

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Frères Mentouri Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :.....
Série :.....

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : **Chimie Inorganique**

Présenté par :

BENMEBAREK Sabrina

*Synthèse et Etude Structurale des Complexes à base des Métaux
de transition et des dérivés de la Sulfanilamide*

Devant la commission d'examen composée de :

Chaouki BOUDAREN

Professeur à l'Université Mentouri Constantine

Président

M'hamed BOUDRAA

Professeur à l'Université Mentouri Constantine

Directeur de thèse

Salem CHAGUETMI

Maître de conférences à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma

Examineur

K.BOUCHOUIT

Professeur à l'ENS Université de Constantine 3

Examineur

Soutenue publiquement le : 11 Mai 2017

*A **mes parents** qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles,*

Dans mes études, et dans ce moment particulier de la thèse.

*A ma sœur **Maya** et son mari **Sliman**,*

*A mes frères : **Mouhamed, Yacine, Iheb, Imad Elddine**,*

*A la mémoire de ma grand-mère **Manouba**,*

*Mes **amis** qui m'ont supportés tous les jours pendant ces années....*

Remerciement

Au cours de ces années de thèse au sein du groupe de Cristallographie de l'unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, j'ai été amenée à côtoyer et à travailler avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

*Ce travail de thèse s'étant plus particulièrement effectué au sein de l'unité de recherche CHEMS et finaliser en collaboration avec l'équipe « Science des Matériaux » de l'Université de Valencia (ICMUV), Espagne, sous la direction du Professeur **Andres Cantarero** et Professeur **Clara Gòmez**. Je leurs suis très reconnaissante d'avoir acceptés de m'accueillir au sein de leurs groupe et de m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions. Qu'ils trouvent ici l'expression de tous mes remerciements pour le temps et l'attention qu'ils m'ont accordée.*

*Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur **M'hemed BOUDRAA** pour avoir dirigé ce travail. Vos compétences scientifiques et votre rigueur m'ont permis de mener à bien cette thèse. Mais je voudrais surtout vous remercier, M'hemed, pour votre gentillesse.*

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de lire le présent ouvrage et de se déplacés pour venir assister à ma soutenance.

*Je tiens grandement remercier Monsieur **Chaouki BOUDAREN**, Professeur à l'Université de Constantine 1, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse en qualité de président.*

*Je tiens à remercier aussi Monsieur **Salem CHAGUETMI**, Maître de conférences à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, d'avoir examiné ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.*

*Je tiens à remercier aussi Monsieur **Karim BOUCHOUIT**, Professeur à l'ENS, d'avoir examiné ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.*

*Mes profonds remerciements sont adressés à Mr **Soufiane BOUACIDA**, Professeur à l'Université d'Oum El Bouagui pour sa collaboration et son grand aide dans les résolutions des problèmes structural.*

*Je remercie chaleureusement Mr **Djamil azzedine ROUAG** Professeur à l'Université de Constantine 1 mon ancien encadreur au magistère et Mr **Hocine MERAZIG** Professeur et Directeur de notre unité de recherche CHEMS pour leurs aides et mettre point dans cette thèse.*

*Merci à toutes les personnes qui, au laboratoire ou dans ma vie personnelle, m'ont encouragée pendant ces années. Grand merci pour ma meilleure amie **Hasna BOUCHAREB**.*

Pour finir j'aimerais adresser une pensée toute particulière à ma petite famille qui m'a toujours aidé, soutenu et encouragé tout au long de mes études. Que mon entourage familial trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

A tout le monde un grand merci

SOMMAIRE

Introduction Général	07
-----------------------------------	----

Chapitre I : Chimie de Coordination : Concepts Fondamentaux

I-1- Généralité : Chimie de coordination.....	12
I-1-1- Métaux de transition.....	12
I-1-2- Ligands.....	13
I-1-2-1-Types de liaisons.....	13
a-Liaison bicentrique	13
b-Liaison polycentrique.....	14
I-1-2-2-Types de ligands	14
a-Ligand bidentate	15
b-Ligand tridentate	15
c-Ligand tétradentate.....	15
I-1-2-3-Réactivités du ligand.....	16
I-2- Structure des composés de coordination	18
I-2-1- Nombre de coordination.....	18
a-Complexes de coordinence deux et trois	18
b-Complexes de coordinence quatre	19
c-Complexes de coordinence cinq.....	20
d-Complexes de coordinence six.....	21
e-Complexe de coordinence sept.....	22
f-Complexes de coordinence huit.....	22
g-Complexes de coordination plus élevé.....	22
I-2-2- Stabilité des complexes métalliques (Règle de 18 électrons).....	23
I-3- Intérêts des complexes de sulfanilamide	25
I-4- Méthodes de caractérisation physicochimique des complexes de sulfanilamides.....	26
1-4-1-Analyse par spectroscopie infra rouge	26
1-4-2-Etude par diffraction des RX sur monocristal	26
1-4-2-1-Introduction.....	26
a-Préparation des échantillons	26
b-Identification et analyse des résultats.....	27

I-4-2-2- Enregistrement des données.....	27
a-Enregistrement	27
b-Traitement des intensités.....	28
I-4-2-3- Résolution structurale	29
a-Détermination du groupe d'espace.....	29
b-Résolution structurale.....	30
b-1- Patterson	30
b-2- Les méthodes directes	31
c-Affinement	32
d-Corrections d'absorption et d'extinction secondaire.....	32
e-Détermination de la position des atomes d'hydrogène.....	33
f-Vérification de la résolution structurale.....	33
I-4-3- Analyse thermique ATG	34
I-5- Références	35

Chapitre II : Synthèse de nouveaux composés organiques de Sulfoxyde :
le 1-Chloromethylsulfinyl-2-nitrobenzène, le 2-(2-
Nitrophenylsulfinyl)acetonitrile et l'acide 2-nitrophenyl sulfonyl acétique

II-1- Introduction.....	42
II-2- Synthèses.....	43
II-2-1- Synthèse de 1-Chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène	43
II-2-2- Synthèse de 2-(2-Nitrophénylsulfinyl) acétonitrile	44
II-2-3- Synthèse de l'acide 2-nitrophenyl sulfonyl acétique	44
II-3- Caractérisations structurales des composés (1), (2) et (3).....	45
II-3-1- Données cristallographique, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements des composés (1), (2) et (3)	45
II-4- Structures moléculaires	48
II-4-1- Description de la structure cristalline du composé (1).....	48
II-4-2- Interactions, graphes et modèles des liaisons hydrogène.....	52
II-4-2-1- Interactions hydrogènes du composé (1)	52
II-4-2-2- Graphes et modèles des liaisons hydrogène du composé (1)	54
II-4-3- Description de la structure cristalline du composé (2).....	56
II-4-4- Interactions, graphes et modèles des liaisons hydrogène.....	60
II-4-4-1- Interactions hydrogènes du composé (2)	60

II-4-4-2- Graphes et modèles des liaisons hydrogène du composé (2)	62
II-4-5- Description de la structure cristalline des composés (3).....	64
II-4-6- Interactions, graphes et modèles des liaisons hydrogène.....	68
II-4-6-1- Interactions hydrogènes du composé (3)	68
II-4-6-2- Graphes et modèles des liaisons hydrogène du composé (3)	71
II-4-7- Comparaison entre les trois structures trouvées (1), (2) et (3).....	72
II-5-Conclusion	74
II-6-Références.....	75

Chapitre III : Complexe de Zn(II) et de Mo(II) à base de sulfanilamide :

Etude Structurale des Complexes [ZnCl₂(C₆H₈N₂O₂S)₂] et



III-1- Introduction.....	78
III-2- Synthèse et caractérisations par spectroscopie infrarouge des complexes de zinc et de molybden.....	79
III-2-1- Synthèse du complexe [ZnCl ₂ (C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S) ₂]	79
III-2-2- Synthèse du complexe [Mo(C ₁₂ H ₁₇ N ₄ O ₄ S ₂) ₂] ⁺² · 2(NO ₃) ⁻	79
III-2-3- Caractérisation par spectroscopie infrarouge des deux complexes	80
III-3- Caractérisation structurale du complexe (1)	85
III-4- Structure moléculaire.....	87
III-4-1- Description de la structure cristalline du complexe (1).....	87
III-4-2- Interactions hydrogène	92
III-5- Caractérisation structurale du complexe (2)	95
III-6- Structure moléculaire.....	97
III-6-1- Description de la structure cristalline du complexe (2).....	97
III-6-2- Interactions hydrogène	104
III-7- Propriétés thermiques des complexes (1) et (2).....	110
III-7-1- Analyse thermogravimétrique (TG) du complexe (1)	111
III-7-2- Analyse thermogravimétrique (TG) du complexe (2)	112
III-8- Conclusion	113
III-10- Références.....	114

Chapitre IV : Complexes de Co(II) et de Cu(II) à base de sulfanilamide :
Etudes structurales des complexes K CoCl [(C₆H₈N₂O₂S)SCN. H₂O]₂ et
[CuCl (C₆H₉N₂O₂S)]⁺. Cl⁻

VI-1-Introduction	118
VI-2-Synthèse des complexes de cobalt et de cuivre	118
VI-2-1-Synthèse du complexe K CoCl [(C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S)SCN. H ₂ O] ₂	118
VI-2-2-Synthèse du complexe [CuCl (C ₆ H ₉ N ₂ O ₂ S)] ⁺ . Cl ⁻	119
VI-3-Characterisation structurale du complexe (3).....	120
VI-4- Structure moléculaire.....	122
VI-4-1- Description de la structure cristalline du complexe (3).....	122
VI-4-1-1- Géométries de la structure cristalline du complexe (3).....	123
a-Environnement du métal de Co(II).....	123
b-Environnement de l'atome de Potassium.....	125
VI-4-2- Interactions hydrogène	130
VI-5-Characterisation structurale du complexe (4).....	135
VI-6- Structure moléculaire.....	137
VI-6-1- Description de la structure cristalline du complexe (4).....	137
VI-6-1-1- Géométries de la structure cristalline du complexe (4).....	139
a-Environnement du métal Cu(II)	139
VI-6-2- Interactions hydrogène	144
VI-7- Conclusion.....	149
VI-9- Références	150
Conclusion Générale.....	153
Annexe I : Données cristallographiques des ligands organique de sulfoxyde.....	157
Annexe II : Données cristallographiques des complexes de sulfanilamide.....	169

Introduction Générale

Il est bien connu que les dérivés des sulfamides à travers des échanges de différents groupes fonctionnels sans modification de la fonction $-S(O)_2N(H)-$, peuvent présenter une grande variété d'activités pharmacologiques [1-4]. En outre, certains complexes métalliques de ces ligands ont été préparés pour favoriser la guérison rapide des brûlures chez l'homme et les animaux [5-8]. Comme, par exemple, le complexe de Zn (II) sulfadiazine. Leurs efficacité ne devraient pas dépendre uniquement de la libération lente de l'ion métal, mais plutôt fortement de la nature de la matière à laquelle le métal est lié [7].

Compte tenu de la capacité des dérivés de sulfonamide pour se coordonner aux atomes métalliques de différentes manières, un intérêt considérable dans la synthèse et les aspects structuraux de nouveaux complexes ont surgi [9-14]. Ces résultats confirment que la capacité chimique notable de sulfonamides à agir en tant que ligands est basé sur l'acidité de sa fonction $-S(O)_2N(H)-$ ce qui donne un ligand anionique donneur, allié à la présence d'atomes vicinaux de l'azote, du soufre ou d'oxygène de l'anneau hétérocyclique, qui offrent les conditions requises stéréochimiques pour la réalisation de complexes avec ligand monodentate, chélateur ou ligand pontant, en fournissant des structures monomères, arrangements dimères et polymères [15-16]. De plus, le groupe amino aromatique est responsable de la polyvalence chimique des sulfamides, étant donné qu'il peut agir de site de coordination, ainsi qu'un site réactif pour des modifications chimiques des complexes de type sulfonamide ayant des buts biologiques très intéressante.

Ce cadre explique pourquoi une attention croissante est portée à la fonction sulfanilamide et ces dérivés, ainsi que leurs coordinations aux différents atomes métalliques pour avoir une nouvelle gamme de complexes qui peuvent avoir une réactivité biologiquement intéressante [17-18-19].

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce mémoire vise à concevoir de nouveaux complexes moléculaires se caractérisant par la coordination du ligand sulfanilamide par différente façon de ces deux fonctions.

Après un bref rappel exposant les concepts théoriques de la chimie de coordination, l'intérêt qu'apportent les complexes de sulfanilamide dans la chimie supramoléculaire et médicale tout en décrivant les différentes méthodes de caractérisation physicochimique utilisée pour la caractérisation des nouveaux produits (chapitre I), nous allons décrire les résultats obtenus en suivant l'orientation définie ci-dessus.

Le chapitre **II** sera dédié à trois nouveaux composés organiques de sulfoxyde de formule: $C_7H_6ClNO_3S$, $C_8H_6N_2O_3S$ et $2(C_8H_7N_4OS)$. Pour ces nouveaux ligands seront étudiés les interactions hydrogène inter et intramoléculaire et les graphes et modèles des liaisons hydrogène en plus de la description structurale de chaque composé avec une comparaison entre les trois ligands.

Dans le chapitre suivant **III**, nous détaillerons les synthèses et les caractérisations spectroscopiques et structurales des dérivés à base de Zn(II) et de Mo(II) suivants: $[ZnCl_2(C_6H_8N_2O_2S)_2]$ et $[Mo(C_{12}H_{17}N_4O_4S_2)_2]^{+2} \cdot 2(NO_3)^-$. Les études de cristallographie et les propriétés thermiques seront utilisées pour comprendre les détails de ces deux structures.

Enfin, dans le dernier chapitre (chapitre **IV**), nous présenterons deux autres nouveaux complexes à base de Co(II) et de Cu(II) de formule : $K CoCl [(C_6H_8N_2O_2S)SCN \cdot H_2O]_2$ et $[CuCl(C_6H_9N_2O_2S)]^+ \cdot Cl^-$ dans lesquels sur la base de la cristallographie, nous allons discuter leurs propriétés.

Références

- [1] J.E. Toth, G.B. Grindey, W.J. Ehlhardt, J.E. Ray, G.B. Boder, J.R. Bewley, K.K. Klingerman, S.B. Gates, S.M. Rinzel, R.M. Schultz, L.C. Weir, J.F. Worzalla, *J. Med. Chem.* 40 (1997) 1018.
- [2] J.C. Medina, D. Roche, B. Shan, R.M. Learned, W.P. Frankmoelle, D.L. Clark, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 9 (1999) 1843.
- [3] H. Yoshino, N. Ueda, J. Nijima, H. Sugumi, Y. Kotake, N. Koyanagi, K. Yoshimatsu, M. Asada, T. Watanabe, *J. Med. Chem.* 35 (1992) 2496.
- [4] T. Owa, H. Yoshino, T. Okauchi, K. Yoshimatsu, Y. Ozawa, N. Hata Sugi, T. Nagasu, N. Koyanagi, K. Kitoh, *J. Med. Chem.* 42 (1999) 3789.
- [5] N.C. Baenziger, A.W. Struss, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1807.
- [6] D.S. Cook, M.F. Turner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1975) 1021.
- [7] N.C. Baenziger, S.L. Modak, C.L. Fox Jr., *Acta Crystallogr., Sect. C* 39 (1983) 1620.
- [8] C.J. Brown, D.S. Cook, L. Sengier, *Acta Crystallogr., Sect. C* 41 (1985) 718.
- [9] L.L. Marques, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, R.A. Burrow, *Z. Naturforsch.* 60b (2005) 318.
- [10] E. Schulz Lang, L.L. Marques, G. Manzoni de Oliveira, *Z. Naturforsch.* 60b (2005) 1264.
- [11] L.L. Marques, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 2310.
- [12] E. Schulz Lang, R.A. Burrow, L.L. Marques, *Acta Crystallogr., Sect. C* 59 (2003) m95.
- [13] E. Schulz Lang, L.L. Marques, R.A. Burrow, *Acta Crystallogr., Sect. E* 59 (2003) m707.
- [14] L.L. Marques, E. Schulz Lang, H. Fenner, E.E. Castellano, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 745.
- [15] B.S. Sekhon, H.K. Sahai, H.S. Randhawa, *Proc. Nac. Acad. Sci. India A* 71 (2001) 195.
- [16] H.K. Sahai, B.S. Sekhon, H.S. Randhawa, *S. Afr. J. Chem.* 52 (1999) 20.
- [17] Jiang Wu, Chunxiao Wang, Kai Yu, Zhanhua Su, Yanglei Xu, Baibin Zhou ; *J. Coord. Chem* ; V65 (2012) 69.
- [18] G.J. Palenik, D. A. Sullivan, D.V. Naik ; *J. Am. Chem. Soc* ; V98 (1976) 1177.
- [19] E.B. Koropchanu, A. P. Rizha, V.N. Shafransky, O. A. Bologna, M. Gd aniec ; *Zh. Strukt. Khim (Russ) ; J.Struct./ Chem* ; V48 (2007) 1175.

Chapitre I

Chimie de Coordination

Concept Fondamentaux

I-1- Généralité : Chimie de coordination

Un composé de coordination est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands [1-2]. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le métal est chargé positivement le plus souvent dite oxyder. Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules, sont soit neutre, soit chargés négativement ou positivement.

La contribution à la chimie de coordination est venue d'un éclair d'inspiration en 1893, par le fondateur de la chimie de coordination *Alfred Werner*, quand il s'est aperçu que le nombre de groupements fixés à un atome qu'il a appelé *valence secondaire* n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation qu'il a nommé *valence primaire* [3]. Chaque métal possède un nombre fixe de valences secondaires orientées dans l'espace et les groupes retenus par ces valences sont considérés coordonnés au métal. Aujourd'hui, la valence secondaire est appelé nombre de coordination (coordinance) et la valence primaire appelée degré d'oxydation. Il a de plus émis l'hypothèse que, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment.

I-1-1- Métaux de transition

Les métaux de transition sont des éléments à couches incomplètes et leur dernière sous-couche *p* est vide. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront plus ou moins compléter leurs sous-couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands), ces électrons portés par les ligands leurs permettent d'atteindre la structure électronique du gaz rare qui suit l'élément dans le tableau périodique [4].

La chimie particulière des métaux de transition tient au nombre élevé de leurs orbitales de valence. Celles-ci impliquent, outre les orbitales $(n+1) d$ et $(n+1) s$, totalement ou partiellement occupées, les orbitales $(n+1) p$ qui peuvent contribuer de manière importante à l'énergie de liaison. Notre laboratoire s'est particulièrement, intéressé à la chimie des sulfamides coordonné aux différents métaux de transition qui est en plein expansion au domaine de la médecine.

I-1-2- Ligands

Les métaux de transition forment facilement des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons. Celles-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, quand t'on appelle liaison de coordination ou dative.

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons, en provenance du ligand, avec des orbitales vides du métal. La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Quand il s'agit d'un seul ion, de deux ions ou de plusieurs ions métalliques centraux entourés par les ligands on dit complexe monométallique, bimétallique ou polymétallique respectivement.

Les ligands interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée [5].

I-1-2-1-Types de liaisons

a-Liaison bicentrique

Des ligands peuvent établir une liaison bicentrique M-L du type σ , provenant essentiellement de l'interaction entre le métal et une paire libre d'un atome du ligand. Les ligands concernés par ce type de liaisons, sont des bases de Lewis. Lorsque cette interaction est seule présente, ces ligands sont purement σ -donneurs : NR_3 , PR_3 , OR_2 Les liaisons M-H et M-R (R=Alkyle) peuvent être décrites selon $\text{M}^+ \text{H}^-$ et $\text{M}^+ \text{R}^-$, ce qui revient à attribuer les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif, les ligands H^- et R^- appartiennent à la même catégorie. Certains ligands possèdent des orbitales de symétrie π occupées ou vacantes pouvant interagir avec le métal. Les ligands tels que H_2O , H_2S , OH^- , SR^- , Cl^- , Br^- et I^- ont une ou deux orbitales de symétrie π occupées. Ce sont des paires d'électrons libres d'atomes électronégatifs qui présentent avec les orbitales d des différences d'énergie assez grandes, donc un recouvrement latéral assez faible.

Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie π vacantes à basse énergie, tels CH_2 (carbène), CO , CN^- et NO (ou NO^+ , isoélectronique de CO et CN^-). Ces trois derniers possèdent également des orbitales π occupées, mais elles sont à basse énergie, l'atome le moins électronégatif lié au métal (contrairement à l'orbitale π^*) et leur rôle peut être négligé. Ces ligands sont donc σ -donneurs et π -accepteurs. Le carbène possède une seule OM π -acceptrice, tandis que CO , CN^- et NO en possèdent deux.

b-Liaison polycentrique

D'autres ligand interagissent par des orbitales souvent π , délocalisées sur deux ou plusieurs atomes. Dans ce cas la liaison métal-ligand est dite polycentrique (plusieurs atomes du ligand étant liés au métal), (Figure 1). Ici encore, ce sont les orbitales frontières du ligand qui assurent l'essentiel de l'interaction. Le nombre d'atomes impliqués par une liaison avec le métal est désigné par l'*hapticité* (η^n).

Exemple : Le système allylique peut former une liaison σ avec un seul carbone (η^1) ou former un complexe π avec les orbitales p des trois atomes de carbone (η^3). Si le complexe π est fait à partir d'un cation allyle, le ligand a deux électrons (η^2), quatre s'il est fait à partir d'un anion allyle (η^4).

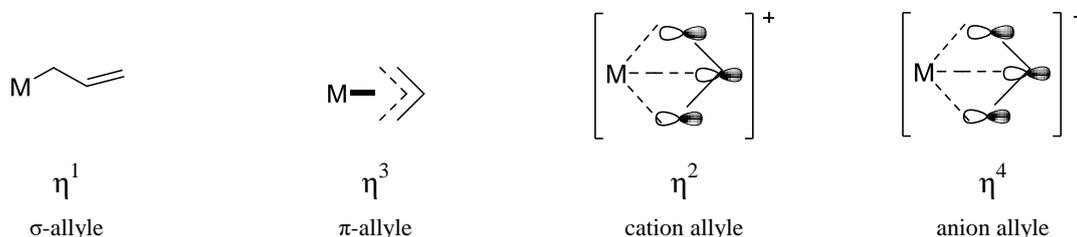


Figure (1) : Liaison du système allylique

I-1-2-2-Types de ligands

La majorité des ligands sont des anions ou des molécules neutres, qui peuvent être considérés comme donneurs d'une paire d'électrons. Les ligands courants sont : F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NH_3 , H_2O , CH_3OH et OH^- . Quand des ligands de ce type donnent une paire d'électrons à un atome métallique, on les appelle ligands *monodentates*, (Figure 2) ils contiennent un seul site de coordination.

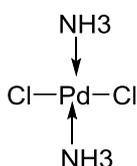


Figure (2) : Ligand monodentates

Les ligands qui contiennent deux atomes ou plus, pouvant chacun donner simultanément deux électrons au même ion métallique, s'appellent *polydentates*. On peut également appelés « *chélates* », puisqu'ils semblent saisir le cation par deux atomes distributeurs ou plus. Ces derniers présentent une stabilité particulière vis-à-vis des complexes à ligands monodentés, (Tableau 1).

a-Ligand bidentate

La plupart des ligands polydentates sont bidentates [6], c'est-à-dire ayant deux points d'attachement possibles à un ion métallique. Les ligands neutres bidentates incluent les diamines : $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, les diarsine : $\text{Ph}_3\text{-AsCH}_2\text{CH}_2\text{As-Ph}_3$, les diphosphines : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ et les diéthers : $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$, qui forment des cycles de cinq atomes avec le métal, (Tableau 1).

b-Ligand tridentate

Deux des ligands *tridentates* les plus importants sont des triamines : La terpyridine (terpy), le diéthylène triamine (dien), (Tableau 1).

La Bis (bis-3-diméthylarsinopropyl) arsine, forme avec le palladium le complexe : $[\text{Pd}(\text{As-As-As})\text{Br}]^+\text{Br}^-$, sa configuration plan carrée, (Figure 3), a été confirmé par analyse structurale par RX [7].

