1.475 (2)
N2—H2	0.8750	C1—H1	0.9300
N2HE—C03	1.170 (3)	C6—C5	1.382 (3)
C9—C2	1.361 (2)	C6—C7	1.383 (3)
C9—C10	1.478 (2)	C6—H6	0.9300
C10—C11	1.392 (3)	C14—C13	1.374 (5)
C11—C12	1.396 (3)	C14—H14	0.9300
C11—H11	0.9300	C5—H5	0.9300
N1—C1	1.330 (2)	C13—H13	0.9300
N1—C2	1.388 (2)	C7—H7	0.9300
C14—C15—C10	119.6 (3)	C7—C8—H8	120.2
C14—C15—H15	120.2	C3—C8—H8	120.2
C10—C15—H15	120.2	C4—C3—C8	119.39 (17)
C3—C4—C5	120.38 (17)	C4—C3—C2	120.45 (15)
C3—C4—H4	119.8	C8—C3—C2	120.11 (16)
C5—C4—H4	119.8	N2—C1—N1	108.80 (16)
C1—N2—C9	108.88 (15)	N2—C1—H1	125.6
C1—N2—H2	128.5	N1—C1—H1	125.6
C9—N2—H2	122.6	C5—C6—C7	119.67 (18)
C2—C9—N2	107.09 (15)	C5—C6—H6	120.2
C2—C9—C10	130.85 (15)	C7—C6—H6	120.2
N2—C9—C10	122.06 (14)	C13—C14—C15	120.0 (3)
C15—C10—C11	120.53 (18)	C13—C14—H14	120.0
C15—C10—C9	119.99 (18)	C15—C14—H14	120.0
C11—C10—C9	119.46 (17)	C6—C5—C4	120.04 (19)
C10—C11—C12	118.8 (2)	C6—C5—H5	120.0
C10—C11—H11	120.6	C4—C5—H5	120.0
C12—C11—H11	120.6	C12—C13—C14	120.9 (2)
C1—N1—C2	108.92 (15)	C12—C13—H13	119.6
C1—N1—H1N	121.6	C14—C13—H13	119.6
C2—N1—H1N	129.4	C9—C2—N1	106.30 (15)
N2HE—C03—S	178.98 (17)	C9—C2—C3	131.54 (15)
C13—C12—C11	120.2 (3)	N1—C2—C3	122.16 (15)
C13—C12—H12	119.9	C8—C7—C6	120.95 (18)

C11—C12—H12	119.9	C8—C7—H7	119.5
C7—C8—C3	119.52 (18)	C6—C7—H7	119.5
C1—N2—C9—C2	0.53 (19)	C10—C15—C14—C13	0.2 (3)
C1—N2—C9—C10	-179.29 (16)	C7—C6—C5—C4	-1.6 (3)
C14—C15—C10—C11	1.3 (3)	C3—C4—C5—C6	0.4 (3)
C14—C15—C10—C9	-177.15 (16)	C11—C12—C13—C14	0.4 (3)
C2—C9—C10—C15	127.6 (2)	C15—C14—C13—C12	-1.1 (3)
N2—C9—C10—C15	-52.6 (2)	N2—C9—C2—N1	-0.66 (19)
C2—C9—C10—C11	-50.9 (3)	C10—C9—C2—N1	179.13 (17)
N2—C9—C10—C11	128.90 (19)	N2—C9—C2—C3	179.21 (17)
C15—C10—C11—C12	-2.0 (3)	C10—C9—C2—C3	-1.0 (3)
C9—C10—C11—C12	176.48 (17)	C1—N1—C2—C9	0.57 (19)
C10—C11—C12—C13	1.2 (3)	C1—N1—C2—C3	-179.31 (15)
C5—C4—C3—C8	1.5 (3)	C4—C3—C2—C9	145.76 (19)
C5—C4—C3—C2	179.21 (16)	C8—C3—C2—C9	-36.5 (3)
C7—C8—C3—C4	-2.1 (3)	C4—C3—C2—N1	-34.4 (2)
C7—C8—C3—C2	-179.90 (16)	C8—C3—C2—N1	143.34 (17)
C9—N2—C1—N1	-0.2 (2)	C3—C8—C7—C6	1.0 (3)
C2—N1—C1—N2	-0.3 (2)	C5—C6—C7—C8	0.9 (3)

Conclusion générale
&
perspectives

Conclusion générale et perspectives

1- Conclusion

Cette thèse s'inscrit dans le but d'obtention du titre de Docteur en Sciences au sein de l'université des frères Mentouri-Constantine 1 (Spécialité: Chimie inorganique). Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont portés sur la synthèse de nouveaux matériaux à base de matrices organiques cycliques azotés (Azoles). Ces études m'ont permis de développer des compétences pluridisciplinaires tel que la chimie en testant plusieurs voies de synthèse tout en étant confronté à des problèmes nécessitant des connaissances de base dans la chimie organique et aussi dans la physique en utilisant diverses techniques de caractérisation qui nécessitent aussi des connaissances de base.

Ce travail s'est étalé sur deux périodes ; une première faite au laboratoire CRM2 à Nancy-France et une deuxième à l'unité de recherche de chimie URCHEMS sise à l'université des frères Mentouri-Constantine 1, aucun travail antérieur à celui présenté dans cette thèse n'a été présenté à l'université de Constantine. La bibliographie était établie à partir de plusieurs publications et revues récentes, ce qui m'a permis de me familiariser avec ce type de composés et avec leurs synthèses.

Le premier chapitre expérimental a été consacré à l'étude structurale des composés à base du ligand 2-cyano pyrazine transformé *in situ* par la [2+3]cycloaddition en tétrazole par la voie hydrothermale. Le contenu scientifique de ce chapitre a été conçu dans l'objectif de mieux comprendre les mécanismes chimiques qui conduisent à la formation des complexes à base de tétrazoles et de pouvoir simplifier leur réseau tridimensionnel en se basant sur l'étude de leurs topologies. Cette étude a été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Le chapitre un traite le composé: $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3$, qui est un mélange du complexe : *Diaqua-bis(5-(2-pyrazin-2 yl)tetrazolato) - copper(II) et du 2-cyanopyrazine dans la stœchiométrie (1/2)* le premier a été obtenu *insitu* par une réaction hydrothermale et le second n'est que le réactif de départ qui a été utilisé dans la synthèse. L'atome CuII est situé sur un centre d'inversion et possède une géométrie octaédrique déformée [4+2] avec une sphère de coordination formée par quatre atomes d'azote de deux ligands tetrazolate chélates bidentés 5- (pyrazine-2-yl) avec des distances les plus courtes et deux ligands aqua possédants les plus longues distances. La structure du complexes est maintenue par des liaisons hydrogène de type O-H...N renforcée par des interactions π - π avec une distance centroïde-centroïde de 3,6139 (8)Å. Elle formée par une succession de couches parallèles à (100). Ces couches s'alternent avec de molécules de pyrazine-2-carbonitrile et l'ensemble est maintenu par des liaisons hydrogène C-H...N et des interactions π - π .

Le deuxième chapitre est divisé en deux grandes parties ;

La première présente un composé de coordination à base d'alcalino-terreux et du ligand *tetrazolato-pyrazine*, qui a été synthétisé en utilisant la même méthode conduisant à la formation *insitu* du ligand à partir du deux précurseur cyanopyrazine et de l'azoture.

Le ligand utilisé dans la préparation de ce composé est un ligand polydenté et peut adopter plusieurs modes de coordination, et le complexe détaillé dans ce chapitre : *Bis(η_2 (tetrazolato)pyrazine-N1,N6) tetraaquastrontium monohydrate* adopte le mode bidenté (mode I). L'enchainement tridimensionnel de la structure est construit à partir de complexe reliés par des molécules d'eau de solvant par le biais d'un réseau de liaison hydrogène complexe et sa simplification a conduit à une topologie binodale, 3,12-c avec une stœchiométrie (3-c)2(12-c), et une topologie nouvelle qui est: $(3.4^2)_2 (3^4.4^{22}.5^{22}.6^{17}.7)$. Des

analyses ATG, DSC en plus des analyse préliminaire IR et Raman ont été effectuées sur ce composé.

La deuxième partie de ce chapitre, est consacrée à l'étude du composé bis[5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate]hexaaquamagnesium(II) qui appartient au système triclinique. Sa structure tridimensionnelle est formée sur la base d'un réseau mixte de cation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et d'anion 5-(pyrazin-2-yl)tetrazolate. Ces deux entités sont liées par des liaisons hydrogène fortes et modérées de type O-H...N, qui forment des rubans mixtes construits par des cycles de liaisons hydrogène de motifs $[\text{R}^2_2(9), \text{R}^2_2(9)$ et $\text{R}^4_4(10)]$ se propageant selon l'axe c. ces rubans sont liés par les liaisons hydrogène générés par les molécules d'eau, en formant des cycles de motifs $\text{R}^4_4(16)$, assurant ainsi la cohésion de réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Ce dernier a été simplifié en un réseau tridimensionnel binodal avec une topologie de type 4,8-c flu

Le troisième chapitre est subdivisé en trois grandes parties qui traitent un polymère et deux complexes à base du même ligands ;

La première partie est focalisée sur l'étude de la structure d'un composé de coordination à base de ligand bis (tétrazol-5-yl) amine et d'un alcalino-terreux qui est l'atome de magnésium. Ce composé a une forme mixte dimère-polymère, et est formé sur la base de chaînes de polymères linéaires et de dimères interconnectés par un réseau complexe de liaisons hydrogène.

La liaison hydrogène intramoléculaire $\text{N}_{5\text{A}}\text{-H}_{5\text{A}}\dots\text{N}_{3\text{A}}$ a le motif S(7), elle renforce la stabilité de la chaîne polymérique tout en assurant sa propagation selon la direction de l'axe a. Ces chaînes sont liées par des liaisons hydrogène connectant les polymères et les ligands aqua, s'étendant parallèlement au plan (110). Des liaisons hydrogène eau-dimère et polymère-dimère relient les chaînes de polymère et les dimères suivant la direction c.

La deuxième grande partie de ce chapitre détaille la structure de deux composés de coordination amttz-Ca et Amttz-Ba à base de métaux alcalino-terreux avec le même ligand qui est *azanediyl-ditetrazolato*. Tous les complexes étudiés ont été synthétisés en utilisant la même méthode impliquant la génération du ligand *insitu*. Le ligand peut avoir plusieurs mode de coordination, y compris le mode de pontant-bidenté $\mu-1,1': 2$ adopté par les deux composés. Les structures des deux composés sont constituées de dimères mononucléaires avec des pont « aqua », générant un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène construit à partir de complexe et des molécules d'eau comme solvants liés par des liaisons hydrogène. L'empilement du composé amttz-Ca est assuré par douze liaisons qui conduisent à la formation de chaînes infinies qui s'enchainent le long de la direction [101]. Le réseau tridimensionnel est simplifié en un réseau 14-C avec une topologie du type: bcu.