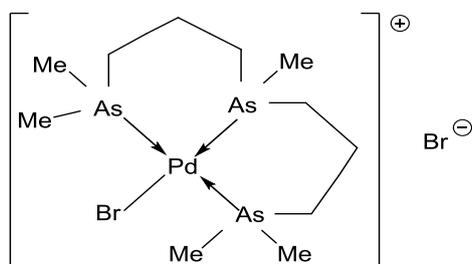


Figure (3) : Configuration plan carré du complexe $[\text{Pd}(\text{As-As-As})\text{Br}]^+\text{Br}^-$

c-Ligand tétradentate

Beaucoup de ligands importants sont des ligands *tétradentates*, comme par exemple : le système bis(diméthylglyoximato) (dmgH). Il se compose de deux unités étroitement couplées de bidentate qui forment un chélate planaire, fermé par deux liaisons faibles d'hydrogène, (Tableau 1).

Tableau (1) : Types de ligands dans la chimie organométallique

Type de ligand	Exemples
<p>Monodentate</p> <p>Arsine, phosphine, stilbine, amine tertiaire</p>	
<p>Bidentate</p> <p>2,2'-bipyridine</p> <p>Ethylènediamine</p> <p>Bis(diphénylphosfono) Propane : dppp</p>	
<p>Tridentate</p> <p>Terpyridine (terpy)</p> <p>Diethylene triamine (dien)</p> <p>Bis(bis-3-diméthylarsinopropyl)arsine</p>	
<p>Tetradentate</p> <p>Bis(diméthylglyoximato) (dmgH)</p>	

1-1-2-3-Réactivités du ligand

Il est plus aisé de classer les composés organométalliques des métaux de transition du bloc *d*, par rapport aux ligands organiques. Les principaux types de ligands sont classés en fonction du nombre d'électrons qu'ils peuvent formellement céder, dans la formation de la liaison métal-ligand, (Tableau 2). Ainsi, les types de ligands peuvent illustrer les structures de leurs complexes et peuvent se transformer d'un type de ligand à un autre.

La plupart des éléments de transition forment des liaisons σ carbone-métal. Les composés contenant ces liaisons ne sont isolables à température ambiante, que si le métal à un environnement électronique déterminé, en particulier : un arrangement à 18 électrons.

Tableau (2) : Caractéristique du ligand

Types de ligands	Haptacité	Charge formelle	é donnés
Ligands anioniques Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻ CN ⁻ OR ⁻ H ⁻ alkyl ⁻		-1	2
Ligands neutres σ-donneurs PR ₃ NR ₃ OR ₂ SR ₂ CO RCN RNC		0	2
Ligands insaturés σ ou π donneurs			
Yle : Aryle, σ -allyle à comparer à Cl [•] , CN [•] et H [•]	η^1	-1	1
Ene : Oléfine (éthylène) à comparer à CO	η^2	0	2
Cations π -allyle	η^2	+1	2
Enyle : π -allyle à comparer à bioxyde d'azote	η^3	0	3
Anions π -allyle	η^4	-1	4
Diène : diène conjugué (cyclobutadiène, butadiène)	η^4	0	4
Diényle : π -cyclopentadiényle	η^5	0	5
Anions diényle, cyclopentadiényle	η^5	-1	6
Triène : Arènes, benzène, cycloheptatriène	η^6	0	6
Triényle : π -cycloheptatriényle	η^7	0	7
Anions triényle, cycloheptatriényle	η^7	-1	8
Tétraène : Cyclooctatétraène	η^8	0	8
Carbène, nitrène, oxo	η^1	0	2

Les réactions d'élimination d'hydrure, aussi bien que les réactions de protonation, s'effectuent par la formation d'un ion β -carbonium intermédiaire qui est stabilisé par la formation d'une liaison métal-éthylène et par oxydation partielle du métal. Il semble que la stabilisation des ions carboniums β par transfert d'une charge sur le métal et par formation d'une liaison π entre le métal et le ligand organique, soit une importante propriété du groupe des métaux de transition complexés.

L'exemple ci-dessous illustre la transformation d'un ligand à un électron formel en ligand à deux électrons, (Figure 4). Quand il existe un atome d'hydrogène en position β dans un groupement alcoyle (éthyle, n-propyle, isopropyle), le traitement par un réactif, comme le cation triphényle-méthyle, susceptible d'arracher un ion hydrure, peut conduire à des cations éthyléniques. Le schéma ci-dessous montre, la formation du cation deutério-2 propénique, (2), à partir du complexe deutério-2 isopropylique, (1).

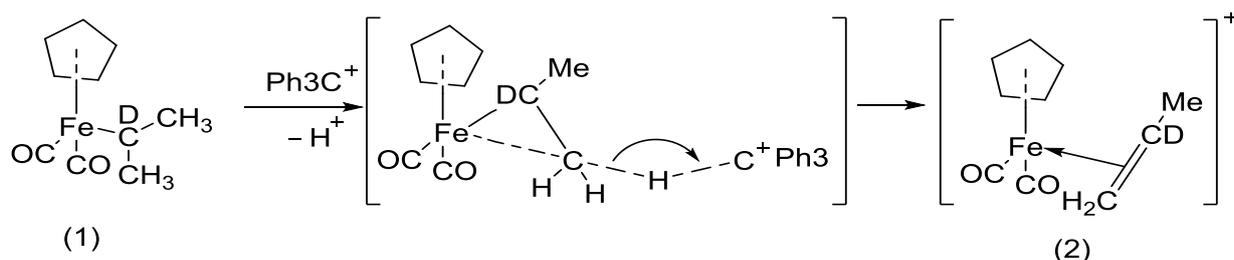


Figure (4) : Réactivité du ligand

I-2- Structure des composés de coordination

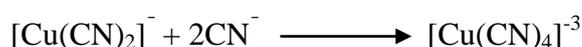
Le nombre de coordination est largement appliqué aux composés de coordination qui sont formés par un métal central (cation ou métal zerovalent) et ses ligands. Le **nombre de coordination** est le nombre de groupes qui entourent le métal. En plus du nombre de ligands entourant un métal, il est important de connaître leur arrangement : **géométrie de coordination**.

Il y a une grande correspondance entre la géométrie et le nombre de coordination. Pour des composés de coordination le nombre d d'électrons peut de manière significative influencer la géométrie.

I-2-1- Nombre de coordination

a-Complexes de coordinence deux et trois

Les complexes à coordination deux sont relativement rares et entièrement réservés aux composés de Cu(I), Ag(I), Au(I) et Hg(II). Les exemples de cette coordinence incluent les ions tels que : $[\text{NH}_3\text{-Ag-NH}_3]^+$, $[\text{NC-Ag-NC}]^-$ et $[\text{Cl-Au-Cl}]^-$, ces complexes sont en général instables lors de l'addition d'autre ligands, comme dans la réaction suivante :



La géométrie de ces complexes est linéaire ou angulaire. La coordination deux peut également être stabilisée pour d'autres métaux au moyen de ligands encombrants tels que l'anion bis(triphenylsilylamido), par exemple dans le composé $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_3)_2]_2$. Ces ligands encombrants empêchent l'approche d'autres ligands vers le centre métallique.

Pour les complexes de coordination trois la géométrie la plus importante est trigonale plan ou trigonale pyramide. Dans les anions HgI_3^- , $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ par exemple, les ions sont disposés aux sommets d'un triangle planaire dont le métal occupe le centre. Par contre l'anion SnCl_3^- peut être considéré comme un dérivé de l'acide de Lewis SnCl_2 et de la base de Lewis Cl^- (ligand), il prend une géométrie pyramidale, (Figure 5).

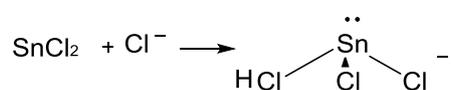


Figure (5) : Géométrie de l'anion SnCl_3^-

Dans les complexes : AlCl_3 [8], FeCl_3 et PtCl_2PR_3 la formule empirique pourrait suggérer la coordination trois, mais ces complexes existent sous forme de complexes dinucléaires, dans lesquels deux ligands sont partagés par deux centres métallique et donne à chaque centre un nombre efficace de coordination quatre, (Figure 6).



Figure (6) : Complexe dinucléaire

b-Complexes de coordinence quatre

Ce nombre de coordination est très fréquent, il donne les géométries de coordination tétraédriques ou plan carrés. Les complexes tétraédriques prédominés par les métaux de transition de la droite du bloc *d* et les autres éléments du groupe principale, elle correspond à l'état d'hybridation sp^3 .

La variété de composés qui adoptent cette géométrie tétraédrique est incluse au : $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, BeF_4^- , BH_4^- , AlCl_4^- , CoBr_4^{2-} , ReO_4^- , BF_4^- et $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Aucune unité asymétrique tétraédrique n'a été connue jusqu'au 1969, quand Brunner a préparé le premier complexe tétraédrique n'a été connue jusqu'au 1969, quand Brunner a préparé le premier complexe $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{CO})(\text{NO})]^+$ présenté dans la figure (7) où le ligand cyclopentadienyl est considéré monodentate [9].

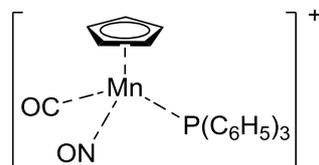


Figure (7) : T-4 $[\text{Mn}(\text{cp})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{CO})(\text{NO})]^+$

Les éléments de configuration d^8 présentent une géométrie plan-carré. Cette géométrie est très rare des unités de coordination des éléments du groupe principal comme par exemple XeF_4 , mais elle est commune pour les éléments de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation dsp^2 , il prédomine les métaux Ni(II) (seulement avec les ligands de champ forts), Pd(II), Pt(II), Co(I), Rh(I), Ir(I), Cu(III), Ag(III) et Au(III). Il se montre également pour les complexes d'ion d^7 dans Co(II) et d^9 dans Cu(II) et Ag(II).

La préférence des ions en métal d^8 pour la géométrie plan carré se produit parce que ceux-ci exigent seulement l'emploi d'une orbitale d en formant quatre liaisons σ métal-ligand. Il est alors possible que les quatre paires d'électrons de l'ion métallique occupent les quatre orbitales restantes d sans être repoussé par les paires d'électrons qui forment les liaisons σ métal-ligand. Par opposition à la géométrie tétraédrique, celle des plans carré peut avoir la configuration *cis* ou *trans*.

c-Complexes de coordinence cinq

Le nombre de coordination cinq est moins commun que quatre ou six, mais il est toujours très important. Deux géométrie idéales de cette coordination sont la bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée.

Ces deux géométries sont énergétiquement similaires. En conséquence, beaucoup de complexes coordonnés de cinq ne prennent pas une structure bien précise, mais une structure intermédiaire entre les deux. Probablement sa formation se fait par des forces intermoléculaires dans le cristal. Dans quelques composées de cette coordination, les ligands échangent rapidement leurs positions entre les sites de chacune des deux structures. Des isomères, où des déplacements pourraient interconvertir les deux structures, (Figure 8).

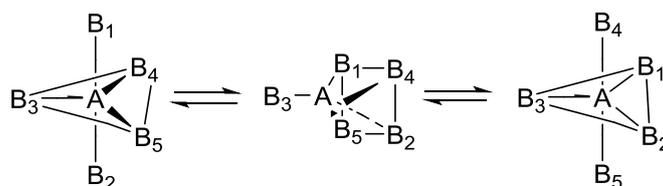


Figure (8) : *Echange des ligands entre les sites des deux structures*

Le meilleur exemple est représenté dans la structure du complexe $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, qui présente les deux géométries de coordination cinq dans un même cristal [10]. C'est le cas également pour l'ion $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ qui forme un sel cristallin.

d-Complexes de coordinence six

Ce nombre de coordination est très important, car presque tous les cations forment des complexes à six coordinats. Ces derniers ont une forme géométrique octaédrique symétrique, dans laquelle chacun des six ligands, et chacune des six liaisons M-L, sont équivalents dans un complexe ML_6 octaédrique régulier.

La symétrie de l'octaèdre ne peut pas être maintenue avec précision, même dans les cas où tous les ligands sont chimiquement identiques. L'octaèdre est souvent tordu, par des effets électroniques inhérents à l'ion métallique ou par des forces dues à l'environnement.

Une compression ou élongation d'un axe L-M-L, relativement aux deux autres axes, s'appelle une **déformation tétragonale** (exemple : *cis fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{NH}_3)]$ [11]) et l'inégalité des trois axes donne une **déformation rhombique** (exemple : *cis, cis, cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_2]^+$) [12]. Si l'octaèdre est comprimé ou étiré sur un axe reliant les centres de deux faces triangulaires opposées, la **déformation** s'appelle **trigonale**.

Il y a quelques cas dans lesquels les six ligands se trouvent aux sommets d'un prisme trigonale, comme dans le complexe $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ [13], par exemple (Figure 9).

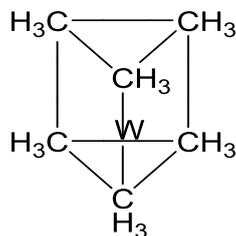


Figure (9) : Géométrie prisme trigonale

e-Complexe de coordinence sept

Trois géométries assez régulières sont adoptées par les complexes de la coordination sept, ces derniers ont une stabilité pratiquement identique pour toutes ces géométries. Les complexes de vanadium illustrent bien cette coordinence. Le complexe $\text{VO}(\text{O}_2\text{CBut})_3$ [14], a la structure d'une bipyramide pentagonale, alors que le complexe $[\text{Ph}_3\text{Sn}]_2 \text{V}(\text{CO})_5^-$ [15] dérive d'un arrangement où le septième ligand occupe une face rectangulaire ce qui donne un prisme trigonale. La troisième géométrie telle que celle du complexe $[\text{V}(\text{CO})_3(\text{Pme}_3)_4]^+$ [16] est un dérivé d'un arrangement hexacoordiné approximativement octaédrique où le septième occupe une face.

f-Complexes de coordinence huit

La coordination huit a également trois géométries importantes. L'antiprisme carré et le dodécaèdre qui découlent de la déformation de la géométrie cubique.

La disposition de huit ligands sous forme d'une boîte pas nécessairement cubique, où quatre ligands d'entre eux tournent de 45° par rapport à l'axe de rotation 4, on obtient un antiprisme carré. Dans le dodécaèdre, les ligands occupent les huit sommets des douze faces. Ces deux géométries sont favorisées car une configuration cubique impliquerait des interactions stériques importantes.

La configuration des ions $\text{M}(\text{CN})_8^{-n}$ ($\text{M}=\text{Mo}$ ou W ; $n=3$ ou 4), donne un bon exemple de ce nombre de géométrie. Les complexes suivant présentent la géométrie dodécaèdre $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_3\text{Mo}(\text{CN})_8$ [17] et $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2]_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ [18]. L'antiprisme carré est adopté par : $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [19] et $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 4\text{HCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [20].

La troisième géométrie est la bipyramide hexagonale on la trouve par exemple dans l'ion : UO_2^{+2} [21].

g-Complexes de coordination plus élevé [22, 23]

Les nombres de coordination 4 et 6 sont les plus courants pour les métaux de transition. Les nombres supérieurs à 6 sont relativement rares et moins applicables.

L'arrangement le plus favorable de neuf atomes autour d'un métal central est sous forme d'un prisme trigonale, tel que dans l'anion $[\text{ReH}_9]^{-2}$. Cet arrangement est observé dans beaucoup de composés de lanthanide, le complexe $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ (M= Sm, Pr, Yb, Y, Ho) adopte cette géométrie. Un autre mode possible de la coordination neuf est l'antiprisme carré qui a été observé dans le complexe $[\text{Th}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$.

Trois structures symétriques de coordination dix avec une énergie presque égale sont l'antiprisme carré tel le complexe $\text{K}_4[\text{Th}(\text{O}_2\text{CCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le prisme trigonal et le tétradecahédron. Ces géométries sont plus stables que l'antiprisme pentagonal, le prisme pentagonal et le prisme carré.

La coordination onze est très rare, par contre la coordination douze existe et sa géométrie se présente sous forme de l'icosahédron et le cubooctahédron. L'ion $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{-3}$ possède la géométrie d'un icosaèdre tordue. Un nombre plus élevé de coordination, jusqu'à 16, sont connus, en particulier parmi les composés organométalliques et les borohydrides.

I-2-2- Stabilité des complexes métalliques (Règle de 18 électrons)

Les complexes de métaux de transition contenant des ligands organiques et qui peuvent être isolés à température ambiante, possèdent généralement 18 électrons dans la couche de valence du métal [24]. La méthode de comptage d'électrons dans ces complexes en métal de transition est un outil utile pour comprendre leur stabilité et structure, bien qu'elle ne s'applique pas à tous les complexes de métaux de transition. La règle des 18 électrons est prolongation de l'idée de la règle d'octet, qui s'applique aux atomes du groupe principal (ayant seulement les orbitales *s* et *p*). Un concept semblable peut être appliqué aux complexes ayant des éléments *d*. Le composé est considéré stable quand le nombre d'électrons autour du métal devient le même que celui du gaz noble de la même rangée.

Cette méthode de comptage s'avère être simple et facile, on obtient le total de 18 électrons en additionnant les électrons de valence du métal non complexé à ceux qui sont donnés par les ligands coordonnés, selon la formule suivante :

$$N=m+x+2\ell$$

N =nombre d'électrons de la couche de valence du complexe

m =nombre d'électrons du métal à l'état d'oxydation zéro (0)

x =nombre de ligands de type X (donneur d'un électron au métal)

ℓ =nombre de ligands de type L (donneur de deux électrons au métal)

L'exigence des 18 électrons vient de la nécessité de remplir une orbitale s , trois orbitales p et cinq orbitales d , avec deux électrons dans chaque orbitale. Ainsi on s'attend à ce que des métaux dans la même triade aient le même nombre d'électrons d , des caractéristiques structurales et chimiques semblables. Les complexes insaturés sont souvent les intermédiaires réactifs dans diverses réactions. Dans les composés qui présentent des liaisons métal-métal comme par exemple : $(CO)_5 Mn-Mn (CO)_5$, on considère que chaque métal se comporte vis-à-vis de l'autre, comme un ligand X.

Dans certaines molécules, la connaissance de la formule moléculaire est insuffisante pour vérifier la règle des 18 électrons, il est nécessaire d'avoir des informations complémentaires, relatives à la structure par exemple.

A première vue, le composé $\pi-C_5H_5Re(CO)_2 C_5H_6$ semble désobéir à la règle des 18 électrons [$Re=7$, $\pi-C_5H_5=5$, $(CO)_2=4$, C_5H_6 (comme diène)=4] et possède un total de 20 électrons. On sait toutefois que ce composé est facilement réduit par une molécule d'hydrogène, pour donner le composé cyclopentadiénique (2), (Figure 10). Ceci permet de penser que, seule une des doubles liaisons du ligand cyclopentadiène est liée au rhénium et que le composé à la structure (1), il possède donc 18 électrons.

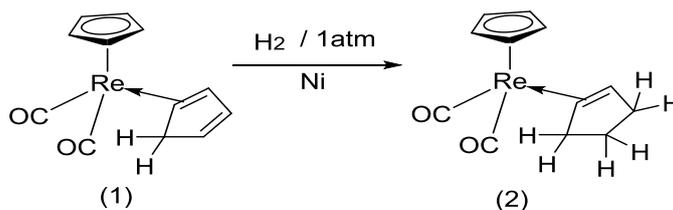


Figure (10) : Règle des 18 électrons

On peut quelque fois prévoir la structure d'un complexe à partir de la règle des 18 électrons. Par exemple, l'atome de cobalt dans $C_7H_7Co(CO)_3$ semble posséder une configuration à 22 électrons ($Co=9$, $C_7H_7=7$, $(CO)_3=6$). On suppose alors que le cycle C_7H_7 n'apporte au Co que 3 électrons au lieu de 7, ce qui revient à dire que le composé n'est pas le complexe π -cycloheptatriényle, (3), mais un complexe π -ényle, (4), (Figure 11).

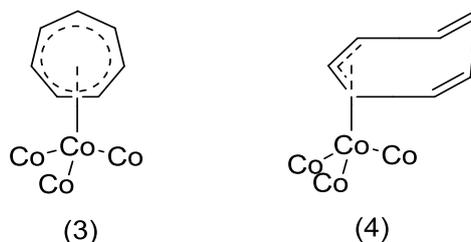


Figure (11) : Structure du composé $C_7H_7Co(CO)_3$

C'est par la chimie inorganique, qu'on a montré qu'il y a des exceptions à la règle des 18 électrons [25]. En effet on retrouve la configuration électronique d^8 dans le cas de complexes thermiquement stables contenant des liaisons C-M. Une importante classe de complexes stables à 16 électrons est ainsi formée par des ions métalliques d^8 : [Rh(II), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Au(III)], les ligands de ces complexes sont répartis aux sommets d'un carré dont l'atome métallique occupe le centre. Un exemple important d'un complexe de Pd(II) à 16 électrons, avec deux atomes de chlore et deux groupements acétonitriles (MeCN), est le complexe $(MeCN)_2 PdCl_2$, alors que ce produit est habituellement saturé, il est incapable d'accepter un autre ligand sans en perdre d'abord un. La configuration stable à 16 électrons résulte de la présence d'un orbital vide de haute énergie due à la géométrie « plan carré » adoptée par le complexe. L'avantage de cet orbital vide, est de fournir un site pour d'autres ligands dans les réactions catalytiques.

I-3- Intérêts des complexes de sulfanilamide

Le groupe sulfonamide $-SO_2NH-$ se trouve dans de nombreux composés biologiquement actifs, qui comprennent des médicaments antimicrobiens, des salurétiques, des inhibiteurs d'anhydrase carbonique, des sulfamides libérant de l'insuline, des agents antithyroïdiens et un certain nombre d'autres activités biologiques [26]. De nombreux sulfonamides de formule générale $R-SO_2NH_2$ constituent une classe importante d'inhibiteurs de l'enzyme de zinc anhydrase carbonique [27] (CA) en raison de leur utilisation dans la thérapie antiglaucoma [28-31]. Ils se lient en tant qu'anions de l'ion Zn^{2+} dans le site actif enzymatique [32-34]. Le cation zinc actif est situé au fond d'une cavité conique profonde, où il est coordonné par trois ligands histidine et un ion hydroxyde à géométrie tétraédrique [35]. Lorsqu'il est lié, l'azote sulfonamide ionisé déplace un hydroxyde lié au zinc du site actif pour former un complexe inhibiteur-enzyme stable. [36].

Les structures de l'HCA II et de nombreux complexes enzymatiques-inhibiteurs ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristal [37] et explorés dans la conception et la modélisation des médicaments [38]. Diverses interactions entre le substrat et l'anhydrase carbonique ont été modélisées à l'aide de la chimie théorique [39]. Malheureusement, on ne sait pas grande chose sur la structure moléculaire, l'ionisation et la complexation avec des ions métalliques de sulfonamides utiles pour la médecine.

I-4- Méthodes de caractérisation physicochimique des complexes de sulfanilamides

Dans l'étude et la caractérisation de nouvelles molécules on utilise plusieurs techniques de plus en plus performantes. La spectroscopie de Fluorescence X, la diffraction des rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à champs magnétiques élevés ainsi que les sources de rayonnement (neutrons, synchrotrons) sont très utilisées. Dans cette partie on va décrire les différentes techniques utilisées dans la caractérisation de nos produits. La diffraction des rayons X et la spectroscopie sont les outils les plus appropriés pour l'étude structurale de ce type de molécules. Les méthodes d'analyse utilisées dans cette thèse sont : la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et l'analyse thermogravimétrique.

1-4-1-Analyse par spectroscopie infra rouge

Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés en collaboration avec l'équipe « Science des Matériaux » de l'Université de Valencia (ICMUV), Espagne, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer FT/IR du spectre BX enregistrés en transmittance dans la zone de fréquence 3900 à 400 cm^{-1} en utilisant une technique de pastille de KBr avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

1-4-2-Etude par diffraction des RX sur monocristal

1-4-2-1-Introduction

On envisage une étude par diffraction des rayons X sur monocristal si les cristaux sont de bonne qualité. On doit isoler un monocristal de taille convenable et ne présentant pas de macles. Après détermination de la maille cristalline, on vérifie si cette dernière est originale, ensuite on passe à l'enregistrement des données qui serviront à la résolution structurale.

a-Préparation des échantillons

Une fois la synthèse est effectuée, les échantillons obtenus après recristallisation doivent être observée grâce à une loupe binoculaire grossissant jusqu'à 40 fois. Cependant on choisi un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Si on pense avoir deux cristaux accolés, on peut tenter de les séparer. Cette étape nous permet de découvrir la présence éventuelle de cristaux dans la préparation et les séparer de la poudre s'il y a un mélange, ensuite de déterminer leur aspect : couleur, opacité, morphologie et taille approximative.

Le cristal choisi doit être collé sur une tige de verre ($\varnothing = 0,01 \text{ mm}$), qui absorbe beaucoup moins le rayonnement X.

b-Identification et analyse des résultats

On obtient des renseignements sur la qualité effective du cristal par un premier examen des huit images établies lors de l'étude préliminaire. La situation idéale serait l'obtention d'un monocristal sphérique qui fera disparaître les effets de l'absorption. Les taches en forme de croissants ou la présence d'anneaux indiquent un objet mal cristallisé ou d'une grande mosaïcité. Des taches supplémentaires peuvent indiquer la présence d'une inclusion ou de plusieurs objets accolés signe que le cristal est maclé. A partir de ces images les positions des tâches de diffraction sont déterminées et une maille est proposée.

Ces informations obtenues nous permettent de comparer la maille réduite du cristal aux mailles déjà répertoriées dans la base de données ICSD [40]. Dans le cas où la maille élémentaire obtenue est originale, on passe à l'enregistrement des données.

I-4-2-2- Enregistrement des données

Il est recommandé de faire en sorte que le cristal choisi soit de qualité appréciable et de taille convenable de sorte qu'on aura suffisamment de réflexions en fonction du composé étudié. Le cristal une fois centré sur le diffractomètre, on passe à la recherche d'un certain nombre de réflexions. Ces taches sont indexées afin de déterminer la matrice d'orientation et accéder aux paramètres de maille et au système cristallin. On arrive à déterminer la morphologie du cristal et à indexer ses faces à l'aide du diffractomètre automatique qui est équipé d'une caméra de contrôle.

a-Enregistrement

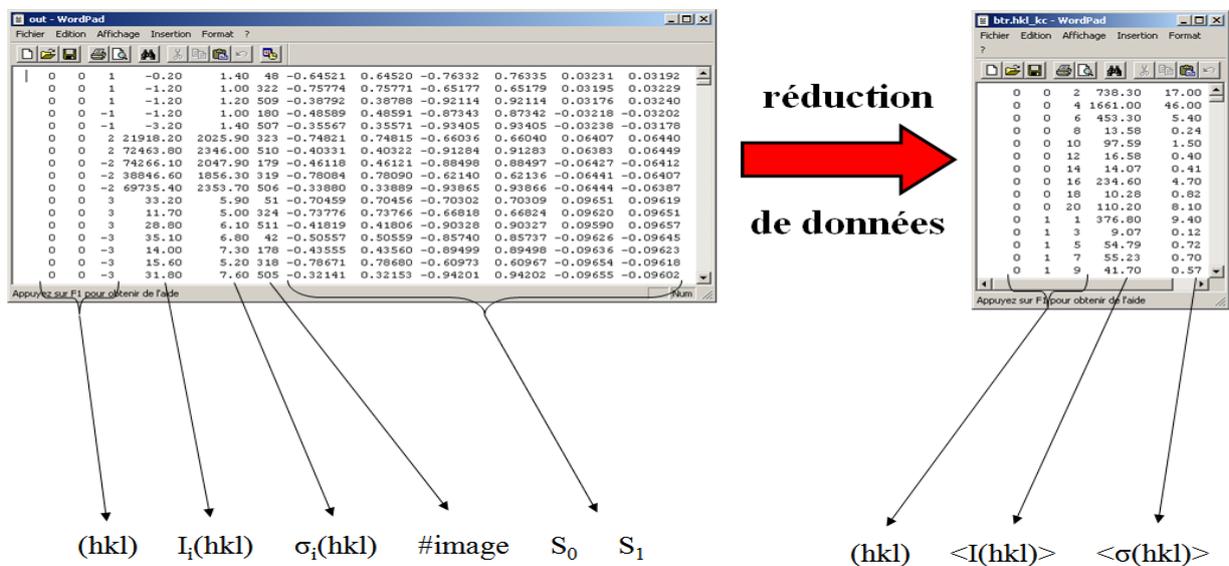
Quelques enregistrements ont été effectués en début de thèse sur un diffractomètre automatique Agilent Xcalibur (Eos, Gemini ultra) au laboratoire de chimie de coordination (LCC) de Toulouse et nous ont permis de déterminer la structure du composé (1). Toutes les autres structures de cette thèse ont été résolues à partir d'enregistrements effectués sur un diffractomètre Bruker APEXII de l'unité de recherche CHEMS.

Dans tous les enregistrements effectués nous avons utilisé la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$).

Les réflexions ont été mesurées jusqu'à un angle maximal de $\theta \approx 45^\circ$ en fonction de la qualité et de la nature du cristal. Les images contenant les réflexions sont obtenues en faisant des balayages en φ et ω . Pour obtenir une image, le diffractomètre amène le cristal en position de diffraction puis effectue une rotation autour de φ ou ω . Chaque image est mesurée le plus longtemps possible pour atteindre une précision optimale de la mesure des intensités mais sans dépasser la saturation du détecteur. Dans beaucoup de cas, on a une différence marquée entre quelques réflexions très intenses (à bas θ) et des réflexions faibles (à haut θ). Pour avoir une bonne mesure de l'intensité de ces taches faibles, on dépasse en général le temps de saturation calculé pour les taches les plus intenses. On effectue alors des balayages supplémentaires avec un temps de pose plus court pour avoir également une bonne mesure des taches intenses à bas θ .

b-Traitement des intensités

A partir des enregistrements, on obtient l'ensemble le plus complet possible d'intensités $I(hkl)$ qui vont nous donner les valeurs des modules des facteurs de structure $|F(hkl)|$ correspondants. Après intégration des pics de diffraction, les intensités collectées sont réduites et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Ces corrections sont réalisées automatiquement et ne demande pas d'intervention de l'opérateur. On obtient un jeu de données contenant les indices, le facteur de structure et l'écart type (σ) pour chaque réflexion.



S_0 et S_1 : Directions des vecteurs incidents et diffractés par rapport au réseau réciproque

Figure (17) : Réduction de données

On détermine une maille plus précise en affinant la maille trouvée lors de l'étude préliminaire avec toutes les réflexions mesurées pendant l'enregistrement. Pour chaque réflexion hkl mesurée est associée une intensité, l'erreur qui lui est associée et les statistiques du jeu de données. Il donne en particulier des valeurs (R_{sym} et R_{mes}) qui permettent de s'assurer que les réflexions équivalentes ont bien des intensités comparables et de confirmer le choix de groupe de Laue. R_{mes} toujours supérieur à R_{sym} , est plus fiable car il prend en compte le nombre de fois ou chaque réflexion a été mesurée (redondance). En principe, ces valeurs doivent être autour de 5%, ou en tout cas inférieures à 10%.

Des clichés de précession sont également reconstitués à partir des images enregistrées. Un des autres grands avantages des détecteurs bidimensionnels est en effet de prendre en compte des réflexions qui n'appartiennent pas au réseau de la maille déterminée lors de l'étude préliminaire. Même si l'intégration ne se fait qu'aux endroits définis par cette maille, des phénomènes de sur-structures, macles, traînées diffuses, réflexions satellites sont visibles. Les clichés de précession doivent donc être examinés avec attention, et une nouvelle intégration des données effectuée si besoin avec une ou plusieurs nouvelles mailles pour rendre compte et expliquer la structure réelle du cristal étudié.

I-4-2-3- Résolution structurale

a-Détermination du groupe d'espace

La détermination du groupe d'espace est le point critique de la résolution structurale. Elle se fait parallèlement à celle du groupe ponctuel, pour les groupes de symétrie plus haute que la symétrie orthorhombique. Pour cela, on étudie les clichés de précession reconstitués et on détermine les conditions d'extinctions systématiques. La localisation de quelques atomes permettra un premier calcul des phases et l'accès à une carte de densité électronique plus précise à partir de laquelle on pourra positionner d'autres atomes et donc calculer de meilleures phases et ainsi de suite. On localise quelques atomes pour commencer le processus. On a deux importantes méthodes de détermination structurale, '**Patterson**' et '**méthodes directes**' différent par le fait que la première va donner quelques informations sur les positions atomiques, alors que la seconde fournira des informations sur les phases et permettra de calculer une série de Fourier.

En effet, les pics de Patterson se concentrent dans l'espace réciproque autour d'axes et de plans caractéristiques du groupe d'espace. Si plusieurs groupes sont encore possibles à l'issue de cet examen, il faut essayer de résoudre la structure dans les différents systèmes.

b-Résolution structurale

b-1- Patterson

Le traitement des intensités enregistrées permet, à travers diverses opérations détaillées ci-dessous, d'accéder à la répartition de la densité électronique $\rho(x,y,z)$ dans la maille, c'est-à-dire aux positions atomiques (x_j,y_j,z_j) .

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \times e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad \text{où } V \text{ est le volume de la maille.}$$

L'intensité de diffraction I_{hkl} d'une réflexion d'indice hkl peut s'exprimer selon :

$$I_{\text{exp}} = F_{hkl} \times F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2, \text{ si la structure est centrosymétrique.}$$

F_{hkl} est le facteur de structure. C'est un nombre complexe qui correspond à l'amplitude de l'onde diffractée à un nœud hkl du réseau réciproque : $F_{hkl} = |F_{hkl}| \times e^{i\alpha}$

Les mesures de I_{hkl} , données par le diffractomètre, permettent donc de connaître le module du facteur de structure $|F_{hkl}|$, mais le terme de phase $e^{i\alpha}$ reste inconnu, car il dépend des coordonnées des positions atomiques (x_j,y_j,z_j) .

Dans un premier temps, on détermine les coordonnées des atomes les plus lourds de la maille à l'aide de la fonction de Patterson :

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \times e^{-2i\pi(hu+kv+lw)} \quad \text{où } V \text{ est le volume de la maille}$$

Cette fonction passe par un maximum chaque fois que (u,v,w) correspond à un vecteur interatomique. A partir du groupe d'espace et des tables internationales de cristallographie [43], on détermine les pics de Harker. Ils correspondent aux vecteurs entre deux atomes en positions équivalentes, c'est à dire reliés par un élément de symétrie du groupe d'espace. La hauteur d'un pic est proportionnelle au nombre d'électrons de la paire d'atomes. On accède aux positions des atomes lourds (x_j,y_j,z_j) en déconvoluant les premiers pics de la fonction de Patterson. Ces coordonnées (x_j,y_j,z_j) sont alors utilisées pour calculer les valeurs des facteurs de structure :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \times e^{2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad \text{avec } f_j = (f_{0,j} + \Delta f_j + i\Delta f_j'') \times \exp\left[-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$$

où $f_{0,j}$ est le facteur de diffusion de l'atome j . $\Delta f'_j$ et $\Delta f''_j$ sont des termes correctifs correspondant à la diffusion anormale et B_j est le paramètre de déplacement atomique (ADP en anglais) en Å^2 . Il peut être isotrope (ADP du 1^{er} ordre) si l'agitation de l'atome est sphérique (typiquement pour les atomes d'hydrogène), anisotrope (ADP 2^{ème} ordre) si l'agitation est elliptique. On peut rendre compte de formes de la densité électronique plus complexe en y ajoutant des composantes anharmoniques (ADP du 3^{ème} ordre ou supérieur). En général, on exprime les ADP sous la forme d'une agitation isotrope équivalente.

La valeur de $f_{0,j}$ dépend de la nature de l'atome considéré et du $\sin\theta/\lambda$ associé à la réflexion d'indice hkl [41]. Plus l'atome est lourd, plus son $f_{0,j}$ est grand. L'atome lourd va donc « imposer sa phase », ce qui permet d'amorcer le calcul de la densité électronique. Les positions des autres atomes de la maille sont ensuite déterminées à l'aide du calcul de séries de Fourier observées et différences successives.

b-2- Les méthodes directes

On utilise deux programmes SHELX et le Sir qui existent sous différentes versions.

- Programmes SHELX :

On a utilisé la plus récente version de SHELXS-97 pour résoudre nos structures, il fournit les mêmes informations que l'ancienne version SHELX-86 à savoir un jeu de pics qu'il faut interpréter en fonction de la nature chimique du composé. Elles permettent la résolution par l'une des méthodes Patterson ou méthodes direct. Le dernier programme de George Sheldrick est SHELXD qui est plus orienté vers les grosses molécules et les petites protéines.

- Programmes Sir :

On utilise pour la résolution des petites molécules le Sir 92 et le Sir 97, La différence avec les programmes SHELXS est que les programmes tentent une interprétation du motif et vont donc affecter des atomes aux pics. Les programmes Sir92 et Sir97 sont sensibles au contenu de la maille et peuvent ne pas trouver la structure si le contenu est loin de la vérité (présence d'un atome lourd non prévu, solvant tels que CH_2Cl_2 , CHCl_3 ,...). Le programme Sir2004 est une version plus récente, orienté vers les grosses molécules et les petites protéines.

L'ensemble de ces programmes abouti à un fichier résultat (**x.res**) qui peut être éditée et transformée en un fichier d'instruction (**x.ins**).

c-Affinement

L'étape précédente permet de placer approximativement les atomes dans la maille, mais il faut affiner leurs positions. On cherche à minimiser la quantité : $\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{hkl}} \mathbf{w} (|\mathbf{F}_c| - |\mathbf{F}_o|)^2$ par moindres carrés ce qui revient à comparer les facteurs de structures observés F_o et calculés F_c .

$\mathbf{w} = \frac{1}{\sigma(F_o)^2 + 1 \cdot 10^{-4} F_o^2}$ est le schéma de pondération. Il tient compte de l'importance de l'erreur σ associée à chaque F_o . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord.

Les facteurs d'accord ou de reliabilité doivent donc être les plus petits possibles. Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

- Le facteur pondéré basé sur les F^2 : wR (ou $wR2$ dans SHELXL), qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 :

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

- Le facteur non pondéré, est basé sur les F : R (ou $R1$ dans SHELXL).

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

- Le dernier facteur est l'estimé de la variance plus connu sous le nom de «goodness of fit», **Goof**, il est symbolisé par **S**.

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

N_R est le nombre de réflexions indépendantes et N_P le nombre de paramètres affinés (nombre de variable). Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de **S** doit être voisine de **1**.

d-Corrections d'absorption et d'extinction secondaire

Les corrections de l'absorption et de l'extinction secondaire [42] sont également effectuées si nécessaire en fin d'affinement. La correction d'absorption est rendue nécessaire car l'intensité de chaque réflexion est atténuée suivant l'équation $I = I_0 \cdot e^{-\mu \ell}$ où ℓ représente le chemin en mm parcouru par les RX à travers le cristal et μ le coefficient d'absorption en mm^{-1} qui dépend de la composition atomique du cristal.

Plus μ est élevée, plus le cristal va absorber le rayonnement incident. Si on considère x comme la taille moyenne du cristal en mm, une correction d'absorption à partir du faciès (*i.e.* en calculant exactement le chemin parcouru par les RX dans le cristal pour chaque réflexion) est nécessaire si $\mu \cdot x > 3$ et souhaitable si $1 < \mu \cdot x < 3$. Aucune correction n'est requise si $\mu \cdot x < 0,1$.

e-Détermination de la position des atomes d'hydrogène

Il est possible de localiser les atomes d'hydrogène parmi les premiers résidus d'une carte Fourier différence en fin d'affinement, et ainsi de vérifier et préciser les calculs de valence. Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ (généralement pour $\sin \theta/\lambda < 0,5$) qui contiennent l'information des atomes d'hydrogène. Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte, donc les atomes d'hydrogène bien localisés (typiquement pour $U_{\text{iso}} < 0,04 \text{ \AA}^2$).

Il faut cependant confirmer la position trouvée pour l'hydrogène en observant son environnement. On observe généralement des distances O-H autour de 0,82 Å. L'angle H-O...H varie entre 180° pour les liaisons hydrogène les plus fortes (liaisons symétriques où l'hydrogène se situe à égale distance des deux atomes, soit 1,2 Å) et 120° pour les liaisons les plus faibles. Dans ce cas, la déviation par rapport à 180° reflète la déviation imposée par le doublet de l'atome d'oxygène accepteur [43]. On procède à l'affinement des paramètres des atomes d'hydrogène avec leurs considérations géométriques. La valeur du paramètre de déplacement atomique isotrope peut également être affinée soit librement, soit en contraignant tout ou une partie des atomes d'hydrogène à adopter une valeur identique ou encore en le fixant à une valeur correspondant à environ 1,3 fois le paramètre de déplacement atomique isotrope équivalent de l'atome d'oxygène auquel il est lié [44].

f-Vérification de la résolution structurale

Le modèle obtenu avec les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la molécule nous permet de générer et de finaliser l'étude. On considère que la résolution structurale est achevée si les facteurs d'accords R et R_w , calculés avec les valeurs de F pour lesquels $I \geq 3 \sigma(I)$, sont inférieurs à 5%. Il faut aussi s'assurer de la bonne convergence de l'affinement, la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type doit être le plus petit possible (mean shift/esd). Il faut également que les résidus électroniques soient situés autour des atomes de

l'élément le plus lourd de la structure et soient d'une intensité inférieure à 10% de la masse atomique de cet élément. Le Goof doit être voisin de 1.

Il convient ensuite de vérifier la cohérence chimique de la structure proposée, notamment en termes d'électro-neutralité (en s'appuyant sur les calculs de valence) et de distances interatomiques.

Enfin, un soin particulier doit être accordé à l'observation des paramètres de déplacement atomique. En effet, une valeur d'agitation isotrope équivalente négative (ou avec des valeurs d'agitation anisotrope physiquement impossibles) ou au contraire trop élevée, peuvent indiquer des erreurs dans le modèle structural ou un cristal de qualité insuffisante : mauvaise attribution d'atome, mauvaise maille, mauvais groupe d'espace, déplacement d'origine, phénomène de désordre [44].

I-4-3- Analyse thermogravimétrique TG

Les analyses thermiques permettent de caractériser les décompositions des phases étudiées en fonction de la température. Une ATG mesure les variations de masse et permet en général de s'assurer du nombre de molécules d'eau ou de groupements hydroxyles présents dans une structure. Les ATG ont été faites avec l'appareil TGA « Setaram Setsys 16/18 » du laboratoire des « Science des Matériaux » de l'Université de Valencia (ICMUV), Espagne. La TG fournit une indication précise concernant la perte de masse globale, mais ne fournit aucune indication sur la nature des gaz émis. La spectrométrie de masse complète la TG en mesurant la masse molaire des molécules de gaz émises. La connaissance des masses molaires des gaz dégagés, alliée à la connaissance chimique de l'échantillon, permet de déterminer presque systématiquement la nature exacte de ces gaz.

I-5- Références

- [1] A.A Grinberg *An introduction to the chemistry of complex compounds pergamon press Oxford (1962)*.
- [2] G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleveerty. *Comprehensive coordination chemistry*.
- [3] A.Z.Werner, *Anorg. Chem.*, 3 (1893) 267-330.
- [4] D. Astruc, *Chimie Organometallique*, Ed. EDP Sciences. (2000).
- [5] P. Chaquin, *Manuel de chimie théorique.*, (2000) p94.
- [6] F. Albert cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry.*, 6 (1930) 170.
- [7] C. M. Harris, S. E. Livingstone, *Rev.Pure Appl. Chem.*, 12 (1962) 16.
- [8]U. Muller, *Inorganic Structural Chemistry, Inorganic Chemistry, A Textbook Series*, Wiley, Chichester., (1994).
- [9] H. Brunner, *Transition Metal Chemistry and Optical Activity-Werner-Type Complexes, Organometallic Compounds*, R. Janoschek(Ed.), Springer, Berlin., (1991) pp. 166-179.
- [10] K. N. Raymond, P. W. R. Corfield and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 7 (1968)1362-1372.
- [11] G. Mestroni, E. Alessio, G. Zassinovich, and L. G. Marzilli, *Comments Inorg. Chem.*, 12 (1991) 67-91.
- [12] H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit.*, 11 (1977) 157-164.
- [13] (a) A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, and H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 4547-4549.
- (b) R. A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2204.
- [14] D. Rehder, W. Pribsch and M. von Oeynhausien, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1221.
- [15] J. E. Ellis, T. G. Hayes and R. E. Stevens, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 191.
- [16]J. P. Charland, E. J. Gabe, J. E. McCall, J. R. Morton and K. F. Preston, *Acta Crystallogr. Sect.*, C43 (1987) 48.
- [17] B. J. Corden, J. A. Cunningham and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 356.
- [18] S.S. Basson, J. G. Leipoldt and A. J. van Wyk, *Acta Crystallogr.*, Sect. B 36 (1980) 2025.
- [19] S. S. Basson, L. D. C. Bok and J. G. Leipoldt, *Acta Crystallogr.*, Sect. B26 (1970) 1209.
- [20] L. D. C. Bok, J. F. Leipoldt and S. S. Basson, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 392 (1972) 303.

- [21] T. S. Franczyk, K. R. Czerwinski and K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8138-8146.
- [22] M. C. Favas and D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 28 (1981) 309.
- [23] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1982), D. L. Kepert in G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty (eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry.*, Pergamon Press, Oxford., Vol. 1 (1987) p. 31.
- [24] P. R. Mitchell et R. V. PParisch, *J. Chem. Ed.*, 46 (1969) 811.
- [25] C. A. Tolman, *Chemical Society Reviews*, (1972) p. 337.
- [26] Anand, N. Sulfonamides and Sulfones. In *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery, Vol. 2, Therapeutic Agents*, 5th ed.; Wolff, M. E., Ed.; J. Wiley & Sons: New York, (1996) pp 527-544.
- [27] Chegwiddden, W. R., Carter, N. D., Edwards, Y. H., Eds.; *The Carbonic Anhydrases New Horizons*, Birkhauser Verlag: Basel, (2000).
- [28] Sugrue, M. F. *Pharmacol. Ther.* 43 (1989) 91.
- [29] Sugrue, M. F. *J. Med. Chem.* 40 (1997) 2793.
- [30] Maren, T. H. Carbonic anhydrase inhibition in ophthalmology: Aqueous humour secretion and development of sulphonamide inhibitors. In *The Carbonic Anhydrases New Horizons*; Chegwiddden, W. R., Carter, N. D., Edwards, Y. H., Eds.; Birkhauser Verlag: Basel, (2000) pp 425-436.
- [31] Supuran, C. T.; Scozzafava, A. *Curr. Med. Chem., Immunol., Endocr. Metab. Agents*; 1 (2001) 61.
- [32] Christianson, D. W. *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 331.
- [33] Kimura, E.; Koike, T. Intrinsic properties of zinc(II) ion pertinent to zinc enzymes. *Prog. Inorg. Chem.* 44 (1997) 229.
- [34] Kimura, E. *Acc. Chem. Res.* 34 (2001)171.
- [35] Håkansson, K.; Carlsson, M.; Svensson, L. A.; Liljas, A. *J. Mol. Biol.* 227 (1992)1192.
- [36] Borjack-Sjodin, P. A.; Zeitlin, S.; Chen, H.-H.; Crenshaw, L.; Gross, S. *Protein Sci.* 7 (1998) 2483.
- [37] Kim, Ch.-Y.; Chang, J. S.; Doyon, J. B.; Baird, T. T., Jr.; Fierke, C. A.; Jain, A.; Christianson, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12125.
- [38] Chazalatte, C.; Riviere-Baudet, M.; Scozzafava, A.; Abbate, F.; Maarouf, Z. B.; Supuran, C. T. *J. Enzyme Inhib.* 16 (2001) 125.
- [39] Tu, Ch.; Tripp, B. C.; Ferry, J. G.; Silverman, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5861.

[40] ISCD Database (2006) -01.

[41]The International Union of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, *International Tables for Crystallography*, Vol. A (1992).

[42] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst.* A30 (1974) 129-147.

[43] I. D. Brown, *Acta Cryst.* A32 (1976) 24-31.

[44]W. Massa, *Crystal Structure Determination*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2004).

Chapitre II

Synthèse de nouveaux composés organiques de Sulfoxyde :

1-Chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène,

2-(2-Nitrophénylsulfinyl)acétonitrile

et acide 2-nitrophényl sulfonyl acétique

II-1- Introduction

Les deux dernières décennies ont vu une explosion de l'intérêt pour la synthèse et l'utilité des molécules contenant un centre de soufre stéréogénique [1]. Une sous-classe importante de cette catégorie est les sulfoxydes. Bien que ce motif structural est typiquement représenté dans les structures de Lewis comme analogue à un fragment carbonyle, l'atome de soufre du sulfoxyde est en fait un centre stéréogène lorsque $R_1 \neq R_2$ (Sch. 1). Un centre stéréogène est un atome ou groupe d'atomes dont la permutation de deux substituant liés à celui-ci, génère deux stéréoisomères (énantiomères ou diastéréomères).