Le deuxième composé Amttz-Ba présente onze liaisons hydrogène reliant les dimères entourés de douze autres dimères. Nous avons obtenu deux topologies différentes ; du type "hcb" (hexagonale) et fcu (Cubique) en considérant la liaison Ba-N₄.

Pour ces deux composés, une étude détaillée du comportement thermique a été effectuée.

A la fin de cette thèse, nous avons détaillé dans un quatrième chapitre la structure de deux composés à base de thiocyanate et d'imidazole, ce chapitre contient aussi deux parties ;

La première détaille la structure du composé Catena-((dicyano)-tetrakis(μ_2 -imidazole)Fe(II)) qui a été obtenu par action du sel de fer et de thiocyanate sur le ligand imidazole. La structure de ce polymère est une structure bidimensionnelle en couches, chaque couche est formée par des octaèdre FeN₆ liés par des liaisons covalentes des cycles imidazole, et se propageant parallèlement au plan (ac).

La liaison entre les couches 2D est assurée par la seule liaison hydrogène présente dans cette structure générée par le ligand imidazole comme donneur et l'atome de soufre du ligand thiocyanato comme accepteur. Des interactions π - π sont aussi présentes dans ce polymère, elles contribuent à la stabilité des couche bidimensionnelles.

La deuxième partie décrit la structure du *Thiocyanate de 4,5-biphenylimidazolium* qui a été obtenu sous forme de monocristaux incolores avec comme formule chimique $(C_{15}H_{13}N_2)^+$ $(SCN)^-$ et cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ du système orthorhombique. C'est le premier composé synthétisé avec le ligand *4,5-biphenylimidazolium*, des essais de synthèse de complexes à base de ce ligand sont en cours.

La diffraction des rayons X de ce composé montre qu'il est bâti sur une succession de chaînes formées par des cycles de liaisons hydrogène de motif $R^4_2(16)$ qui sont liées par des liaisons hydrogène de type C-H...Cg et génère des interactions de type π - π , et de type Y-X...Cg. La simplification du réseau tridimensionnel de cette structure donne des chaînes infinies se propageant le long de l'axe b. Cette structure confirme encore une fois l'importance que jouent les interactions intermoléculaires en général et les liaisons hydrogène particulièrement dans la cohésion de l'édifice cristallin des composés hybrides (sels).

Nous avons cherché au cours de ce travail à apporter une nouvelle dimension de compréhension des différentes voies de synthèse ainsi les différentes caractéristiques structurales de composés azoliques. Huit structures à base de ces matrices ont été obtenues et avec différentes formes (hybrides, complexes ou polymère de coordination), en utilisant deux voies de synthèses : aqueuse et hydrothermale. Ces structures présentent plusieurs types topologiques et confirment la capacité des composés azoliques à offrir une diversité structurale.

Finally, at the moment of writing this thesis, physical measurements on several samples and notably those of the thesis are in progress, we will allow to value the properties of these compounds (See Perspectives). The work on this research axis has led to the publication of two articles, with a third submitted and under revision. The others are in progress of writing.

2- Perspectives

Après avoir effectué des recherches sur les matériaux diélectriques, il a été constaté que dans la plupart du temps les travaux publiés s'y intéressent en développant des matériaux inorganique [1,2]. Ces matériaux sont de type BaTiO_3 d'une maille cubique et présentent des transitions de phase, ce sont des composés qui ont été largement étudié et leurs comportement diélectrique a été expliqué. En revanche, les études menées pour la synthèse de matériaux diélectriques à base de composés organiques et organo-métalliques sont très rares [3] encore moins l'étude de leurs propriétés diélectriques.

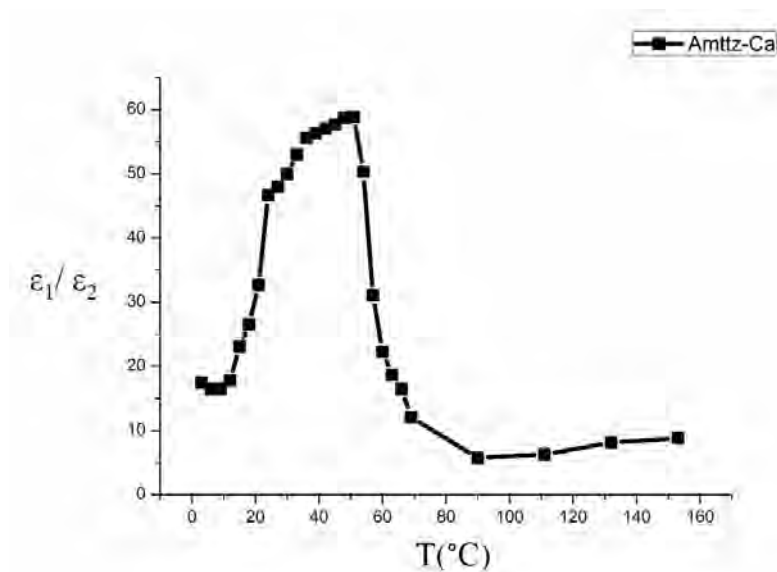
Ces matériaux diélectriques trouvent des applications dans de nombreux domaines de haute technologie, tels que les filtres, résonateur, ils sont utilisés comme des dispositifs microélectronique, capteur de l'état solide et comme des composantes clés dans les systèmes de communication par micro-ondes [4], pour ces raisons la conception et la synthèse de nouveaux matériaux diélectriques ont attiré un intérêt croissant ces dernières années. Cependant, à nos jours la recherche sur les matériaux diélectriques reste un défi important [5,6].