Schéma 1 : Centre stéréogène

La liaison entre le soufre et l'oxygène diffère de la double liaison traditionnelle, par exemple celle entre le carbone et l'oxygène dans une cétone. Les électrons de la liaison π sont fortement délocalisés vers l'oxygène et il en résulte un important moment dipolaire avec la charge négative centrée sur l'oxygène. La liaison est semblable à celle d'un oxyde de phosphine, $R_3P=O$. Une paire libre d'électrons est présentée sur l'atome de soufre du sulfoxyde, donnant à ce dernier une géométrie tétraédrique, similaire à celle d'un carbone sp^3 . Lorsque les résidus organiques R et R' sont différents, l'atome de soufre est un centre chiral. L'énergie requise pour inverser ce centre de chiralité est suffisamment élevée pour que les sulfoxydes ne racémisent pas à température ambiante.

Les sulfoxydes trouvées dans une variété de produits naturels ont également été utilisés comme auxiliaires chiraux dans une gamme de réaction [2], et plus récemment, en tant que ligands chiraux. Le soufre est bien adapté au rôle d'agent de transfert de chiralité pour plusieurs raisons. Les faces d'un sulfoxyde sont très distinguées en raison de la grande différence stérique entre les substituants, qui s'étendent à partir d'un doublet libre d'électrons à de grands groupes d'alkyle tels que *tert*-butyle. Le soufre et l'oxygène possèdent des paires d'électrons libres disponibles pour se coordonner à la fonctionnalité acide de Lewis, souvent la promotion des états de transition hautement ordonnées. Enfin, le soufre peut facilement former des liaisons covalentes, incluant des hétéroatomes, et peuvent être clivés dans des conditions relativement douces.

Ces propriétés ont inspiré une étude considérable dans les applications synthétiques des sulfoxydes [3-5]. Étant donné la prévalence de sulfoxydes dans les molécules organiques complexes y compris de nombreuses cibles de médicaments et intérêt pharmaceutique [6-7], le développement des oxydations asymétriques de sulfures a suscité un intérêt considérable [8-9].

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à synthétiser de nouveaux composés organique de la gamme de sulfoxydes. Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal de trois dérivés de la nitro benzène sulfinyl : le 1-Chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène, le 2-(2 Nitrophénylsulfinyl)acétonitrile et l'acide nitrophénylsulfinyl.

II-2- Synthèses

II-2-1- Synthèse de 1-Chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène

Le composé 1-Chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène (**1**) a été synthétisé comme suit et comme rapporté dans [10]: un mélange équimoléculaire de l'ortho chloronitrobenzène additionnée à l'acide thioacétique qui ont été dissous dans un mélange eau/éthanol (25 ml d'eau + 50 ml d'éthanol). La solution résultante est homogénéisée par agitation continue puis portée à reflux pendant 03 heures. Après refroidissement, la solution s'évapore à température ambiante jusqu'à siccité. Le produit obtenu mis dans l'acide acétique glacial avec de la peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) puis chauffé à 70 °C avec l'ajout d'un excès de H₂O₂. Le résidu est dilué dans de l'éthanol pur. Au bout de quelques jours, des cristaux sous forme de blocs de couleur orange ont été obtenus (**Sch. 2**).

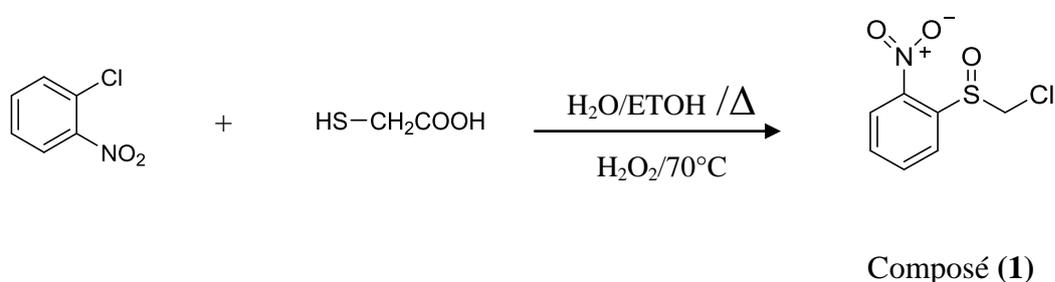


Schéma 2

II-2-2- Synthèse de 2-(2-Nitrophénylsulfinyl) acétonitrile

Le composé 2-(2-Nitrophénylsulfinyl) acétonitrile (**2**) à été obtenu à partir du composé décrit [10]. Un mélange équimolaire de (**1**) et du cyanure de potassium dissous dans un mélange eau/éthanol (25 ml d'eau + 50 ml d'éthanol). La solution résultante est homogénéisée par agitation continue puis portée au reflux pendant 03 heures. Après refroidissement, la solution obtenue s'évapore à température ambiante jusqu'à siccité. Le produit est lavé avec de l'éthanol absolu. Des cristaux incolores ont été récupérés (**Sch. 3**).

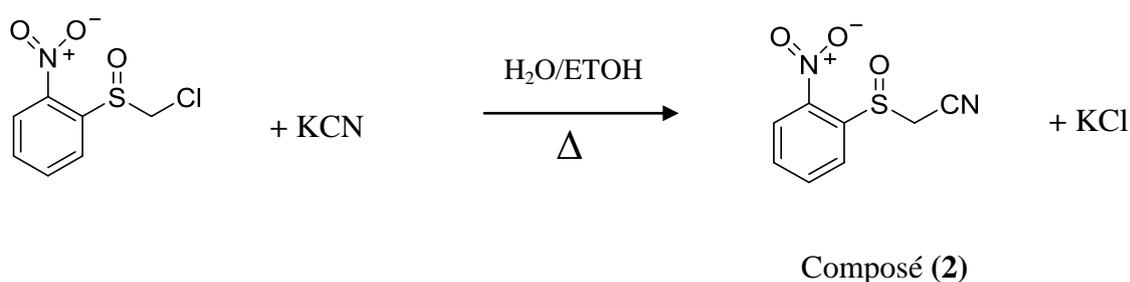


Schéma 3

II-2-3- Synthèse de l'acide 2-nitrophenyl sulfonyl acétique

Le composé acide 2-nitrophenyl sulfonyl acétique (**3**) a été obtenu en suivant la même procédure que celle décrite dans [10]. Il a été préparé à partir de (**1**) on additionnant de l'acide acétique dissous dans un mélange eau/éthanol (25 ml d'eau + 50 ml d'éthanol). La solution résultante est chauffée au reflux pendant 24 heures sous agitation continue. Après refroidissement le produit obtenu a été évaporé lentement, à température ambiante jusqu'à siccité. Le résidu a été purifié par de l'éthanol pur. Après l'évaporation du solvant, des cristaux incolore ont été observés (**Sch. 4**).

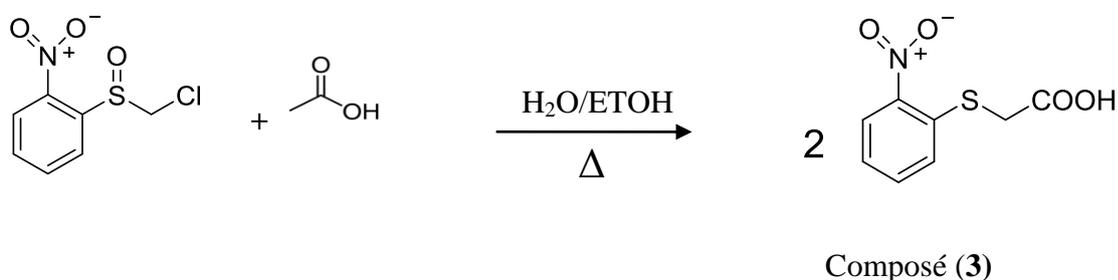


Schéma 4

II-3- Caractérisations structurales des composés (1), (2) et (3)

Les composés (1), (2) et (3) ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et les mesures cristallographiques ont été réalisées à 180 K pour le premier et à température ambiante pour les deux autres, sur deux types de diffractomètres : Agilent Xcalibur (Eos, Gemini ultra) (LCC Toulouse) et Bruker APEXII CCD (URCHEMS) utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique permettant des enregistrements à basse température.

II-3-1- Données cristallographique, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements des composés (1), (2) et (3)

Les données de diffraction ont été enregistrées et intégrées grâce aux logiciels CrysAlis PRO (Agilent, 2011) et APEX2 (Bruker, 2011) [11-12]. Elles ont été résolues en utilisant le programme SIR-2002 [13] puis affinées par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structures avec le programme SHELXL-97 [14], ces deux programmes se trouvent dans la suite de logiciels WINGX [15-16].

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées au moyen des logiciels ORTEP-3 [16-17], Mercury [18] et Diamond, [19].

Les tableaux 1, 2 et 3 englobent les données cristallographiques des trois composés étudiés. Les paramètres de maille, les résultats des affinements détaillés, les coordonnées atomiques et les longueurs et angles de liaisons des structures décrites dans ce chapitre sont consignés en annexe 1.

Tous les atomes non hydrogène ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomiques anisotropes. Les positions approximatives des atomes d'hydrogène ont été obtenues à partir de la première carte de densité de différence électronique.

Cependant, les atomes d'hydrogène ont été placés dans des positions idéalisées en tenant compte des positions des atomes porteurs ; ils ont été ensuite affinés en considérant une agitation thermique isotrope. Les contraintes appliquées sont les suivantes: $C_{\text{aryl}}-H_{\text{aryle}} = 0,95 \text{ \AA}$ et $C_{\text{méthylène}}-H_{\text{méthylène}} = 0,99 \text{ \AA}$. $U_{\text{iso}}(H_{\text{aryle}} / \text{méthylène}) = 1.2U_{\text{eq}}(C_{\text{aryl}} / C_{\text{méthylène}})$.

Données cristallographique, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements des composés (1), (2) et (3)

a- Données cristallographiques :

Tableau 1	Composés	Composé (1)	Composé (2)	Composé (3)
	Formule chimique	C ₇ H ₆ ClNO ₃ S	C ₈ H ₆ N ₂ O ₃ S	2(C ₈ H ₇ NO ₄ S)
	Couleur du cristal	Orange	Incolore	Incolore
	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	219.65	210.21	424.40
	Symétrie	Monoclinique	Orthorhombique	Monoclinique
	Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ /c
	Paramètres de maille (Å)	a = 12.2394 (5) b = 5.5009 (2) c = 14.5537 (11)	a = 5.4114 (2) b = 10.7602 (4) c = 15.1837 (5)	a = 7.9701(13) b = 31.912(5) c = 7.5016(12)
	Paramètres angulaire (°)	α = γ = 90.00(0) β = 116.631 (4)	α = γ = β = 90.00	α = γ = 90.00(0) β = 113.938(8)
	Volume (Å ³)	875.92 (9)	884.11 (5)	1743.8(5)
	Z	4	4	4
	F(000)	448	432	880
	Densité calculée (Mg.m ⁻³)	D _x = 1.666	D _x = 1.579	D _x = 1.624
	Radiation Mo Kα, λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
	Paramètres de la maille à partir de	6334 réflexions	6191 réflexions	1546 réflexions
	μ (mm ⁻¹)	0.65	0.35	0.357
Température (K)	180	296	296	

b- Collection des données :

Tableau 2	Diffractomètre	Agilent Xcalibur (Eos, Gemini ultra)	Bruker APEXII	Bruker APEXII
	Nombre de réflexions mesurées	10209	8401	11437
	Nombres réflexions indépendantes	2172	2348	3323
	Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	1799	2222	1989
	R_{int}	0.024	0.016	0.0921
	Domaine angulaire :	$\theta_{max} (^\circ) = 29.2$ $\theta_{min} (^\circ) = 3.7$	$\theta_{max} (^\circ) = 29.1$ $\theta_{min} (^\circ) = 4.0$	$\theta_{max} (^\circ) = 26.996$ $\theta_{min} (^\circ) = 2.796$
	Domaine des hkl :	h= -16→15 k= -7→7 l= -19→19	h= -6→7 k= -14→14 l= -20→20	h= -10→9 k= -36→40 l= -8→8

c- Affinement :

Tableau 3	Affinement	sur F2	sur F2	sur F2
	Facteurs de re-liabilité : $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] =$ $wR(F^2) =$	0.026 0.071	0.027 0.070	0.015 0.026
	Estimée de la variance	S = 1.05	S = 1.05	S = 1.032
	Nombre de paramètres affinés	118	128	253
	$(\Delta / \sigma)_{max}$	0.002	0.001	0.011
	Densité électronique résiduelle ($e\text{\AA}^{-3}$)	$\Delta\rho_{max} = 0.35$ $\Delta\rho_{min} = -0.31$	$\Delta\rho_{max} = 0.21$ $\Delta\rho_{min} = -0.18$	$\Delta\rho_{max} = 1.25$ $\Delta\rho_{min} = -0.493$

II-4- Structures moléculaires

II-4-1- Description de la structure cristalline du composé (1)

La structure du composé [C₇H₆ClNO₃S] (1) cristallise dans le groupe d'espace P2₁/c du système monoclinique. L'unité asymétrique de ce composé est un nitrobenzène sulfinyle en position *ortho*. Elle est représentée en figure 1. Le pôle sulfinyle est un chlorure de méthyle. L'atome du soufre est asymétrique puisqu'il est tétraédrique. Il est entouré par : un groupe nitro benzène, un groupe chlorure de méthyle, un atome d'oxygène et un doublet libre de l'atome du soufre. Une molécule contenant un seul atome asymétrique est nécessairement chirale ou stéréogène.

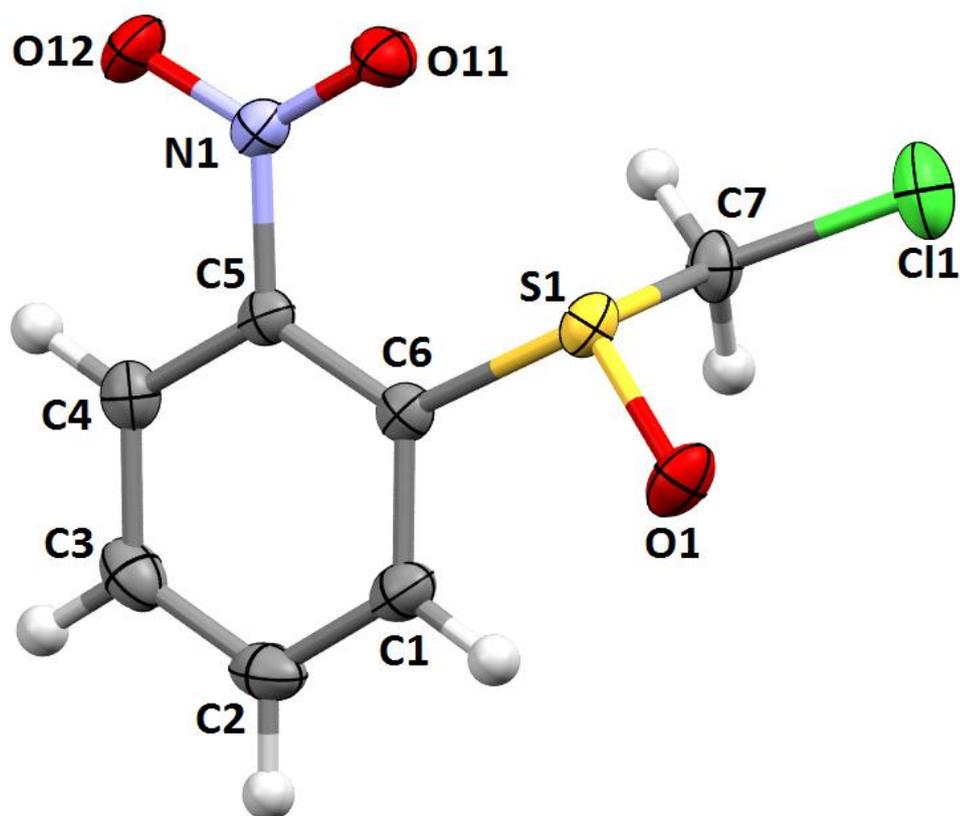


Figure 1 : L'unité asymétrique du composé (1), représentée par des ellipsoïdes de probabilité de 50%

L'atome asymétrique joue néanmoins un rôle essentiel dans l'existence de stéréoisomères. Pour désigner la configuration de l'atome asymétrique du soufre on utilise la nomenclature R/S. On classe les quatre substituants par ordre de priorité selon les règles de Cahn, Ingold et Pelog (règles CIP); le substituant prioritaire par numéro atomique décroissant porte le numéro 1, le dernier dans l'ordre de priorité le numéro 4. On regarde la molécule dans l'axe de la liaison S-substituant n°4, l'atome du soufre asymétrique étant au premier plan et le substituant n°4 étant dirigé vers l'arrière. On classe les atomes de niveau 1 lié directement au soufre de chaque substituant (**Sch. 5**). Puisque on a deux atomes identiques (carbone) au niveau 1, on développe pour chacun les trois atomes de niveau 2. Cela définit trois branches de développement sur chaque atome.

Le classement CIP des groupements est :

-1^{er} : l'atome d'oxygène

-2^{ème} : le groupe de chlorure de méthyle selon le niveau 2

-3^{ème} : le groupe de nitro benzène selon niveau 2

-un doublet non liant est compté comme un atome de numéro atomique Z=0.

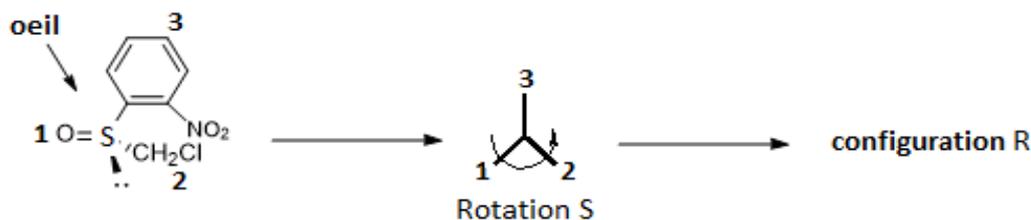


Schéma 5

Le tableau 4 donne les longueurs et les angles de liaisons du composé (1) qui révèle une géométrie légèrement déformée. Cette distorsion est essentiellement due à la valeur des angles C4—C5—C6 (122.02(12)°) et C1—C6—C5 (117.97(13)°) imposée par les deux substituants : nitro NO₂ et la sulfinyle SOCH₂Cl en position *ortho* correspond à ce qui est décrit dans la littérature concernant les nitrobenzène substitué en *ortho* [20].

Les longueurs de liaison C-C_{benzène}, comprises entre 1.382(2) et 1.3865(19)Å sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les composés à base de nitrobenzène [21]. La distance entre C_{méthyle} et le groupement terminal Cl (C_{méthyle}—Cl est 1.7703 (14)Å) due probablement à l'étirement de la liaison par les groupements électronégative. La distance S-C_{benzène} est de 1.8196 (14)Å ; S-C_{méthyle} de 1.8236(14)Å [22] et la distance du groupement S-O est de 1.4908 (10)Å [23].

On remarque bien que les angles autour de l'atome du soufre sont de l'ordre de (93.53(6)°, 104.99(6)° et 105.15(6)°) autour de 190° ce qui montre l'hybridation sp^3 . La somme des angles autour de l'atome du soufre S est de 303,7° (fig. 2).

Tableau 4 : Longueurs et angles de liaisons du composé (1)

Composé (1)	Liaison (Å)		Angle (°)	
		C1—C2	1.386 (2)	O1—S1—C6
	C2—C3	1.382 (2)	O1—S1—C7	105.15 (6)
	C3—C4	1.385 (2)	C6—S1—C7	93.53 (6)
	C4—C5	1.383 (19)	O12—N1—O11	123.31 (12)
	C5—C6	1.395 (18)	O12—N1—C5	118.97 (11)
	C1—C6	1.386 (19)	O11—N1—C5	117.72 (11)
	N1—C5	1.461 (17)	C2—C1—C6	120.49 (14)
	O11—N1	1.227 (15)	C3—C2—C1	120.60 (13)
	O12—N1	1.223 (15)	C2—C3—C4	119.97 (13)
	S1—C6	1.819 (14)	C5—C4—C3	118.91 (13)
	S1—O1	1.490 (10)	C4—C5—C6	122.02 (12)
	S1—C7	1.823 (14)	C1—C6—C5	117.97 (13)
	C11—C7	1.770 (14)	C4—C5—N1	117.44 (12)
			C6—C5—N1	120.53 (12)
			C1—C6—S1	115.84 (11)
			C5—C6—S1	126.16 (10)
			C11—C7—S1	107.62 (7)
			O1—S1—C6	104.99 (6)

Dans chaque molécule $C_7H_6ClNO_3S$ (1), le groupe nitro forme un angle dièdre de 2,7 (4)° avec le cycle phényle très différent de celui trouvé dans le composé 2-(méthylsulfinyl) benzamide qui est de 25,6° [24] et dans la molécule de benzamide qui est de 26,31° [25].

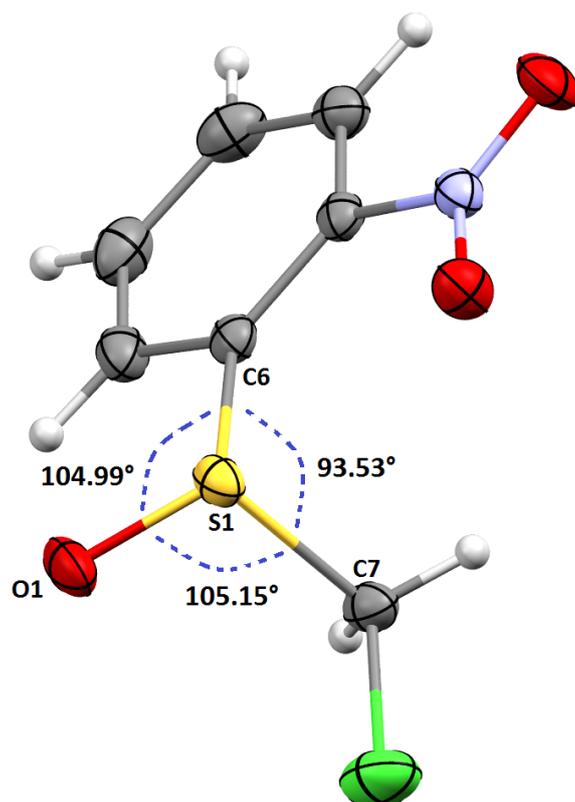


Figure 2 : Angles autour de l'atome du soufre S1

Le cycle nitrobenzène sulfinyle du composé **(1)** est quasi plan. La liaison S1-O1 dévie légèrement du plan benzénique. La liaison S-C7 du groupement chlorométhyle fait un angle de 86.45° (fig. 3).