Les meilleurs matériaux diélectriques traditionnels sont inorganiques tels que les sels de baryum et leurs dérivés (tels que BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, BaZrO_3 , $\text{Ba}(\text{Y}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, BaNbO_3 , $\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$). Par ailleurs, il y a un grand nombre de recherches menés sur ce type de propriétés qui ont été faite sur des composés organiques purs [7]. cependant, peu d'exemples de polymères de coordination hybride inorganique-organique (qui possèdent les propriétés liées aux deux parties inorganique et organique à la fois) [8]. Récemment, un groupe chinois de l'université southeast -Chine a fait une série de recherches sur les matériaux diélectriques hybride inorganique-organique [9-11]. En changeant les facteurs (réactifs, système cristallin) et on obtenus de nouveau matériaux possédant des propriétés diélectrique.

Dans les cinq dernières années, Les complexes à base de tétrazole et de métaux alcalin et alcalino-terreux intéressent de plus en plus les chercheurs pour établir ces nouveaux matériaux possédant des propriétés diélectriques

Les composés diélectriques ont une constante diélectrique dépendant de la température qui fluctue rapidement. La mesure du facteur de dissipation diélectrique $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ des échantillons en poudre pressé sous forme de pastille est mesurée en variant la température de 3°C à 160°, avec un pas d'environ 3°C. La constante diélectrique ε s'écrit sous la forme $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$, avec ε_1 et ε_2 sont les parties réelles et les parties imaginaires de la constante diélectrique ε et du facteur de dissipation diélectrique ($\varepsilon_2/\varepsilon_1$).

La mesure de ce comportement diélectrique a été effectuée sur un échantillon du composé détaillé dans le chapitre II qui le amttz-Ca, et les résultats obtenus sont représentés dans le spectre suivant :



Spectre Montrant la variation de la dissipation diélectrique $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ en fonction du temps

Les analyses sur ce comportement se poursuivent sur les autres composés synthétisés dont les structures sont détaillées dans cette thèse, et nous prévoyons d'autres mesures diélectriques à basse température, et en mesurant la constante diélectrique en fonction de fréquence. A la fin nous espérons que ce travail va apporter un plus aux travaux ultérieurs dans ce domaine.

Références

- [1] C.C. Homes, T.S. Vogt, M.S. Shapiro, A.P. Ramirez. *Science*, 293, 673 (2001).
- [2] H. Hughes, M.M.B. Allix, C.A. Bridges, J.B. Claridge, X. Kuang, H. Niu, S. Taylor, W. Song, M.J.J. Rosseinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13790 (2005).
- [3] (a) H.Y. Ye, D.W. Fu, Y. Zhang, W. Zhang, R.G. Xiong, S.D. Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 42 (2009); (b) Q. Ye, H. Zhao, Z.R. Qu, D.W. Fu, R.G. Xiong, Y.P. Cui, T. Akutagawa, P.W.H. Chan, T. Nakamura. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 6852 (2007); (c) D.W. Fu, Y.M. Song, G.X. Wang, Q. Ye, R.G. Xiong, T. Akutagawa, T. Nakamura, P.W.H. Chan, S.D. Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 5346 (2007).
- [4] T.A. Vanderah, *Nature* 298 (2002) 1182.
- [5] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W.J. Sleight, *Solid State Chem.* 151 (2000) 323.
- [6] C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez, *Science* 293 (2001) 673.
- [7] H. Hughes, M.M.B. Allix, C.A. Bridges, J.B. Claridge, X. Kuang, H. Niu, S. Taylor, W. Song, M.J.J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13790.
- [8] G. Rijnders, D.H.V. Blank, *Nature* 433 (2005) 369.
- [9] H.N. Lee, H.M. Christen, M.F. Christen, C.M. Rouleau, D.H. Lowndes, *Nature* 433 (2005) 395.
- [10] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 3497.
- [11] Z.R. Qu, H. Zhao, Y.P. Wang, X.S. Wang, Q. Ye, Y.H. Li, R.G. Xiong, B.F. Abrahams, Z.G. Liu, Z. Xue, X.Z. You, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 53.

Annexe techniques expérimentales d'analyse physico-chimiques

1- Diffraction des rayons X sur monocristal

1-1 Facteurs d'accord de réduction de données et d'affinement structural

La qualité des données (CRYSTALIS Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.48) est confirmée par le facteur R_{int} :

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_{\text{obs}}^2 - \langle F_{\text{obs}}^2 \rangle|}{\sum |F_{\text{obs}}^2|}$$

La qualité de l'affinement (SHELXL) est vérifiée par les deux facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré R_w et R ;

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum [w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)]^2}{\sum [w(F_{\text{obs}}^2)]^2}}$$

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

Où F_{obs} et F_{calc} sont les facteurs de structure observés et calculés respectivement.