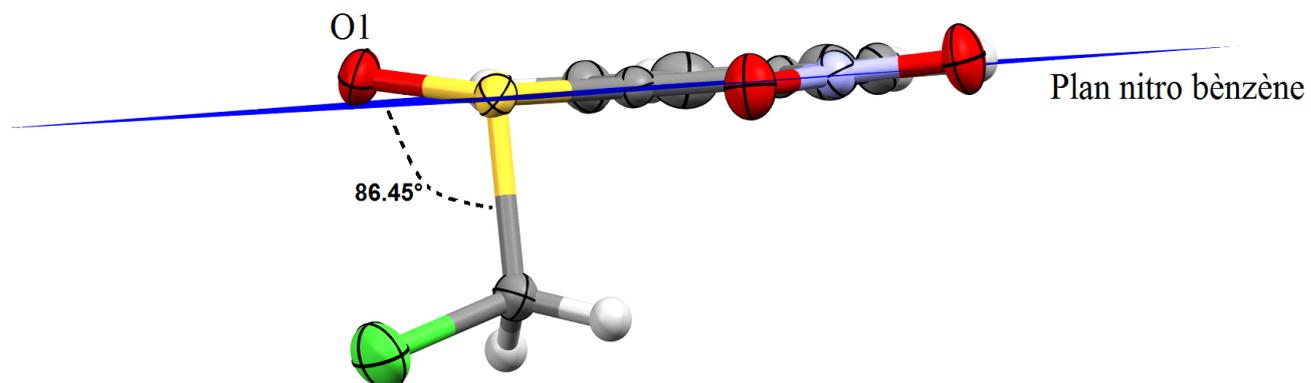


Figure 3 : Vu du plan de disposition des atomes du composé **(1)**

II-4-2- Interactions, graphes et modèles des liaisons hydrogène

II-4-2-1- Interactions hydrogènes du composé (1)

Au sein de la structure (1), la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par des interactions hydrogène intra et intermoléculaires, elles sont liées par de faible liaisons hydrogène de type C–H...O (fig. 4), formant des couches disposées parallèlement au plan (-101). Ces interactions relient l'atome d'oxygène O12ⁱ (Accepteur: **A**) de la nitro et le carbone C4 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H4 du cycle benzénique d'une molécule adjacente avec O12ⁱ...H4 de 2.44 Å. Elles relient l'atome d'oxygène O1ⁱⁱ (Accepteur: **A**) de la même molécule du deuxième plan et le carbone C7 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H7A du méthyle avec H7A...O1ⁱⁱ de 2.36 Å. Elles relient l'atome d'oxygène O1ⁱⁱⁱ (Accepteur: **A**) d'une molécule adjacente du troisième plan et le carbone C7 (Donneur: **D**) de la même molécule adjacente à travers l'atome d'hydrogène H7B du méthyle avec H7B...O1ⁱⁱⁱ de 2.50 Å. L'affinement a été réalisé par calcul géométrique et les données concernant ces interactions sont regroupées dans le (Tableau 5).

Tableau 5: Liaisons hydrogène intra et intermoléculaire dans le composé (1)

Composé (1)	D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
	C4–H4---O12 ⁱ	0.95	2.44	3.384 (2)	173
	C7–H7A---O1 ⁱⁱ intra	0.99	2.36	3.2478 (18)	149
	C7–H7B---O1 ⁱⁱⁱ	0.99	2.50	3.332 (2)	142

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

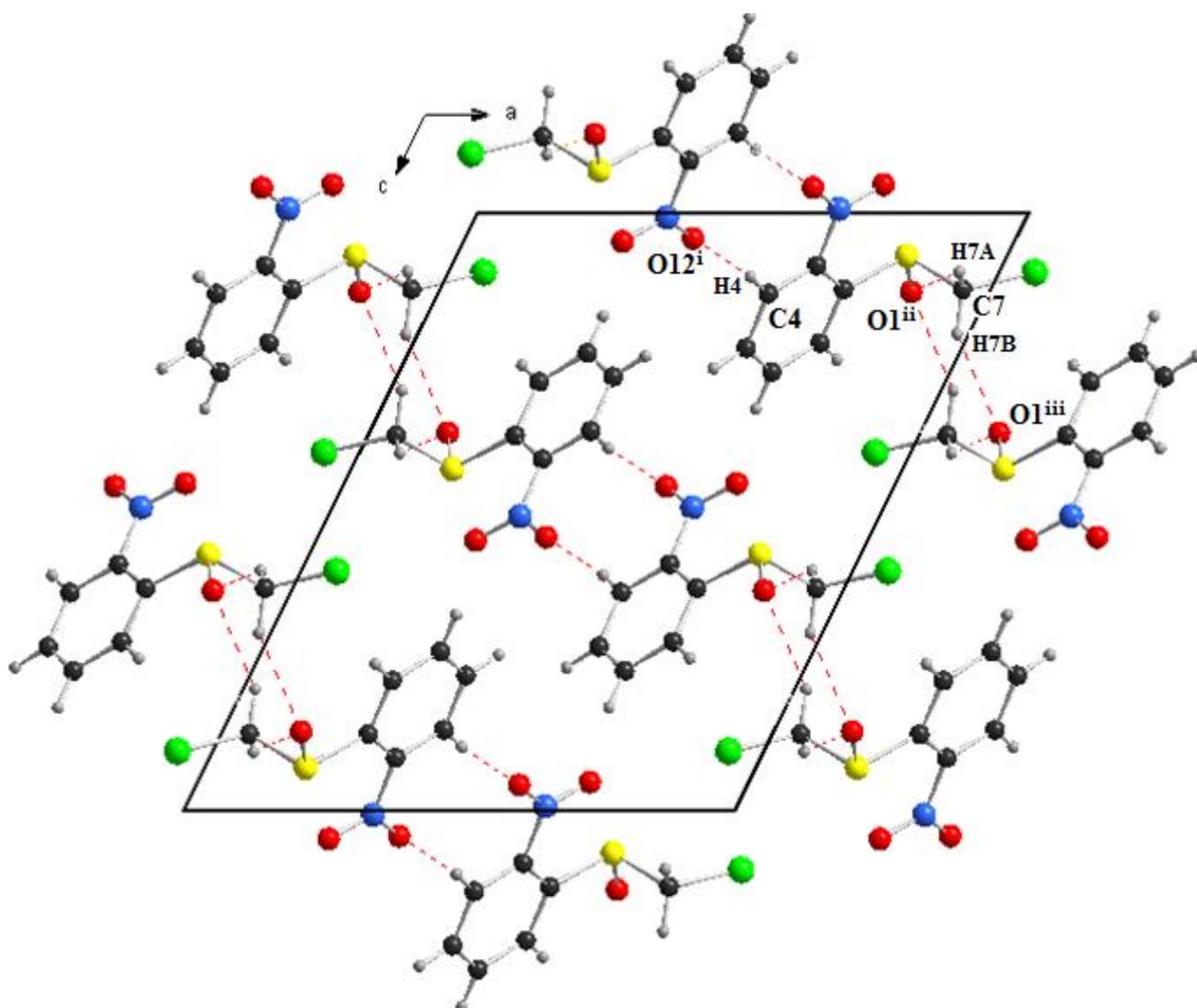


Figure 4: Interactions intra et intermoléculaires dans le composé (1) selon l'axe *b* montrant la liaison hydrogène entre les couches successives parallèles au plan (-101).

Les pointillés rouges représentent les interactions C4–H4...O12ⁱ, C7–H7A...O1ⁱⁱ et C7–H7B...O1ⁱⁱⁱ

Ces différents recouvrements dus aux interactions dans le composé (**1**) entraînent des formes différentes d'empilement. L'arrangement des molécules dans les trois plans (b,c) , (a,c) et (a,b) nous permet de constater l'existence de quatre molécules dans la maille. Elles représentent des paires d'énantiomères de molécules dans la maille unitaire et sont représentées en figure 5.

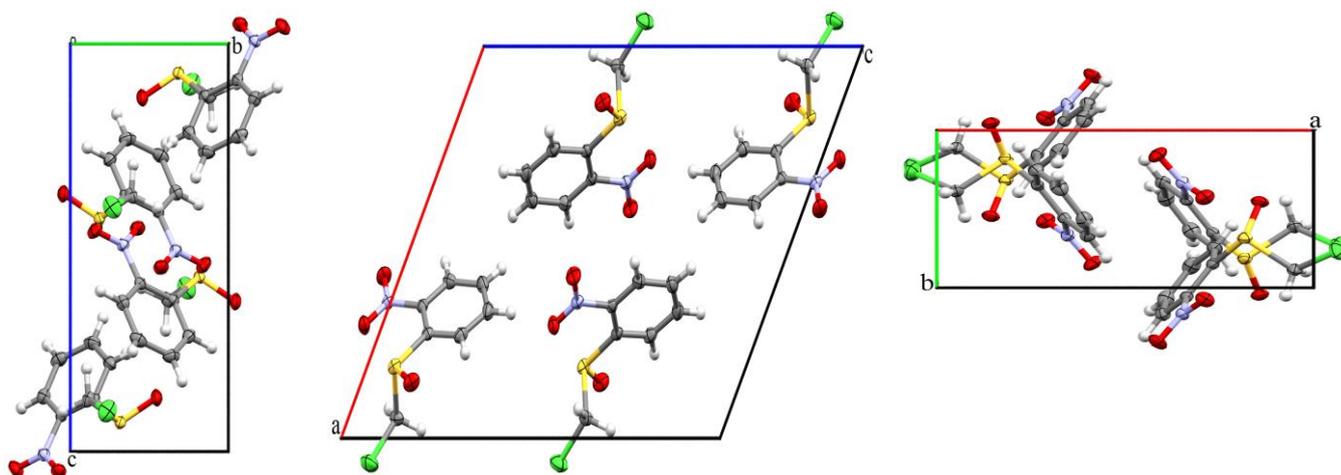


Figure 5 : Empilement des molécules du composé (**1**) dans les plans (b,c) , (a,c) et (a,b)

II-4-2-2- Graphes et modèles des liaisons hydrogène du composé (**1**)

Les interactions entre molécules sont gérées par des forces intermoléculaires dont les propriétés énergétiques et géométriques ne sont pas clairement définies en comparaison avec celles des liaisons chimiques classiques entre atomes. On a appliqué la théorie du graphe pour reconnaître et utiliser les modèles de liaison hydrogène pour une bonne compréhension et désignation de la structure cristalline du composé (**1**). Cette méthode permet d'identifier le type particulier de structure de la liaison hydrogène utilisant des lettres et des nombres.

Une organisation des différentes liaisons hydrogène présentes dans le composé (**1**) nous a mené à trois types de cycles :

- Le premier est formé de deux atomes donneurs, deux atomes accepteurs et un degré de 10 qui représente le nombre d'atome inclus dans ce cycle noté $R^2_2(10)$.
- Le deuxième formé de deux atomes donneurs, deux atomes accepteurs et un degré de 8 qui représente le nombre d'atome inclus dans le cycle, il est noté $R^2_2(8)$.

- Le troisième est formé d'un atome donneur et un atome accepteur et un degré de 4 qui représente le nombre d'atome inclus dans le cycle formé par des liaisons hydrogène intramoléculaires noté S(4) (fig. 6).

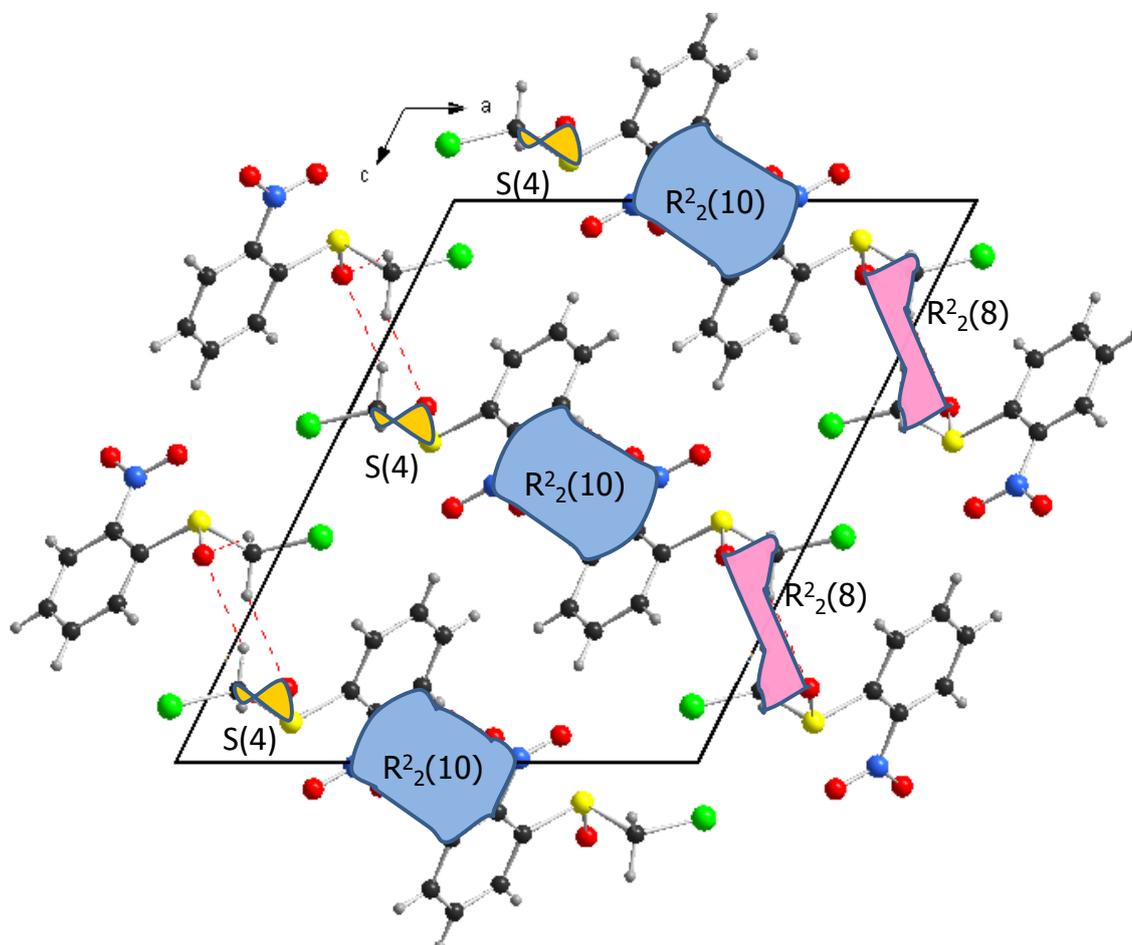


Figure 6 : *Modèle des liaisons hydrogène du composé (1):*

1-Chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène

II-4-3- Description de la structure cristalline du composé (2)

Le composé $[C_8H_6N_2O_3S]$ (2) cristallise dans le système orthorhombique et est caractérisé par le groupe d'espace $P2_12_12_1$. L'unité asymétrique de ce composé est un nitrobenzène sulfinyle en position *ortho*. Elle est représentée sur la figure 7. Le pôle sulfinyle est un acétonitrile. L'atome de soufre est asymétrique puisqu'il est tétraédrique. Il est entouré par : un groupe nitro benzène, un groupe acétonitrile, un atome d'oxygène et un doublet libre de l'atome de soufre. Dans cette molécule, le soufre est asymétrique est nécessairement chirale ou stéréogène.

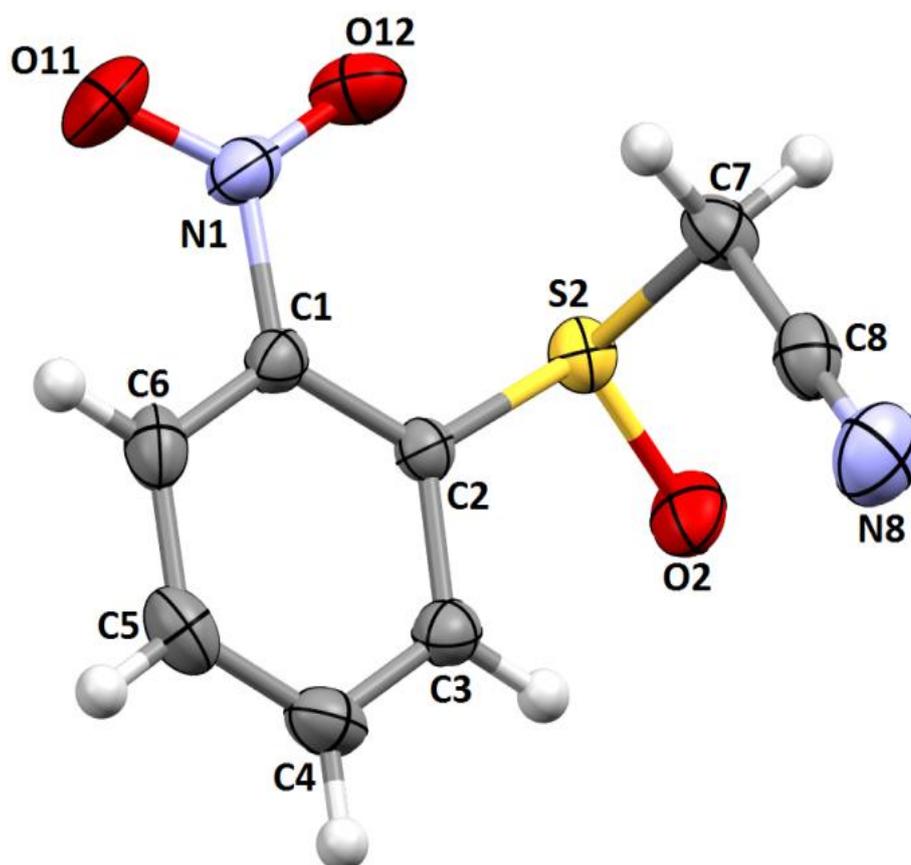


Figure 7 : L'unité asymétrique du composé (2), représentée par des ellipsoïdes de probabilité de 50%

On classe les quatre substituant par ordre de priorité selon les règles de Cahn, Ingold et Pelog (règles CIP). On regarde la molécule dans l'axe de la liaison S-substituant n°4, l'atome du soufre asymétrique étant au premier plan et le substituant n°4 étant dirigé vers l'arrière. On classe les atomes de niveau 1 lié directement au soufre de chaque substituant par numéro atomique décroissant (**Sch. 6**). Puisque on a deux atomes identiques (carbone) au niveau 1, on développe pour chacun les trois atomes de niveau 2. Ensuite le niveau 3, puisque les atomes est aussi identique (carbone). Cela définit trois branches de développement sur chaque atome. Le classement CIP des groupements est :

-1^{er} : l'atome d'oxygène

-2^{ème} : le groupe de nitro benzène selon niveau 3

-3^{ème} : le groupe d'acétonitrile selon le niveau 3

-un doublet non liant est compté comme un atome de numéro atomique Z=0.

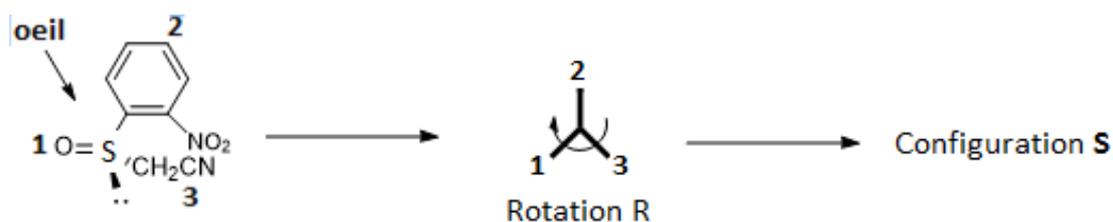


Schéma 6

Les longueurs et les angles de liaisons sont donnés respectivement dans le tableau 6. Elles révèlent une géométrie légèrement déformée du composé (2). Cette distorsion est essentiellement due à la valeur des angles C6—C1—C2 (122.12 (13)°) et C3—C2—C1 (117.97 (13)°) imposée par les deux substituants : nitro NO₂ et la sulfinyle SOCH₂CN en position *ortho* correspond à ce qui est décrit dans la littérature concernant les nitrobenzène substitué en *ortho* [20].

Les longueurs de liaison C-C_{benzène}, comprises entre 1.381(2) et 1.3989(18) Å sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les composés à base de nitrobenzène [21]. La distance entre C_{méthyle} et le groupement terminal CN (C_{méthyle}—CN est 1.452(2) Å) inférieure à celle du composé (1), due probablement à l'étirement de la liaison par le groupement électro-négative.

La distance S-C_{benzène} est 1.8197 (13) Å; S-C_{méthyle} est 1.8429(15) Å et S-O est 1.4846 (11) Å [22,23]. On remarque bien que les angles autour de l'atome de soufre sont de l'ordre de (97.74(7)°, 104.49(6)° et 105.84(7)°) autour de 109° ce qui montre l'hybridation sp^3 . La somme des angles autour de l'atome du soufre S est de 308,1° (fig. 8).

Tableau 6: Longueurs et angles de liaisons du composé (2)

Composé (2)	Liaison (Å°)		Angle (°)	
	C3—C4	1.390 (2)	O2—S2—C2	104.49 (6)
C5—C4	1.381 (2)	O2—S2—C7	105.84 (7)	
C5—C6	1.390 (2)	C2—S2—C7	97.74 (7)	
C1—C6	1.382 (2)	O11—N1—O12	123.94 (15)	
C1—C2	1.398 (18)	O11—N1—C1	118.48 (15)	
C3—C2	1.386 (19)	O12—N1—C1	117.58 (12)	
C1—N1	1.460 (18)	C2—C3—C4	120.35 (13)	
O12—N1	1.223 (19)	C5—C4—C3	120.78 (15)	
N1—O11	1.217 (17)	C4—C5—C6	119.90 (15)	
S2—C2	1.819 (13)	C1—C6—C5	118.86 (13)	
S2—O2	1.484 (11)	C6—C1—C2	122.12 (13)	
S2—C7	1.842 (15)	C3—C2—C1	117.97 (13)	
C8—C7	1.452 (2)	C6—C1—N1	117.72 (12)	
N8—C8	1.133 (2)	C2—C1—N1	120.16 (12)	
		C3—C2—S2	115.83 (10)	
		C1—C2—S2	125.91 (10)	
		C8—C7—S2	111.69 (11)	

Dans le composé C₈H₆N₂O₃S (2), l'angle dièdre entre le groupe nitro et le noyau benzénique est 6.76 (9)°, très différent de celui trouvé dans le composé 2-(méthylsulfinyl) benzamide qui est de 25,6° [24] et dans la benzamide qui est de 26,3° [25]. Mais semblable au composé (1) le 1-chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène qui est de 2,7° [10].

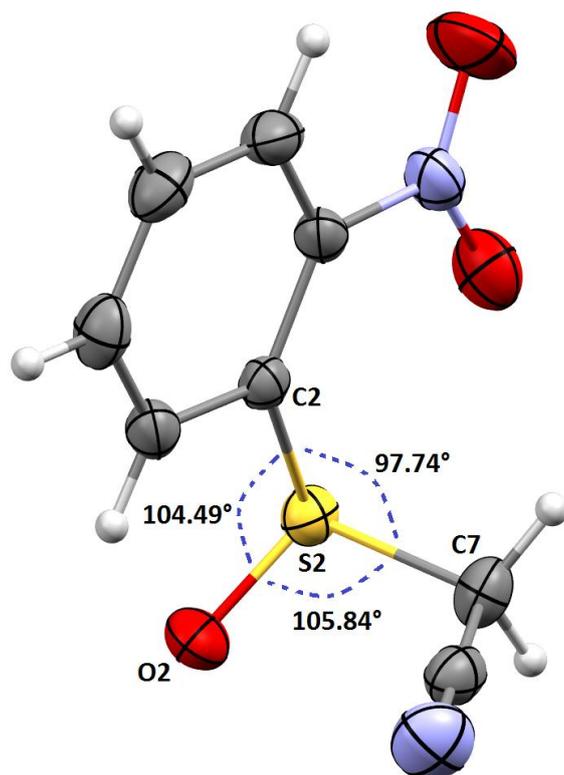


Figure 8 : Angles autour de l'atome du soufre S2

Le cycle nitrobenzène sulfinyle du composé (2) est quasi plan (Fig. 9), la liaison S1-O2 dévie légèrement du plan benzénique. La liaison S-C7 du groupement méthyle acétonitrile fait un angle de 82.26°.

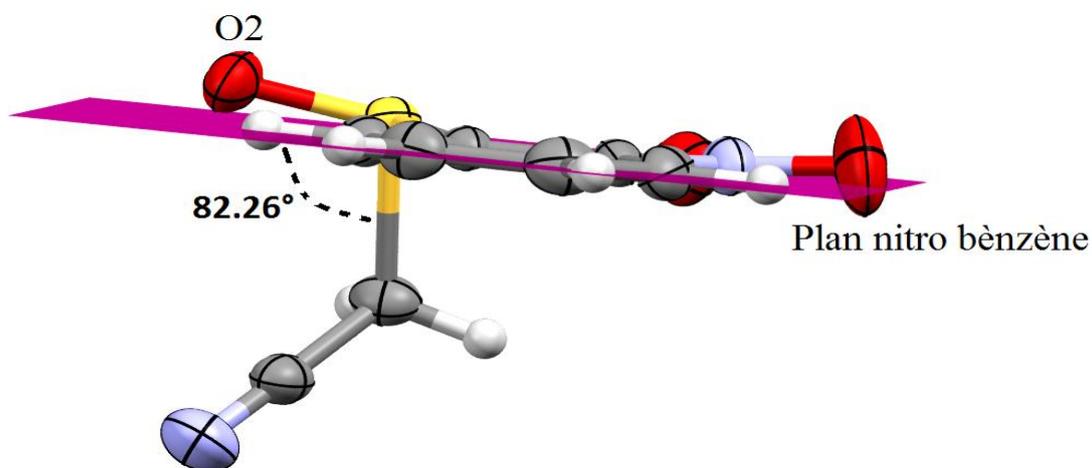


Figure 9 : Vue du plan de disposition des atomes du composé (2)

II-4-4- Interactions, graphes et modèles des liaisons hydrogène

II-4-4-1- Interactions hydrogènes du composé (2)

La cohésion entre les molécules dans la structure du composé (2) est assurée par des interactions hydrogène intermoléculaires, elles sont liées par des liaisons hydrogène de type C–H...O (fig. 10), formant des couches disposées parallèlement au plan (010). Ces interactions relient l'atome d'oxygène O2ⁱ (Accepteur : **A**) de sulfinyle et l'atome du carbone C6 (Donneur : **D**) à travers l'atome d'hydrogène H6 de cycle benzénique d'une molécule adjacente du même plan avec O2ⁱ...H6 de 2.41 Å. Elles relient l'atome d'oxygène O2ⁱⁱ (Accepteur : **A**) d'une autre molécule adjacente d'un autre plan et l'atome de carbone C7 (Donneur : **D**) de méthyle à travers l'atome d'hydrogène H7A du méthyle de la même molécule adjacente avec H7A...O2ⁱⁱ de 2.50 Å. L'affinement a été réalisé par calcul géométrique et les données concernant ces interactions sont regroupées dans le (Tableau7).

Tableau 7 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le composé (2)

Composé (2)	D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
	C6–H6---O2 ⁱ		0.93	2.41	3.3198 (18)
C7–H7A---O2 ⁱⁱ		0.97	2.50	3.1190 (19)	122

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

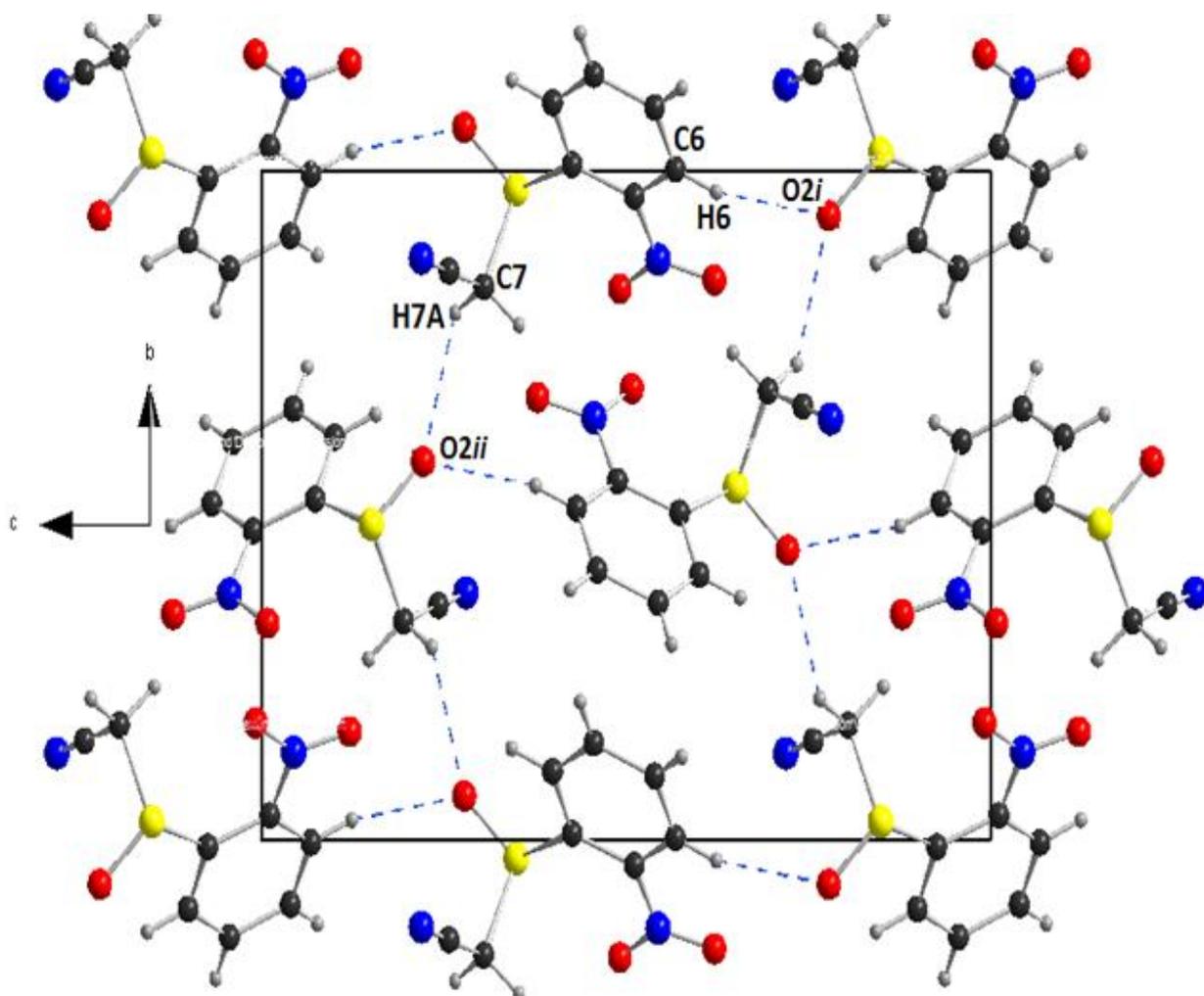


Figure 10 : Interactions intermoléculaires du composé (2) selon l'axe a montrant la liaison hydrogène entre les couches parallèles au plan (010)

Les pointillés bleu représentent les interactions C6–H6...O2ⁱ et C7–H7A...O2ⁱⁱ

Ces différents recouvrements dus aux interactions dans le composé (2) entraînent des formes différentes d'empilement. L'arrangement des molécules dans les plans (b,c) et (a,b) montre que la molécule occupe les sommets, centre de chaque face et le centre de la maille orthorhombique (fig. 11).

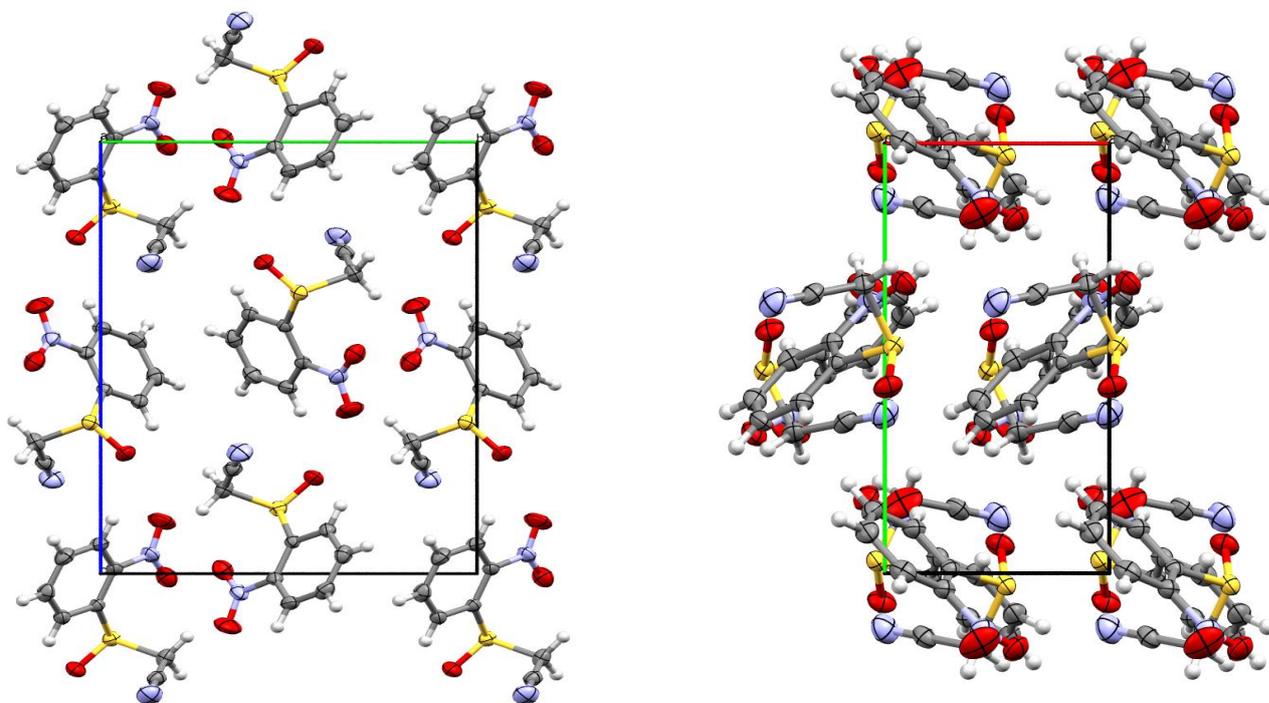


Figure 11 : Arrangement des molécules du composé (2) dans les plans (b,c) et (a,b)

II-4-4-2- Graphes et modèles des liaisons hydrogène du composé (2)

Une organisation des différentes liaisons hydrogène présente dans le composé (2) nous a mené à deux types de cycles (Fig. 12) :

- le premier est formé de quatre atomes donneurs, deux atomes accepteurs et un degré de 16 qui représente le nombre d'atome inclus dans ce cycle noté $R^2_4(16)$.
- le deuxième est formé de quatre atomes donneurs, quatre atomes accepteurs et un degré de 24 qui représente le nombre d'atome inclus dans ce cycle noté $R^4_4(24)$.

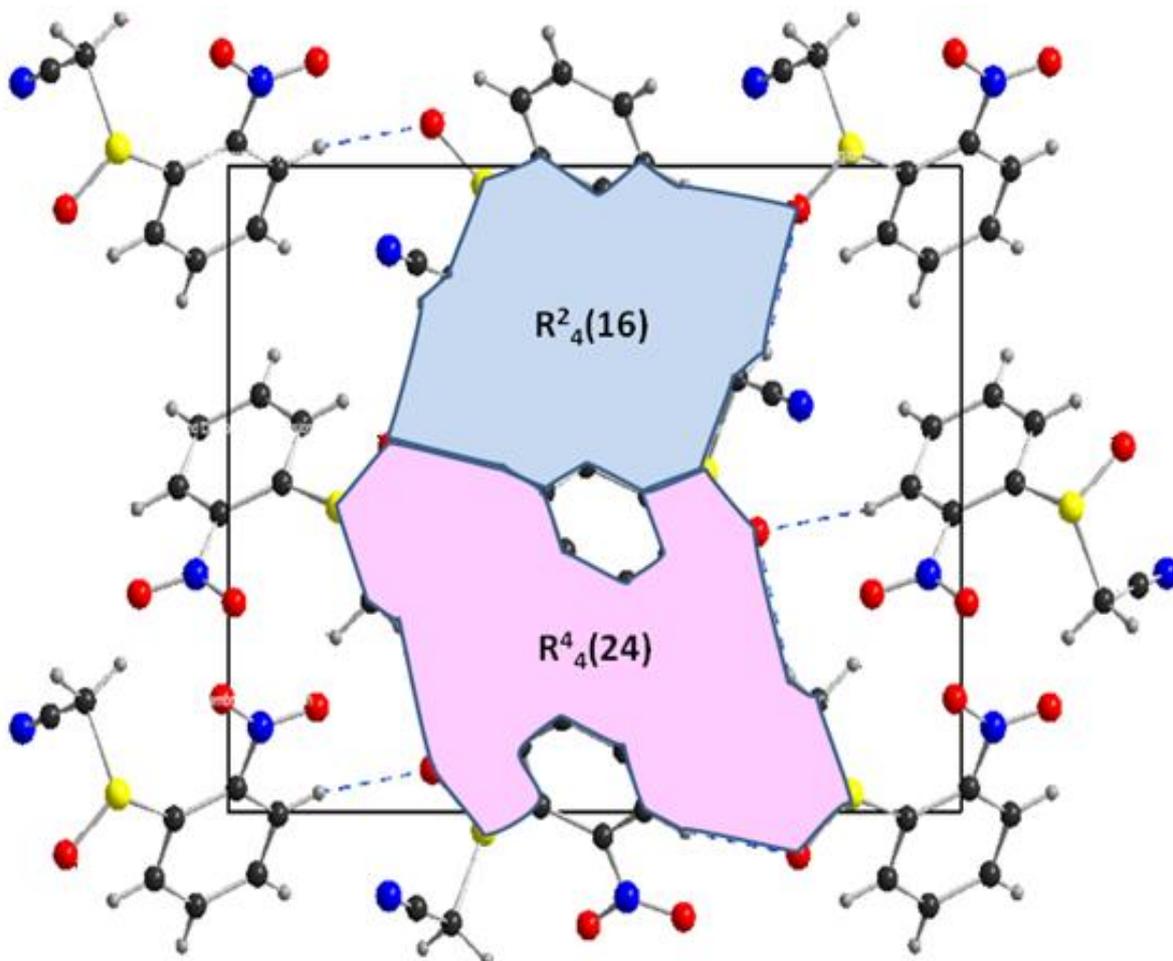


Figure 12 : *Modèle des liaisons hydrogène du composé (2) :*
2-(2-Nitrophénylsulfinyl) acétonitrile

II-4-5- Description de la structure cristalline du composé (3)

La structure du composé (3) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique. L'unité asymétrique de ce composé comprend deux molécules indépendantes, se sont deux acide nitrophényle sulfonyl acétique en position *ortho*. Elle est représentée sur la figure 13. Dans ce composé, l'angle dièdre entre les groupes nitro et les noyaux benzéniques est de $7,44^\circ$ dans la première molécule et $14,79^\circ$ dans la deuxième molécule. Ces angles ne sont pas très différent de celui trouvé dans le composé (1) le 1-chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène qui est de $2,7^\circ$ [10] et dans le composé (2) le 2-(2-nitrophénylsulfinyl) acétonitrile qui est de $6,76^\circ$ [26].

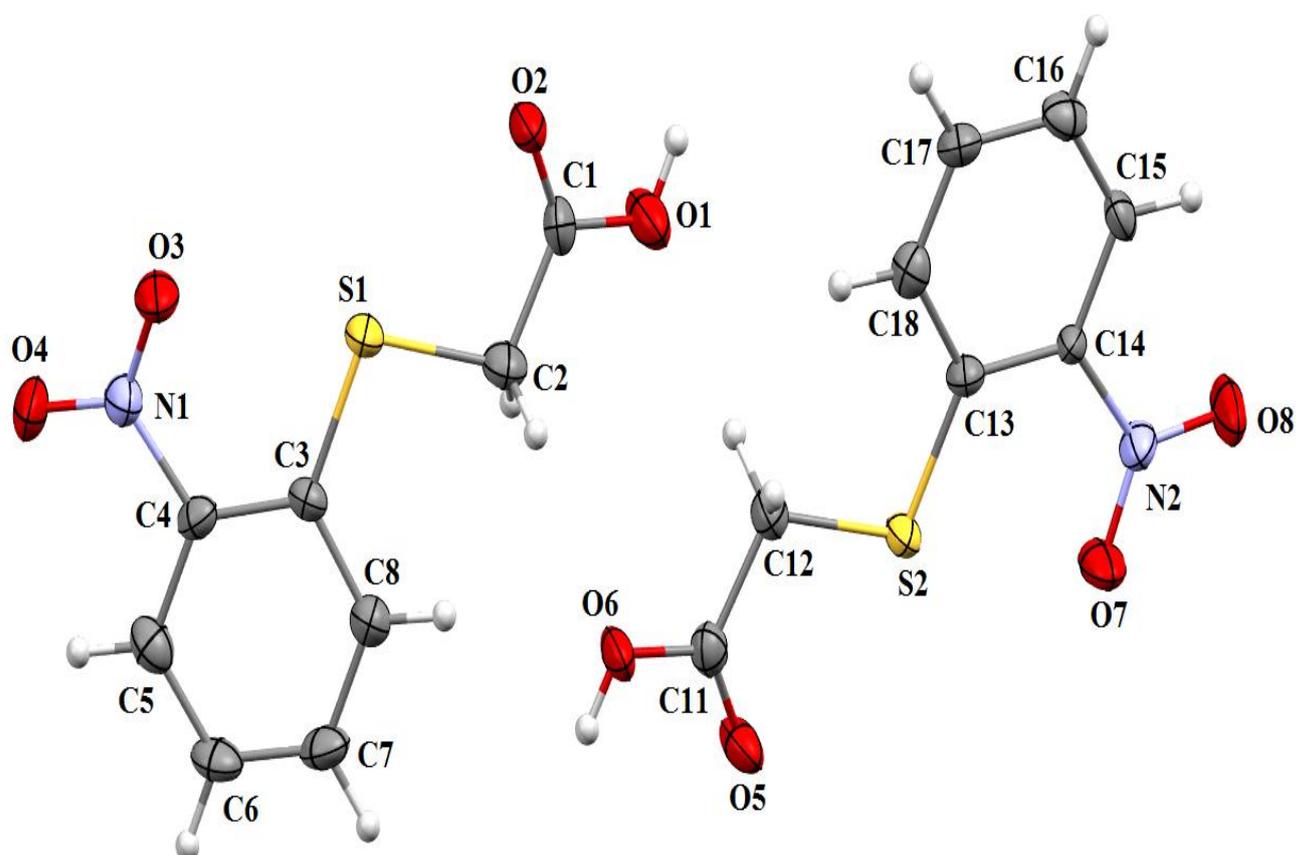


Figure 13 : Unité asymétrique du composé (3)

Le tableau **8** donne les longueurs et les angles de liaison du composé (**3**) qui révèle une géométrie légèrement déformée. Cette distorsion est essentiellement due à la valeur des angles C5—C4—C3 (123.0(5)°) et C4—C3—C8 (115.2(5)°) dans la première molécule, C13—C14—C15 (122.5(5)°) et C14—C13—C18 (115.6(5)°) dans la deuxième molécule imposée par les deux substituant en position *ortho*. Les valeurs des angles de liaison O-N-C sont (119.3(5)-119.0(5)°) du côté du benzène et (117.9(5)°-118.1(5)°) du côté du substituant sulfynyle dans les deux molécules respectivement. Elles correspondent à ce qui est décrit dans la littérature concernant les nitrobenzènes [21].

Les longueurs de liaison C-C_{benzène}, comprises entre 1.359(9) Å et 1.411(7) Å différente par ce qui est décrit pour les composés à base de nitro benzène [21]. La distance S-C_{benzène} sont (1.757(5)Å–1.763(5)Å) et S-C_{méthyle} sont (1.823(6) Å –1.808(6)Å) respectivement pour les deux molécules [22]. La distance entre C_{méthyle} et le groupement terminal COOH (C_{méthyle}—COOH sont (1.480(8)–1.498(8)Å) respectivement, correspond aux composés similaires [27]. Ces distances peuvent être expliquées par l'étirement de la liaison du groupement électro-négative.

Tableau 8: Longueurs et angles de liaisons des deux molécules du composé (3)

	Liaison (Å°)		Angle (°)	
		C8—C7	1.381(8)	C3—S1—C2
	C18—C17	1.368(8)	C13—S2—C12	101.9(3)
	C7—C6	1.359(9)	O3—N1—O4	122.8(5)
	C17—C16	1.386(8)	O8—N2—O7	122.9(5)
	C6—C5	1.372(8)	O4—N1—C4	119.3(5)
	C16—C15	1.371(8)	O8—N2—C14	119.0(5)
	C5—C4	1.384(8)	O3—N1—C4	117.9(5)
	C15—C14	1.399(7)	O7—N2—C14	118.1(5)
	C4—C3	1.402(8)	C7—C8—C3	121.7(5)
	C14—C13	1.395(8)	C18—C17—C13	121.7(6)
	C3—C8	1.406(8)	C6—C7—C8	120.9(6)
	C13—C18	1.411(7)	C18—C17—C16	121.5(5)
	N1—C4	1.457(7)	C7—C6—C5	120.1(6)
	N2—C14	1.450(7)	C15—C16—C17	118.7(5)
	O3—N1	1.226(6)	C6—C5—C4	119.1(6)
	O7—N2	1.219(6)	C16—C15—C14	119.9(5)
	O4—N1	1.231(6)	C5—C4—C3	123.0(5)
	O8—N2	1.217(6)	C13—C14—C15	122.5(5)
	S1—C3	1.757(5)	C4—C3—C8	115.2(5)
	S2—C13	1.763(5)	C14—C13—C18	115.6(5)
	S1—C2	1.823(6)	C5—C4—N1	116.1(5)
	S2—C12	1.808(6)	C15—C14—N2	116.1(5)
	C2—C1	1.480(8)	C3—C4—N1	120.9(5)
	C12—C11	1.498(8)	C13—C14—N2	121.3(5)
	C1—O1	1.320(7)	C8—C3—S1	122.4(4)
	C11—O6	1.314(7)	C18—C13—S2	122.3(4)
	C1—O2	1.219(7)	C4—C3—S1	122.4(4)
	C11—O5	1.214(7)	C14—C13—S2	122.1(4)
			C1—C2—S1	107.1(4)
			C11—C12—S2	108.0(4)
			O2—C1—C2	124.2(5)
			O5—C11—C12	123.9(5)
			O1—C1—C2	112.8(5)
			O6—C11—C12	112.3(5)
			O2—C1—O1	123.0(5)
			O5—C11—O6	123.8(5)

Dans le composé $C_8H_7NO_6S$ (**3**), l'angle dièdre entre le plan du groupement acide carboxylique et le plan du cycle phényle est de $9,33^\circ$ dans la première molécule **A** et est très différente de celui dans la seconde molécule **B** qui est de $36,75^\circ$. L'examen des plans moyens des groupements nitro et les groupes acides carboxyliques des deux molécules a révélé qu'ils ne sont pas coplanaires avec le cycle phényle dans la première molécule **A** et quasiment plan dans la deuxième molécule **B** (fig. 14).

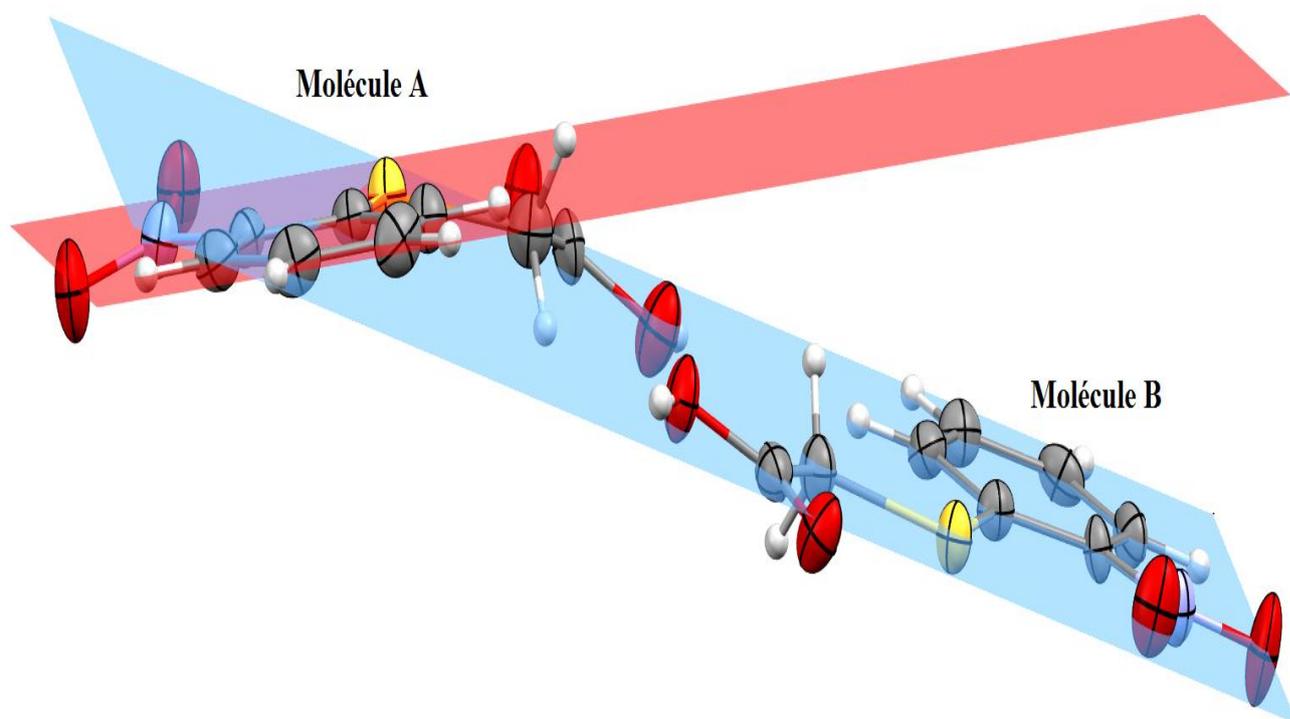


Figure 14 : *Vue des plans de disposition des atomes des deux molécules du composé (3)*

II-4-6- Interactions, graphes et modèles des liaisons hydrogène

II-4-6-1- Interactions hydrogènes du composé (3)

Dans la structure du composé (3), la cohésion entre les molécules est stabilisée par de faibles interactions hydrogène intermoléculaires. Elles sont liées par des liaisons hydrogène de type C–H...O et O–H...O dans la même vague (Figure 15, Tableau 9).