La qualité de l'affinement est aussi vérifiée par le facteur GoF :

$$\text{GoF (Goodness of Fit)} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)]^2}{n - p}}$$

Le schéma de pondération est défini comme :

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + (aP)^2 + bP} \quad \text{avec} \quad P = \frac{2F_{\text{calc}}^2 + \text{Max}(F_{\text{obs}}^2, 0)}{3}$$

et n est le nombre de réflexions et p le nombre de paramètres utilisés lors de l'affinement.

Localisation des atomes: Méthodes directes

Localisation des atomes secondaires : Carte de Fourier différence

Localisation des atomes d'hydrogène: Se référer aux atomes voisins (parent)

Affinement des atomes d'hydrogène : C-H= 0.95 Å, $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$.

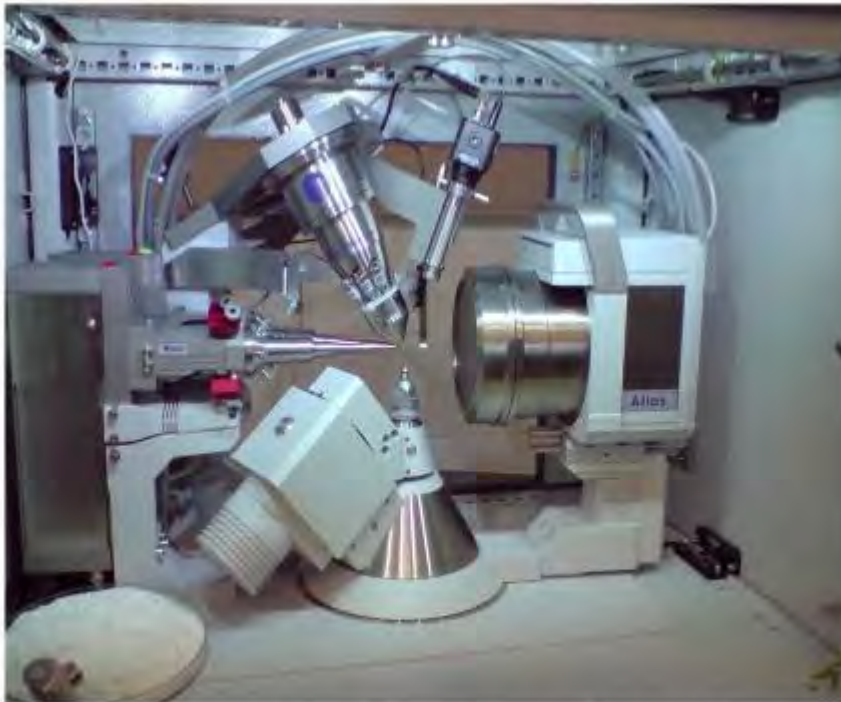
O-H dans H₂O affinés en appliquant la contrainte O-H = 0.82 (1)Å and H-H = 1.40 (2)Å, bien que quelques hydrogène sont affiné sans contrainte.

1-2 Appareils et logiciels utilisés pour les mesures DRX au monocristal

1-2-a Diffractomètre monocristal Agilent Technologies (Oxford Diffraction)

«Supernova»

Est un diffractomètre, équipé d'une double longueur d'onde utilisé, pour l'étude des structures macromoléculaires. C'est un appareil idéal pour la diffraction de très petits cristaux sous un contrôle de température dans un intervalle de 80 à 500 K obtenue à l'aide d'un système à basse température Oxford Cryostream.



**Double microsource Mo-Cu (50W)
détecteur CCD Atlas Oxford Diff.**

<http://crm2.univ-lorraine.fr/lab/services/plateforme-de-mesures/equipements-scdx/>

- Caractéristiques techniques:

Type de l'anode: micro source (rayonnement $K\alpha(Mo)$ et $K\alpha(Cu)$), (40 kV / 1,5 mA)

Détecteur de rayons X: Atlas de type CCD (Charge-Coupled Device);

Optique à rayons X: monochromateur multicouches.

Goniomètre: à 4-cercles KAPPA :

L'angle 2θ varie de -180 à 215 °;

Libre rotation de angles oméga (ω);

- **Logiciels :**

Le logiciel utilisé est spécialisé et est appelé *crysAlisPro*. Il permet la recherche automatique des pics de diffraction soit manuellement ou en mode automatique (collecte et réduction des données). Il détermine et affine les paramètres de maille et permet par la suite l'intégration d'un ensemble de données de diffraction, l'analyse et le traitement de la diffusion et l'application systématiquement la correction d'absorption en tenant compte de la forme réelle du cristal (correction d'absorption multi-scan). Il est aussi utilisé pour la résolution et l'affinement de la structure, il contient des raccourcis vers *Olex2*, *Wingx*, et *Shelx*.

Collecte et réduction de données: *CrysAlis PRO* [8]

Affinement de la maille: *CrysAlis PRO* [8]

Résolution de la structure: *SIR92* [1]

Affinement de la structure: *SHELXL97* [5]

Schéma des molécules: *ORTEP-3* [2]

Préparation de publication: *PLATON* [6]

1-2-b Diffractomètre Bruker Nonius APEX II Kappa CCD

Cet équipement, du laboratoire CRM² de l'université de lorraine-Nancy.France, est utilisé pour déterminer la structure chimique de composés organiques ou organométalliques monocristallins. Il est équipé d'un goniomètre quatre cercles Kappa APEXII et un détecteur bidimensionnel CCD et est souvent employé avec un système de refroidissement/chauffage.

(Stratégies utilisées pour les collectes sur ApexII : (ω -scan ou $\omega+\omega$ -scan, $\Delta\omega$ et $\Delta\omega = 1^\circ$ 0,5° avec 5,10 secondes d'exposition par degrés par image) Le détecteur est placé à 35 ou 40 mm du cristal et l'angle κ est positionné dès fois à $\pm 60^\circ$).



**Kappa APEXII Mo-Cu tube scellés
Bruker-Nonius**

<http://crm2.univ-lorraine.fr/lab/services/plateforme-de-mesures/equipments-scdx/>

- **Caractéristiques techniques:**

Type d'anode : 'fine-focus sealed tube'

Monochromateur: 'graphite'

Détecteur de rayons X: ApexII de type CCD.

Goniomètre: à 4-cercles KAPPA

- **Logiciel:**

Collecte de données: COLLECT [3]

Affinement de la maille : DENZO [3,7]

Réduction des données: WinGX [2] for (I); DENZO [3,7]

Résolution de la structure: SIR92 [1] et SIR2002 (Burla et al.2003); Affinement de la structure: SHELXL97 [5].

Schéma des molécules: ORTEP-3 [2].

Préparation de publication: PLATON [6].

Références:

- 1- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. et Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* 27, 435.
- 2- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.
- 3- Hooft, R. W. W. (1998). COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- 4- Oxford Diffraction (2008). CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction, Wrocław, Poland.
- 5- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112–122.
- 6- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* D65, 148–155.
- 7- Z. Otwinowski and W. Minor, " Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode ", *Methods in Enzymology*, Volume 276: Macromolecular Crystallography, part A, p.307-326, 1997, C.W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press (New York).
- 8- CrysAlisPRO, Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England.

2- Spectroscopie Infrarouge et Raman

- a- Les spectres infrarouge des composés étudiés dans ce manuscrit ont été enregistrés dans la gamme $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ sur deux dispositifs :
 - Le premier : Perkin Elmer FT-IR spectrophotomètre SPECTRUM 1000 où les échantillons en poudre ont été mélangés avec KBr à une concentration d'à peu près 1%, et pressés en pastilles.
 - Le deuxième : Agilent Cary 600 Series FTIR Spectrometers, qui utilise plusieurs modes ; la transmission, la réflexion, Attenuated Total Reflectance (ATR)..., où aucune préparation préalable des échantillons n'est requise.
- b- Les spectres Raman ont été réalisés à l'aide d'un microscope Raman DXR de ThermoSCIENTIFIC, équipé d'une source Laser 532 nm, et un objectif 100X, et enregistré une plage spectrale de 50 cm^{-1} à 3500 cm^{-1}

3- Mesures thermogravimétriques^[1]

Les mesures ATG des échantillons étudiés ont été effectuées sur un appareil METTLER TOLEDO TGA/DSC1 sous un flux d'azote (100ml/min), en utilisant un creuset d'alumine de 70 μ L, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

a- Principe et définitions

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps.

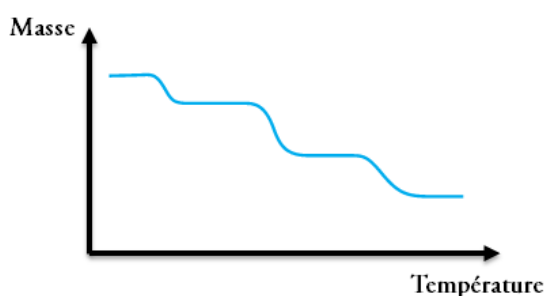
Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Les techniques

complémentaires les plus souvent utilisées sont : la calorimétrie (DSC) ; l'analyse thermique différentielle (ATD) ; des techniques dites de séparation : spectrométrie de masse (MS), chromatographie.

Les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse (comme une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectée par l'ATG et il faudra se tourner vers des méthodes d'analyse complémentaires (ATD ou DSC pour ne citer que les plus courantes).

La méthode thermogravimétrique s'applique à la caractérisation d'un très grand nombre de matériaux de type organiques et inorganiques, céramiques, métalliques et le type de mesures est très varié comme le montre la liste non exhaustive suivante :

- déshydratation et déhydroxylation de matières premières et de produits inorganiques et organiques ;
- pyrolyse et décomposition de polymères, matériaux inorganiques et organiques ;
- réaction dans différentes atmosphères réductrices (hydrogène, CO...) ;
- oxydation, combustion ;
- étude en atmosphère corrosive ;
- étude sous atmosphère humide (vapeur d'eau) ;
- analyse des gaz émis par couplage avec méthodes spectrométriques (MS, FTIR) et chromatographiques.



La courbe présente une décomposition en plusieurs étapes. Un ensemble de températures de limite de stabilité peut être défini pour chaque étape. L'utilisation de la courbe dérivée DTG sera très utile pour distinguer les différentes étapes et mener les études cinétiques

b- Déshydratation

L'eau peut se présenter sous différentes formes dans un échantillon et peut être caractérisée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique :

- Eau adsorbée, eau libre ou humidité fixée en surface de l'échantillon : cette eau s'évapore rapidement dès que l'échantillon est chauffé. Pour mesurer précisément cette quantité d'eau, il est nécessaire de bien corriger la poussée d'Archimède en particulier si le taux d'humidité est faible.
- Eau liée, eau de structure, hydrates : dans ce cas, les liaisons sont plus fortes et il est nécessaire de chauffer l'échantillon à des températures plus élevées (au-delà de 100°C) pour obtenir une déshydratation complète ;
- Eau provenant de la déhydroxylation: les liaisons sont encore plus fortes et les températures de décomposition plus élevées.