Ces interactions relient l'atome O5ⁱ (Accepteur : **A**) de la molécule **A** et l'atome d'oxygène O1 (Donneur : **D**) à travers l'atome d'hydrogène H1 du cycle benzénique d'une autre molécule **A** avec O5ⁱ...H1 de 1.85 Å. Elles relient l'atome O2ⁱⁱ (Accepteur : **A**) de la molécule **A** et l'atome de carbone C6 (Donneur : **D**) à travers l'hydrogène H11 du cycle benzénique d'une autre molécule **B** avec O2ⁱⁱ...H11 de 1.82 Å. Elles relient l'atome d'oxygène O8ⁱⁱⁱ (Accepteur : **A**) de la molécule **B** et l'atome de carbone C5 (Donneur : **D**) à travers l'hydrogène H5 du cycle benzénique d'une autre molécule **A** avec O8ⁱ...H5 de 2.41 Å. Elles relient l'atome O3ⁱⁱⁱ (Accepteur : **A**) de la molécule **A** et l'atome de carbone C6 (Donneur : **D**) à travers l'hydrogène H6 du cycle benzénique d'une autre molécule **A** avec O3ⁱⁱⁱ...H6 de 2.59 Å. Elles relient l'atome O2ⁱⁱⁱ (Accepteur : **A**) de la molécule **A** et l'atome de carbone C7 (Donneur : **D**) à travers l'hydrogène H7 du cycle benzénique d'une autre molécule **A** avec O2ⁱⁱⁱ...H7 de 2.60 Å. Elles relient l'atome O7ⁱⁱⁱ (Accepteur : **A**) de la molécule **B** et l'atome de carbone C16 (Donneur : **D**) à travers l'hydrogène H16 du cycle benzénique d'une autre molécule **B** avec O3ⁱⁱⁱ...H6 de 2.48 Å. Ces interactions se répètent successivement dans chaque vague. L'affinement a été réalisé par calcul géométrique et les données concernant ces interactions sont regroupées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe (3)

Composé (3)	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
	O1-H1---O5 ⁱ	0.82	1.85	2.6713	177
C6-H11---O2 ⁱⁱ	0.82	1.82	2.6382	173	
C5-H5---O8 ⁱⁱⁱ	0.93	2.41	3.1696	139	
C6-H6---O3 ⁱⁱⁱ	0.93	2.59	3.4780	160	
C7-H7---O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.3755	141	
C16-H16---O7 ⁱⁱⁱ	0.93	2.48	3.3528	156	

Codes de symétrie : (i) $2-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$; (ii) $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$; (iii) $-1+x, y, z$

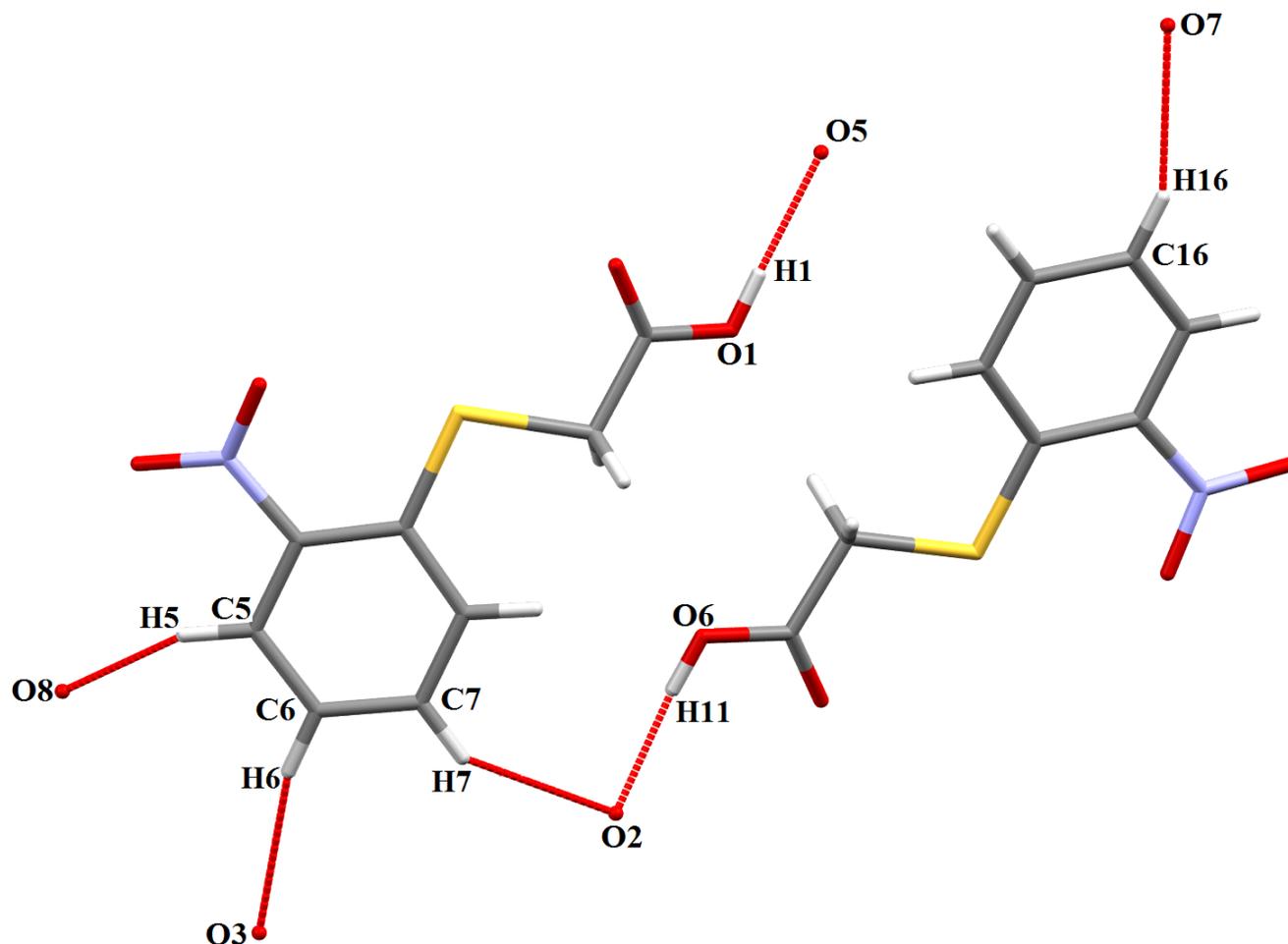


Figure 15 : Interactions intermoléculaires du composé (3) selon l'axe a^*

Les pointillés rouge représentent les interactions C-H...O et O-H...O

L'empilement cristallin du composé (3) stabilisé par les faibles interactions hydrogène génère la structure en forme de feuille ondulée parallèle aux plans [100] (Fig. 16). L'arrangement des molécules se fait sous forme de vagues successives le long de la maille (plan (b,c)).

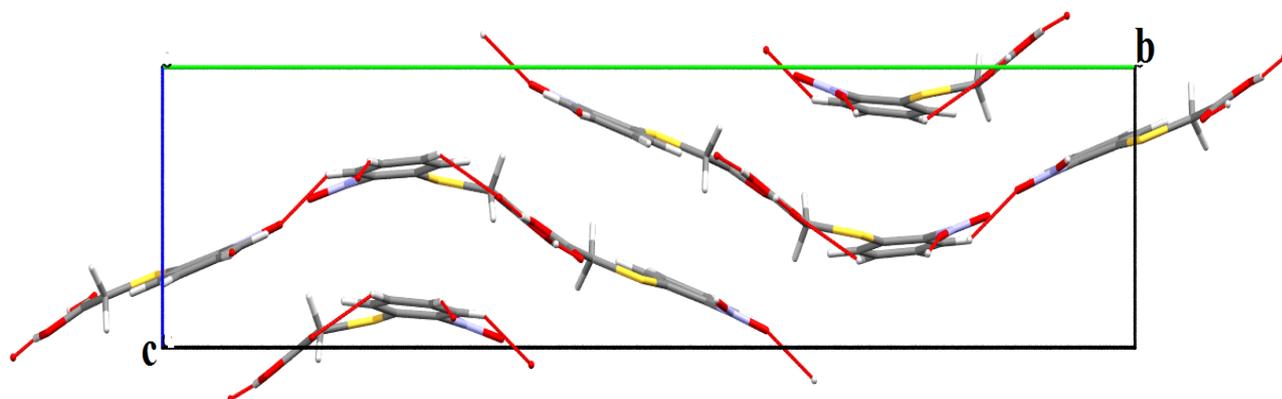


Figure 16 : Réseaux cristallin de l'arrangement des molécules du composé (3) dans le plan (b,c)

Ces feuilles ondulées sont reliées entre elles par des interactions intermédiaire intermoléculaires π - π entre les noyaux phényle [$Cg1-Cg1 = 3,785 (00) \text{ \AA}$] (Fig. 17).

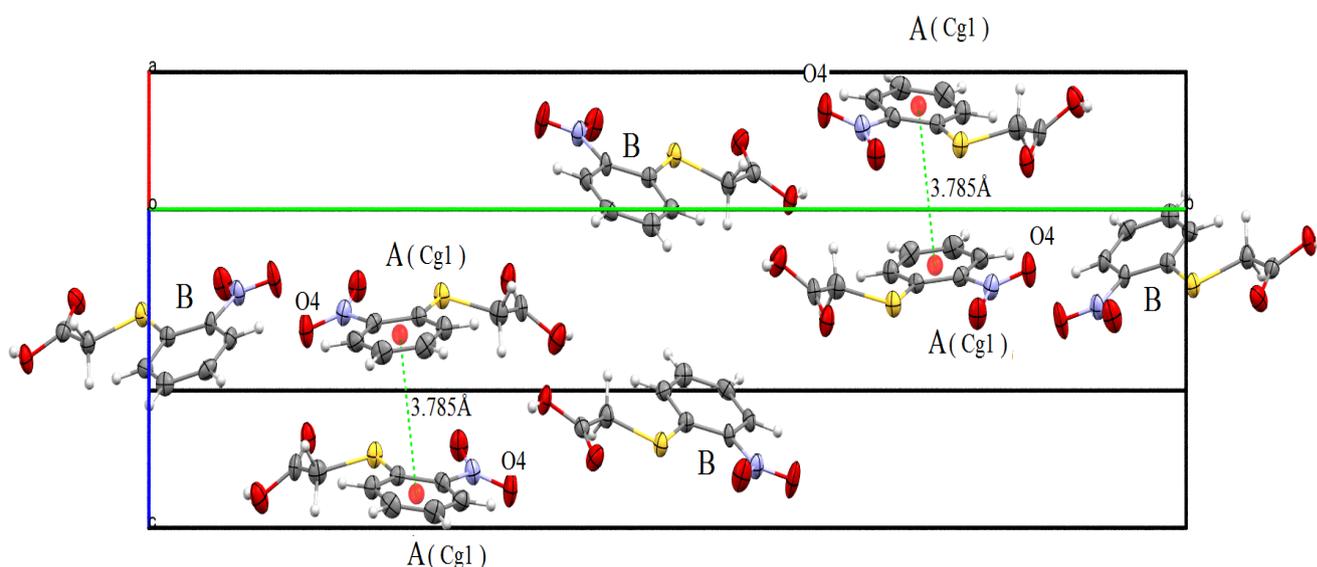


Figure 17 : Interactions intermédiaire intermoléculaires π - π (selon $a^* +x$) entre les noyaux phényle du composé (3) [$Cg1-Cg1$]

Les molécules **A** se recouvrent complètement. Ce recouvrement engendre une molécule **A** qui appartient à une vague et une seconde molécule **A** appartient à la vague juste dessous par un recouvrement latéral. Cependant, les molécules **B** ne représentent aucun recouvrement et elles sont décalées l'une par rapport à l'autre dans les deux vagues successives (Fig. 17).

II-4-6-2- Graphes et modèles des liaisons hydrogène du composé (3)

Une organisation des différentes liaisons hydrogène présentes dans le composé (3) nous a mené à quatre types de cycles (Fig. 18) :

- le premier est formé de quatre atomes donneurs, quatre atomes accepteurs et un degré de 18 qui représente le nombre d'atome inclus dans ce cycle noté $R^4_4(18)$.
- le deuxième est formé de deux atomes donneurs, deux atomes accepteurs et un degré de 12 qui représente le nombre d'atome inclus dans ce cycle noté $R^2_2(12)$.
- le troisième est formé de deux atomes donneurs, deux atomes accepteurs et un degré de 8 qui représente le nombre d'atome inclus dans ce cycle noté $R^2_2(8)$.
- le quatrième est formé de quatre atomes donneurs, trois atomes accepteurs et un degré de 28 qui représente le nombre d'atome inclus dans ce cycle noté $R^3_4(28)$.

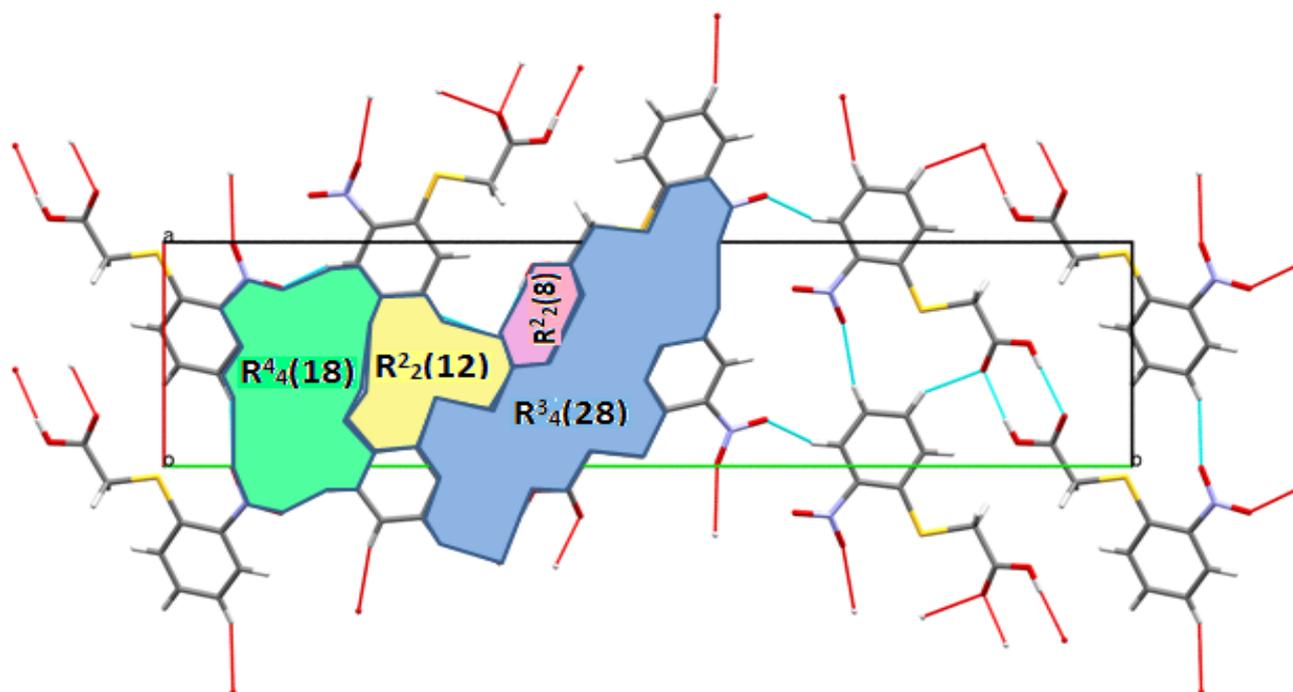


Figure 18 : Modèle de liaison hydrogène intermoléculaire du composé (3)

II-4-7- Comparaison entre les trois structures trouvées (1), (2) et (3)

Les trois composés **1**, **2** et **3** obtenus sont des nitrobenzènes. Ils cristallisent dans les systèmes monoclinique et orthorhombique avec les groupes d'espace $P2_1/c$ et $P2_12_12_1$. La comparaison entre les paramètres linéaires et angulaires des trois composés nitrobenzène est présentée dans le tableau **10**. On remarque que le volume est en concordance avec le nombre de motifs par maille Z et la formule du composé. Les structures cristallines montrent que ces produits forment des composés organiques de la gamme sulfoxyde.

Tableau 10. Comparaison entre les trois structures (1), (2) et (3)

Composés	Composé (1)	Composé (2)	Composé (3)
Formule chimique	$C_7H_6ClNO_3S$	$C_8H_6N_2O_3S$	$C_{16}H_{14}N_2O_8S_2$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	219.65	210.21	424.40
Symétrie	Monoclinique	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$P 2_1/c$
Paramètres de maille (Å)	$a = 12.2394 (5)$ $b = 5.5009 (2)$ $c = 14.5537 (11)$	$a = 5.4114 (2)$ $b = 10.7602 (4)$ $c = 15.1837 (5)$	$a = 7.9701(13)$ $b = 31.912(5)$ $c = 7.5016(12)$
Paramètres angulaire (°)	$\alpha = \gamma = 90.00(0)$ $\beta = 116.631 (4)$	$\alpha = \gamma = \beta = 90.00$	$\alpha = \gamma = 90.00(0)$ $\beta = 113.938(8)$
Volume (Å ³)	875.92 (9)	884.11 (5)	1743.8(5)
Z	4	4	4

Après l'étude structurale et la comparaison des longueurs et angles de liaison des trois composées organique, nous avons remarqué que la distance $S-C_{m\acute{e}thyle}$ varie entre $1.808(6)\text{Å}$ et $1.8429(15)\text{Å}$ [22] et la distance entre $C_{m\acute{e}thyle}$ et le groupement terminal entre $1.452(2)\text{Å}$ et $1.7703(14)\text{Å}$. Ceci peut être expliqué par l'étirement de la liaison par les groupements électro-négative de chaque composé (**1**), (**3**) et (**2**) successivement : $Cl > COOH > CN$.

On a remarqué que l'angle $C-C-N$ varie entre $116.1(5)^\circ$ et $117.72(12)^\circ$ du côté vide du noyau de benzène et de $120.16(12)^\circ$ et $121.3(5)^\circ$ du coté du substituant. Ceci peut être expliqué par l'encombrement stérique des deux groupements nitro et sulfynile en position *ortho* (Tableau 11).

On remarque que le soufre dans les composés (1) et (2) est tétraédrique car il est lié à quatre substituant différents. La somme des angles autour du soufre est inférieure à 360°, ce qui explique l'hybridation sp^3 . Le soufre est asymétrique est nécessairement chirale ou stéréogène.

Tableau 11. Comparaison entre les principaux longueurs (Å) et angles de liaison (°) des Composés 1, 2 et 3

Liaison	Composé (1)	Liaison	Composé (2)	Liaison	Composé (3)
S1—C6	1.819 (14)	S2—C2	1.819 (13)	S1—C3	1.757(5)
				S2—C13	1.763(5)
S1—O1	1.490 (10)	S2—O2	1.484 (11)	S — O	/
S1—C7	1.823 (14)	S2—C7	1.842 (15)	S1—C2	1.823(6)
				S2—C12	1.808(6)
C11—C7	1.770 (14)	C8—C7	1.452 (2)	C2—C1	1.480(8)
		N8—C8	1.133 (2)	C12—C11	1.498(8)
				C1—O1	1.320(7)
				C11—O6	1.314(7)
				C1—O2	1.219(7)
				C1—O5	1.214(7)
Angle de liaison	Composé(1)	Angle de liaison	Composé(2)	Angle de liaison	Composé(3)
O2—S2—C2	104.49 (6)	O2—S2—C2	104.49 (6)	C3—S1—C2	101.0(3)
O2—S2—C7	105.84 (7)	O2—S2—C7	105.84 (7)	C13—S2—C12	101.9(3)
C2—S2—C7	97.74 (7)	C2—S2—C7	97.74 (7)		

II-5-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les synthèses, l'analyse par diffractions des rayons X et les caractérisations structurales de trois nouveaux composés organiques de la gamme des sulfoxydes qui peuvent porter un grand intérêt pharmaceutique. Elles ont une formule générale de nitrobenzène sulfoxyde :

- 1-Chloromethylsulfinyl-2-nitrobenzène (**1**)
- 2-(2 Nitrophenylsulfinyl) acétonitrile (**2**)
- acide 2-nitrophenyl sulfonyl acétique (**3**)

L'étude comparative entre les trois nouveaux composés a montré que l'atome de soufre est asymétrique dans les deux premiers produits puisqu'elle est tétraédrique. Elle est liée à quatre substituants différents : un groupe de nitro benzène, un atome d'oxygène, un doublet libre de l'atome de soufre et un groupe de chlorure de méthyle dans le composé (**1**) et un groupement d'acétonitrile dans le composé (**2**). Ces deux composés sont des molécules contenant un seul atome asymétrique et est nécessairement chirale ou stéréogène. L'unité asymétrique du composé (**3**) comprend deux molécules indépendantes avec la même formule chimique. L'arrangement de ces deux molécules se fait sous forme de vagues successives le long de la maille

Dans les deux composés (**1**) et (**2**) le groupement électronégatif est perpendiculaire par rapport au groupement nitro benzène, par contre dans le composé (**3**) le groupement acide COOH se trouve dans le même plan que la fonction nitro benzène dans la molécule **B** tandis que dans la molécule **A**, le groupement acide COOH est un peu dévié du plan ce qui lui permet d'avoir un enchaînement sous forme de vague successive .

II-6-Références

- [1] a) Pellissier, H. *Tetrahedron*. 62 (2006) 5559.
b) Fernández, I.; Khiar, N. *Chem. Rev.* 103 (2003) 3651.
c) Carreño, M. C. *Chem. Rev.* 95 (1995) 1717.
- [2] a) Andersen, K. K. *Tetrahedron Lett.* 3 (1962) 93.
b) Andersen, K. K.; Gaffield, W.; Papanikolaou, N. E.; Foley, J. W.; Perkins, R. I. *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5637.
- [3] Mariz, R.; Luan, X.; Gatti, M.; Linden, A.; Dorta, R. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2172.
- [4] Han, Z.; Krishnamurthy, D.; Pflum, D.; Grover, P.; Wald, S. A.; Senanayake, C. H. *Org. Lett.* 4 (2002) 4025.
- [5] Carreño, M. C.; Des Mazery, R.; Urbano, A.; Colobert, F.; Solladié, G. *Org. Lett.* 6 (2004) 297.
- [6] Melzig, L., Rauhut, C. B. & Knochel, P. *Chem. Commun.* (2009) pp. 3536–3538.
- [7] Huang, J.-Y., Li, S.-J. & Wang, Y.-G.. *J. Carbohydr. Chem.* 29, (2010) 142–153.
- [8] Bolm, C.; Bienewald, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1996) 2640.
- [9] a) Egami, H.; Katsuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8940.
b) Masumoto, K.; Saito, B.; Katsuki, T. *Chem. Comm.* (2007) 3619.
- [10] Benmebarek, S., Boudraa, M., Bouacida, S. and Daran., J.- C. *Acta Crystallographica*. Section E, V 68 (2012) p. o3207.
- [11] Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, England.
- [12] Bruker (2011). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [13] Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 381–388
- [14] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* A64 (2008) 112–122.
- [15] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837–838.
- [16] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849–854.
- [17] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 565.
- [18] Macra, C.F., Bruno, I.J, Chisholm, J.A, Edgington, P.R., McCabe, P, Pidcock, E.,... Wood, P.A., *Journal of Applied Crystallography* 41(2) (2008) 466.
- [19] Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany
- [20] Sandra Ianelli, Amos Musatti, Mario Nardelli, Rois Benassi, Ugo Folli and Ferdinand Taddei; *J. Chem. soc. Perkin Trans.* 2 (1992).