Il est donc possible de distinguer les différents types d'eau selon les températures de décomposition observées sur la courbe TG.

4- Mesures calorimétriques (DSC)

a- Principe et définitions^[2]

La DSC comme toute analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée (généralement linéaire) de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC Differential Scanning Calorimetry) se rapporte à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur.

Les domaines d'application de la DSC sont donc très variés :

- Mesure de la pureté d'un produit, mesure de la capacité thermique, étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc), étude du polymorphisme, étude des diagrammes de phases binaires et ternaires de produits minéraux et organiques, étude de la stabilité thermique des composés organiques, étude des réactions d'oxydation, de réduction, de réticulation...

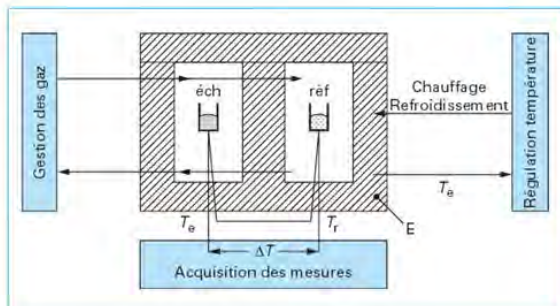
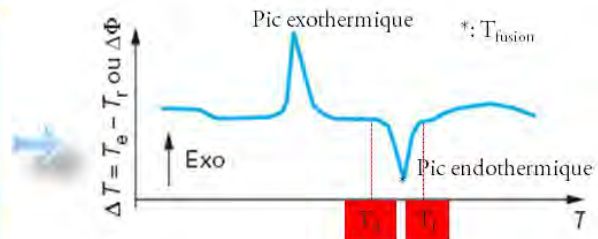


Schéma d'un appareil DSC



Allure d'un thermogramme DSC

Les réactions qui absorbent de la chaleur sont dites **endothermiques** et celles qui en dégagent sont dites **exothermiques** :

- exemples de **réaction endothermique**: transition de phases au cours d'une montée en température (fusion...), dénaturation, gélatinisation, pyrolyse, déshydratation... ;
 - exemples de **réaction exothermique**: transition de phase au cours d'une descente en température, (cristallisation...), polymérisation, réticulation, gélification, oxydation, combustion, fermentation...

b- Mesures à vitesses de chauffe élevées –avantages et limites^[3]

Les mesures DSC sont généralement effectuées à des vitesses de chauffe comprises entre 10 et 20 K/min. Ceci est un bon compromis entre la précision, la résolution, la sensibilité et la vitesse de la mesure.

Les vitesses de chauffe élevées entraînent

- Des durées d'essai nettement plus courtes
- Une cadence d'échantillons plus élevée

- Une augmentation de la sensibilité de mesure pour certains effets (détermination de petits paliers de transition vitreuse) en raison du signal plus important du flux de chaleur et
- Une réorganisation moins importante dans l'échantillon pendant la mesure DSC

<ul style="list-style-type: none"> - • Effets dépendant de la vitesse de chauffe : - effets cinétiques - cristallisation - réactions chimiques - transitions vitreuses 	<ul style="list-style-type: none"> • Effets indépendants de la vitesse de chauffe : - fusion - propriétés physiques telles que la chaleur spécifique
---	---

5- Précautions :

les réactifs précurseurs utilisés dans la synthèse des composés étudiés ici tels que : les sels de l'azoture, les nitriles, les composés riches en azote sont extrêmement dangereux et doivent toujours être dissous dans un solvant pour obtenir une solution diluée, et utilisés en petite quantité.

Les sels de tétrazoles sont des matériaux hautement énergétiques et sensibles aux chocs et aux frottements, ils doivent être manipulés en petites quantités avec un soin extrême à l'aide de mesures de sécurité standard approprié (gants de cuir, lunettes, et de travailler avec un bouclier de sécurité). Nous n'avons pas connu de problèmes dans la manipulation de ces composés.

Références

^[1]Emmanuel WIRTH, Fabien GUITTENY et Christophe MATHONAT, Thermogravimétrie, techniques de l'ingénieur, p1260, (2014) 2,16,18.

^[2] Par Professeurs émérite Jean GRENET et Bernard LEGENDRE, Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), techniques de l'ingénieur, P1205, (2010) 1-3

^[3]Dr. Matthias Wagner, Dr. Rod Bottom, Philippe Larbanois, Dr. Jürgen Schawe, UserCom 1/2004, Informations pour les utilisateurs des systèmes d'analyse thermique METTLER TOLEDO

Résumé : La cycloaddition [2+3] catalysée par le zinc entre un azoture et un nitrile élaborée par Demko et Sharpless, est une réaction qui a suscité un grand intérêt en raison de son efficacité. Néanmoins elle présente un inconvénient qui est des produire des intermédiaires très toxiques et explosifs, heureusement qu'un autre protocole de synthèse est apparu. Ce protocole a été développé par le chercheur *Ren-Gen Xiong* et ses collaborateurs, il est appelé synthèse *InSitu* par voie hydrothermale, et appliqué dans la synthèse de la majorité des produits étudiés dans cette thèse, pour l'élaboration de structures à base de tétrazole possédants de nouvelles topologies.

Les composés rapportés dans ce manuscrit sont des sels, ou des composés de coordination de type mono-, di- ou polymérique comportants des tétrazoles et d'imidazole. Des études de comportement thermique ATG-DSC ainsi que des analyses par spectroscopie Infrarouge et Raman sont rapportées dans ce manuscrit.

Nous rapportons ici, six composés synthétisés par voie hydrothermale dont un complexe à base de strontium qui est considéré comme le premier exemple d'une nouvelle topologie $(3^4.4^{22}.5^{22}.6^{17}.7)$, et deux autres complexes à base d'imidazole obtenus par voie aqueuse, les deux contenant de l'imidazole et des groupement thiocyno.

Les complexes à base de tétrazole sont des composés hautement énergétiques possédant des propriétés diélectriques, un premier test de mesures diélectrique a été effectué sur un complexe à base de calcium, et a montré un comportement similaire à celui trouvé dans la littérature. Les analyses se poursuivent sur les autres composés de cette thèse et entre dans ses perspectives.

Mots clés : Tétrazole, imidazole, synthèse *InSitu* par voie hydrothermale, topologie, comportement thermique, matériau diélectrique.

ملخص: من تفاعل الإضافة الحلقية [2+3] بين نيتريد وازوتيد، التي تم تطويرها بواسطة Demko و Sharpless، هي تفاعل كيميائي يهدف إلى إنتاج مركبات تتكون من تétrazole و imidazole. ومع ذلك، فإن هذه العملية لها عيبان رئيسيان هما: إنتاج مركبات وسيطة سامة وخطيرة للغاية، ولأنه من الصعب إنتاج هذه المركبات باستخدام الطرق التقليدية. لذلك، تم تطوير طريقة جديدة لإنتاج هذه المركبات باستخدام الطريقة الهيدروthermale، والتي تم تطويرها بواسطة Ren-Gen Xiong و فريقه. هذه الطريقة هي الطريقة الهيدروthermale، والتي تم استخدامها في تصنيع معظم المنتجات التي تم دراستها في هذه الأطروحة. تم تطوير هذه الطريقة لتسهيل إنتاج المركبات القائمة على التétrazole و imidazole. تم إجراء تحليلات TGA-DSC ودراسات طيفية بالأشعة تحت الحمراء ودراسات طيفية رامان على هذه المركبات.

وقد تم في هذه الأطروحة تصنيع عدد من المركبات التي تم إدخالها في سلسلة الطيفية لتسهيل الشروط التجريبية حيث تم في البداية، درجة حرارة وضغط متناضحين في البداية، حيث تم إجراء اختبار على أساس الأشعة تحت الحمراء على هذه المركبات، مما يدل على أن هذه المركبات لها سلوكيات مختلفة عن تلك التي تم دراستها في الأدبيات. تم إجراء تحليلات TGA-DSC ودراسات طيفية بالأشعة تحت الحمراء ودراسات طيفية رامان على هذه المركبات.

TGA-DSC ودراسات طيفية بالأشعة تحت الحمراء ودراسات طيفية رامان.

ود في هذه الأطروحة تم تطوير عدد من المركبات التي تم إدخالها في سلسلة الطيفية لتسهيل الشروط التجريبية حيث تم في البداية، درجة حرارة وضغط متناضحين في البداية، حيث تم إجراء اختبار على أساس الأشعة تحت الحمراء على هذه المركبات، مما يدل على أن هذه المركبات لها سلوكيات مختلفة عن تلك التي تم دراستها في الأدبيات. تم إجراء تحليلات TGA-DSC ودراسات طيفية بالأشعة تحت الحمراء ودراسات طيفية رامان على هذه المركبات.

للإمامات لفهمي حيث ترازولات. إي دازولات و بولوي، دراسة جزيئية خصائص حرارية. خصائصك مبيئية.

Abstract: The [2+3] Cycloaddition between an azide and a nitrile, is a reaction catalyzed by zinc, and it is of a great interest because of its efficiency, still it presents a disadvantage that is of producing highly toxic and explosives intermediates, fortunately another synthesis protocol appears. The protocol was developed by the researcher Ren-Gen Xiong, it is called; InSitu hydrothermal synthesis, this method attracted much interest. It was applied in the synthesis of most of the products studied in this thesis for the development of structures based on tetrazole with new topologies.

The compounds reported in this manuscript are salts, or mononuclear coordination compounds, has mono, di- or polymeric forms and comprising imidazole or tetrazole functions. TGA-DSC thermal behavior studies as well as infrared and Raman spectroscopic analysis are reported in this manuscript.

We report here, six compounds synthesized by hydrothermal method including a strontium-based complex which is regarded as the first example of a new topology $(3^4.4^{22}.5^{22}.6^{17}.7)$, and two other complexes based imidazole obtained by aqueous conditions, both containing imidazole and thiocyno group.

Tetrazole-based complexes are high energy compounds and having dielectric properties, a first test of dielectric measurement was carried out on a calcium-containing complex, and show a behavior similar to that found in the literature the analysis continues on the other compounds reported herein and it is a part of the perspectives of this thesis.

Key words: Tetrazoles, imidazoles, topologies, hydrothermal InSitu synthesis, thermal stability, dielectric materials