- [21] Xue-Feng Zhu, Li-Ming Zhao, Guang-Feng Hou and Jin-Sheng Gao; *Acta Cryst.* E63 (2007) m1809
- [22] R. Alan Howie, James L. Wardell, Enrico Zanetti; *Journal of Organometallic Chemistry*, 431 (1992) 27-40
- [23] Konstantin S. Rodygin , Svetlana A. Rubtsova , Alexander V.Kutchin & Pavel A. Slepukhin ; Taylor & Francis “*Phosphorus, Sulfur, and Silicon*”, 186 (2011)1885–1894
- [24] Yan, Z. *Acta Cryst.* E66 (2010) o3311.
- [25] Kobayashi, K., Sato, A., Sakamoto, S. & Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3035–3045.
- [26] Benmebarek, S., Boudraa,M., Bouacida,S., and Merazig,H., *Acta Crystallographica.* Section E, V 69 (2013) p o432.
- [27] Dong-Sheng Ma; *Acta Cryst.* E63 (2007) o658–o659

Chapitre III

Complexes de Zn(II) et de Mo(II) à base de Sulfanilamide :

Etude Structurale des Complexes [ZnCl₂ (C₆H₈N₂O₂S)₂] et



III-1- Introduction

Les sulfanilamides ont été employées avec succès comme agents chimio thérapeutiques efficaces pour la prévention et la guérison des infections bactériennes dans les systèmes biologiques humains [1]. Par ailleurs, les médicaments à base de sulfanilamides (**Sch. 1**) et leurs complexes, ont des applications comme médicaments diurétique [2], anti-glaucome [3] ou des antiépileptiques [4], antifongiques [5], antivirales [6], antitumorale [7] et les anti-inflammatoires [8], parmi d'autres.

La sulfanilamide existe sous 03 formes cristallographiques α , β , γ [9, 10, 11]. L'étude structurale de ce composé montre comment le polymorphisme de la sulfanilamide est lié à ses capacités de liaison hydrogène polyvalentes [12]. Le polymorphisme de la sulfanilamide a été largement étudiée, mais de façon sporadique sur un certain nombre d'années [13].

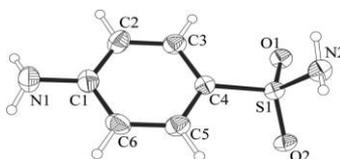


Schéma 1 : Ortep de la Sulfanilamide

L'étude approfondie de la structure cristalline des trois formes de sulfanilamide [14-17] et la caractérisation de sulfanilamide et ses dérivés complexes ont été rapportés [18-21]. Pendant ce temps, les sulfamides ont attiré une attention croissante à la chimie supramoléculaire et la chimie médicinale supramoléculaire [22], car il combine les fonctionnalités requises pour diverses activités biologiques et la coordination du métal à travers les groupements phénylamino et les groupements sulfonamino. Récemment, la modification des médicaments existants par une meilleure coordination à un centre de métal a suscité un intérêt considérable [23-25].

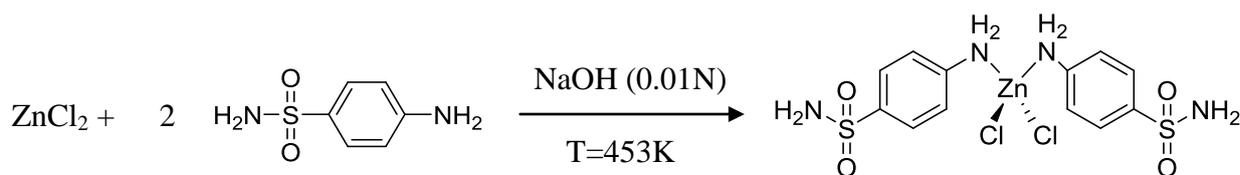
Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'étude de la coordination du ligand sulfanilamide à des métaux de transition. Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la structure de deux nouveaux complexes à base de sulfanilamide: bis(4-aminobenzènesulfonamide- κN^4)dichlorido zinc et le nitro(4-aminobenzènesulfonamide) molybdène. La caractérisation de ces complexes a été réalisée par les méthodes spectroscopiques infra rouges, par thermogravimétrie (TG) et par analyse élémentaire. Nous avons en plus utilisés la technique de la diffraction des rayons X, et les études structurales des deux complexes sont représentées.

III-2- Synthèse et caractérisations par spectroscopie infrarouge des complexes de Zinc et du Molybdène

III-2-1- Synthèse du complexe bis(4-aminobenzènesulfonamide- κN^4)dichlorido zinc

Le complexe bis(4-aminobenzènesulfonamide)dichlorido zinc(II) de formule $[ZnCl_2(NH_2C_6H_4SO_2NH_2)_2]$ (1) a été synthétisé par une réaction d'addition de la sulfanilamide avec le chlorure de zinc dans une solution de NaOH. Le mélange a été chauffé et mis sous agitation continue puis transférée dans un autoclave en acier inoxydable recouvert de téflon chauffé à 453 K. Après quelques semaines l'apparition des cristaux sous forme de bloc.

La réaction chimique est présentée dans le schéma réactionnel (Sch. 2).



Complexe (1)

Schéma 2 : Synthèse du complexe bis(4-aminobenzènesulfonamide- κN^4)dichlorido zinc

III-2-2-Synthèse du complexe nitro (4-aminobenzènesulfonamide) molybdène

Le complexe de nitro(4-aminobenzènesulfonamide) molybdène(II) de formule : $[Mo(C_{12}H_{17}N_4O_4S_2)_2]^{+2}.2(NO_3)^-$ (2) a été synthétisé par réaction d'addition du $Mo(CH_3COO)_2$ dissous dans une solution de l'acide nitrique avec de la sulfanilamide. Le mélange obtenu chauffé sous agitation puis mis dans un autoclave en acier inoxydable recouvert de téflon chauffé à 453 K. Après plusieurs jours des cristaux de couleur orange sont apparus sous forme d'aiguilles et sont insoluble dans l'eau.

La réaction chimique est présentée dans le schéma réactionnel (**Sch. 3**).

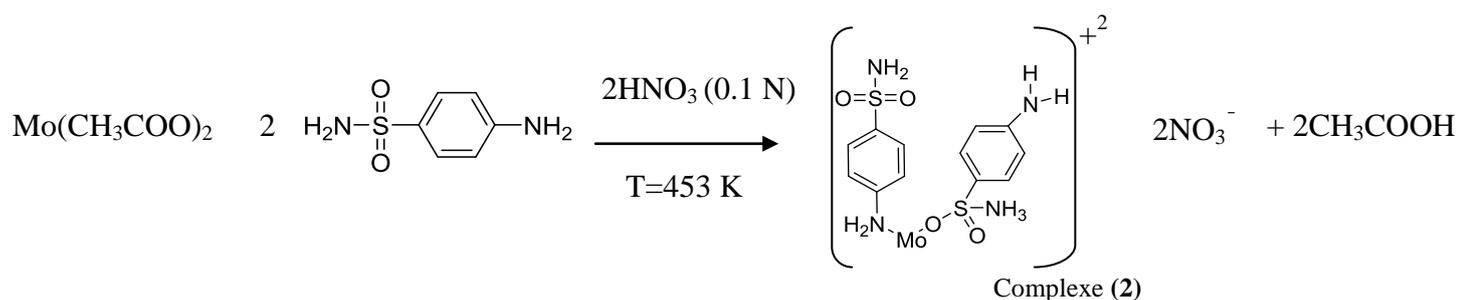


Schéma 3 : Synthèse du complexe nitro(4-aminobenzènesulfonamide) molybdène

III-2-3-Characterisation par spectroscopie infrarouge des deux complexes

Afin de préciser le mode de liaison et l'effet des ions de métal sur le ligand sulfanilamide, les spectres IR du ligand libre et les complexes métallique de Zn et de Mo ont été étudiés et affecté sur la base d'une comparaison soignée de leurs spectres (**Fig. 1, 2 et 3**).

Le nombre d'ondes de vibration calculées, positions et affectations pour la sulfanilamide on comparaison avec les nouveaux produits synthétisés représenté dans le tableau 1.

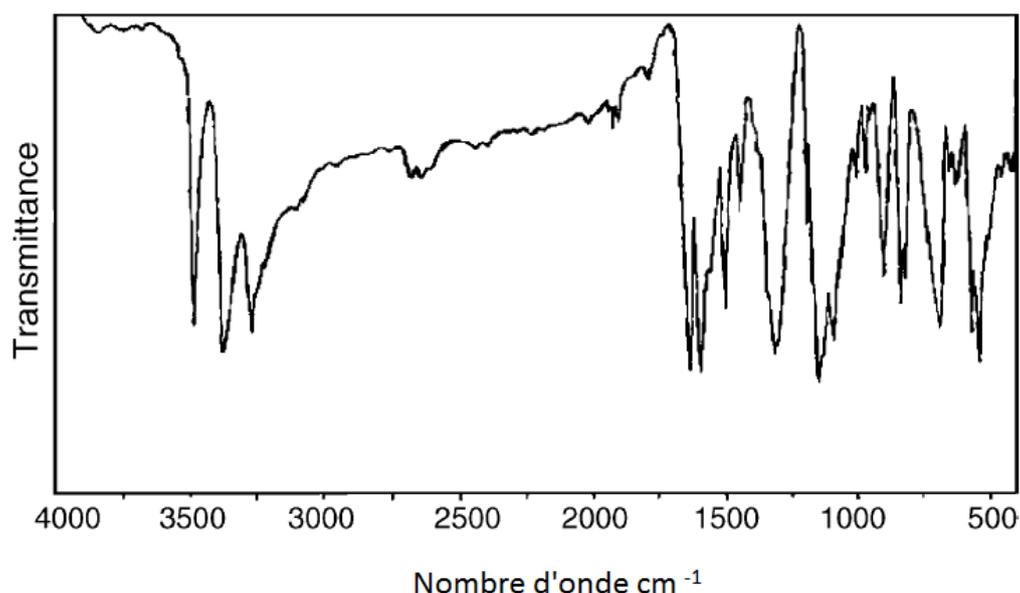


Figure 1 : Spectre IR de la sulfanilamide dans la plage de 4000-400 cm^{-1}

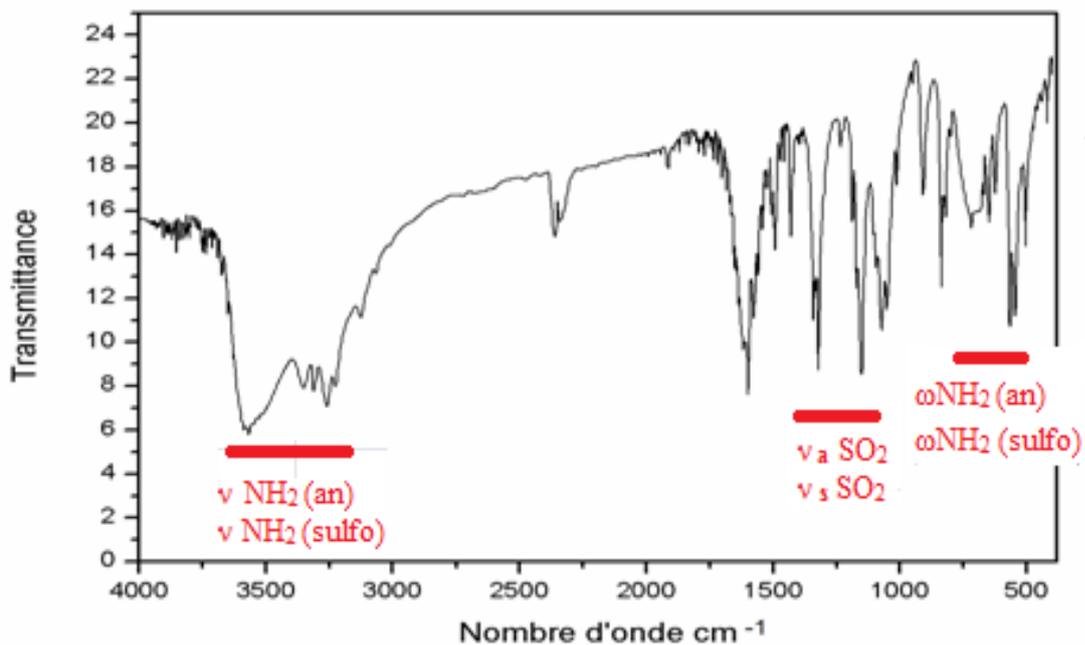


Figure 2 : Spectre IR du complexe (1) dans la plage de 4000-400 cm^{-1}

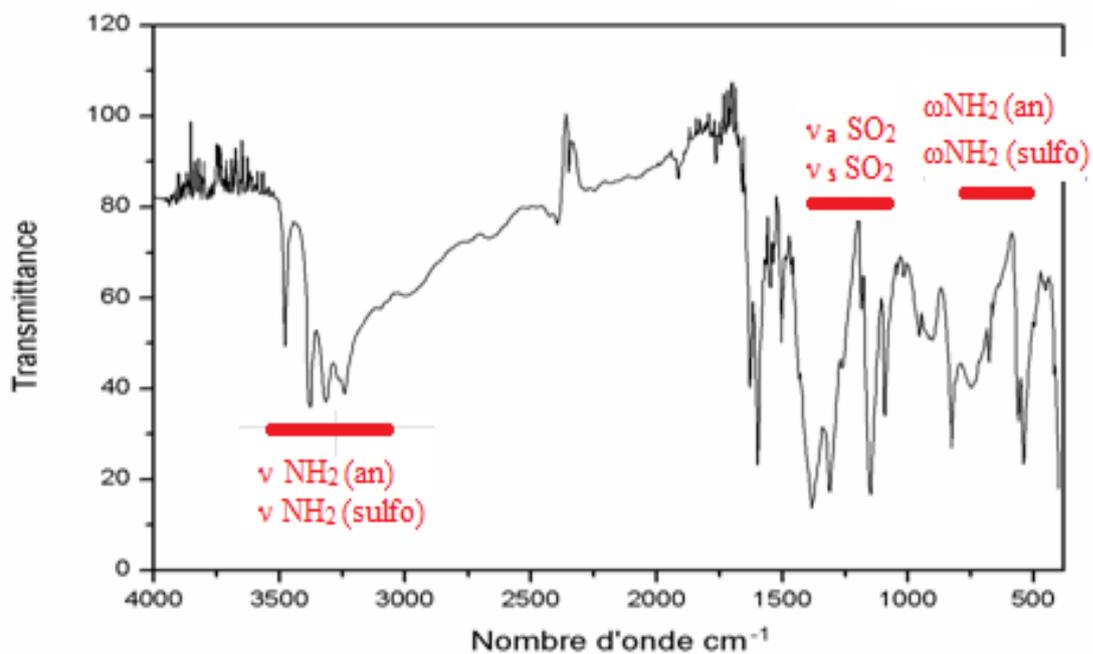


Figure 3 : Spectre IR du complexe (2) dans la plage de 4000-400 cm^{-1}

Tableau 1. Nombres d'ondes de vibration calculées, positions et affectations pour la sulfanilamide et les complexes (1) et (2) mesurées en infrarouge

ν calculé	$\nu_{\text{IR}} (\text{cm}^{-1})$ Sulfanilamide	$\nu_{\text{IR}} (\text{cm}^{-1})$ Complexe (1)	$\nu_{\text{IR}} (\text{cm}^{-1})$ Complexe (2)	Assignements
3490 3464	3478s	3550	3550	$\nu_{\text{a}}\text{NH}_2$ (an) $\nu_{\text{a}}\text{NH}_2$ (sulfo)
3384 3345	3375s 3266s	3250	3250	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ (an) $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ (sulfo)
1634	1629s	1600	1650	δ NH_2 (an)
1577	1573w	1550	1550	δ NH_2 (sulfo)
1346	1313vs br	1335	1300	$\nu_{\text{a}}\text{SO}_2$
1143	1147vs	1150	1150	$\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$
907	900s	900	900	$\nu\text{S-N}$
687	683s	600±50	600±50	ωNH_2 (sulfo)
652	626m	630	650	δSO_2
573	563s	580	/	ωSO_2
571	540s	550±50	550±50	ωNH_2 (an)

ν : stretching, δ : in-plane deformation, ω : wagging,

br: broad (large), **v**: very (très), **m**: medium (moyen), **s**: strong (fort), **w**: weak (faible),

sulf: sulfonamide, **an**: aniline.

Subscripts—**a**: asymmetric, **s**: symmetric.

Les spectres du ligand et des composés synthétisés contiennent environ plus que 50 adsorptions entre 400-4000 cm^{-1} .

Les modes étirés (stretching) νNH_2 de la sulfonamide sont attendus dans la région de **3230** à **3390** cm^{-1} et que l'anneau d'aniline dans la région de **3250** à **3480** cm^{-1} [26]. La base des calculs abinitio HF/6-21G* pour la sulfanilamide montre que ces vibrations sont situés dans la plage de **3345** à **3490** cm^{-1} . Dans les spectres des deux complexes (1) et (2) les vibrations sont situés entre **3250** à **3550** cm^{-1} correspond à la littérature. Le complexe (1) montre une large vibration à **3500** cm^{-1} par contre le complexe (2) montre plusieurs vibration fine moyenne ente **3200** à **3500** cm^{-1} correspond à la littérature [26].

Les bandes correspondant aux vibrations δNH_2 appartenant à l'anneau d'aniline et du groupe sulfonamide sont attendus dans la région 1620 ± 20 et $1565\pm 15\text{ cm}^{-1}$, respectivement [26]. Dans le spectre IR de la sulfanilamide, les vibrations δNH_2 d'aniline est observée à 1629 cm^{-1} et celle de groupe sulfonamide est observée à 1573 cm^{-1} . Les valeurs calculées sont 1634 et 1577 cm^{-1} , respectivement. Dans le spectre du complexe (1) en remarque une vibration moyennement intense à 1600 cm^{-1} et une très faible vibration à 1550 cm^{-1} par contre dans le spectre du complexe (2) les vibrations sont situés entre 1650 à 1550 cm^{-1} pour les deux fonctions, respectivement correspond à la littérature [26].

Le mode remuant (wagging) de ωNH_2 d'aniline est prévu dans la plage $620 \pm 100\text{ cm}^{-1}$ et NH_2 remuant de la sulfonamide dans la plage $690 \pm 40\text{ cm}^{-1}$ [26]. Le mode de remuant du groupe ωNH_2 d'aniline est observée à 540 cm^{-1} et le groupe sulfonamide à 683 cm^{-1} . Evans [27] ont rapporté une fréquence à 670 cm^{-1} et Topaçli et Topaçli [28] donne 644 cm^{-1} pour le mode de remuant du groupe ωNH_2 d'aniline. Dans le spectre des deux complexes (1) et (2), les vibrations sont $550\pm 50\text{ cm}^{-1}$ pour ωNH_2 aniline et de $600\pm 50\text{ cm}^{-1}$ pour ωNH_2 sulfonamide.

La vibration d'étirement (stretching) asymétrique de $\nu_a\text{SO}_2$ apparaît dans la zone $1330\pm 30\text{ cm}^{-1}$ et la contrepartie symétrique $\nu_s\text{SO}_2$ dans la région $1160\pm 30\text{ cm}^{-1}$ les deux avec une forte intensité [26-30]. Les bandes observées expérimentalement du ligand sulfanilamide à 1313 cm^{-1} sont affectées aux modes νSO_2 asymétriques, et 1147 cm^{-1} sont affectées au mode symétrique. Tandis que les calculs donnent 1346 et 1143 cm^{-1} pour les modes asymétriques et symétriques νSO_2 respectivement. Topaçli et Topaçli [28] a assignés 1317 et 1144 cm^{-1} expérimentalement pour les modes asymétriques et symétriques νSO_2 . Dans les spectres IR du complexe (1) les vibrations νSO_2 asymétrique sont observées à 1335 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} affectées au mode symétrique qui sont moins intense. Dans le complexe (2) les vibrations νSO_2 asymétrique sont observées à 1300 cm^{-1} avec grande intensité et 1150 cm^{-1} affectées au mode symétrique due à la coordination.

Les ciseaux de SO_2 est attribué dans la région $570\pm 60\text{ cm}^{-1}$ et la vibration remuant (wagging) SO_2 près de $520\pm 40\text{ cm}^{-1}$, les deux avec une intensité moyenne et clairement séparés [26]. Ils sont observés à 626 et 563 cm^{-1} dans le spectre IR du ligand sulfanilamide. Dans le spectre du complexe (1) SO_2 ciseaux est attribué à 630 cm^{-1} et la vibration remuant ωSO_2 observés à 580 cm^{-1} . La vibration remuant ωSO_2 dans le complexe (2) est observé à 650 cm^{-1} et l'absence de vibration ciseaux peut être expliquée par la coordination du SO.

Par calcul, le mode ν_{SN} fournit une faible bande à modérée dans la plage $905 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$. La vibration d'élongation (stretching) S–N présente une forte bande dans le spectre infrarouge à 900 cm^{-1} [26]. Dans les spectres par exemple de *N*-substitué 2-thiophenesulfonamides, Arcoria et al. [31] affecte à ν_{SN} la région de $900 \pm 65 \text{ cm}^{-1}$. Dans les spectres des complexes on remarque bien cette vibration à 900 cm^{-1} avec une intensité faible dans le premier complexe (1) et de forte intensité dans le deuxième complexe (2).

Ceci a été clairement confirmée par des études structurales, déterminées par diffraction de rayons X sur monocristal.

III-3-Caractérisation structurale du complexe (1)

Le composé (1) a été étudié par diffraction des rayons X sur monocristal. Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 150 K sur un diffractomètre automatique CCD *APEX2* [32] utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique permettant des enregistrements à basse température. L'affinement et la réduction des données de la structure ont été réalisés par le logiciel *SAINTE* [32]. La structure a été résolue en utilisant le programme *SIR-2002* [33] puis affinée par la méthode des moindres carrés avec le programme : *SHELXL-2013* [34], ces programmes se trouvent dans la suite de logiciel *WINGX* [35].

Les représentations graphiques ont été réalisées à l'aide des logiciels : *ORTEP-3* [36], *Mercury* [37] et *DIAMOND* [38].

Les détails concernant les données cristallographiques du complexe (1), la collecte des données et les résultats de l'affinement sont regroupés dans les trois tableaux (2, 3, 4). Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et la fonction amine ont été placés sur des positions calculées géométriquement, $C-H_{\text{aromatique}}=0.93\text{\AA}$, $N-H_{\text{amine}}=0.85\text{\AA}$, tel que $U_{\text{iso}}(H)=1.2U_{\text{eq}}(C)$ et $U_{\text{iso}}(H)=1.5U_{\text{eq}}(N)$.

Les paramètres de la maille, les résultats d'affinement détaillés, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les longueurs et les angles de liaisons de la structure décrites dans ce chapitre sont consignés en annexe II.

**Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du
complexe $[ZnCl_2(NH_2 C_6H_4 SO_2NH_2)_2]$**

a- Données cristallographiques :

Tableau 2	Formule chimique : $[ZnCl_2(NH_2 C_6H_4 SO_2NH_2)_2]$	Z = 4
	Couleur du cristal : Incolore	F(000) = 976
	Masse molaire (g.mol ⁻¹) : 480.68	Densité (mg.m ⁻³) : D _x = 1.774
	Système : Orthorhombique	Radiation Mo K α , λ (Å) = 0.71073
	Groupe d'espace : <i>Aba2</i>	Paramètres de la maille à partir de 805 réflexions
	Paramètres de maille (Å): a = 7.7957 (15) b = 27.916 (6) c = 8.2701 (17)	μ (mm ⁻¹) = 1.92
	Paramètres angulaire (°) : $\alpha = \beta = \gamma = 90.00$ (0)	Température (K) T = 150
	Volume (Å ³) = 1799.8 (6)	

b- Collection des données :

Tableau 3	Diffractomètre : Bruker APEXII CCD	Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ = 1563
	La source de Radiation : Tube scellé balayages φ et ω	$R_{int} = 0.075$
	Nombre de réflexions mesurées = 6151	Domaine angulaire : θ_{max} (°) = 27.4 θ_{min} (°) = 2.9
	Nombres réflexions indépendantes = 2051	Domaine des hkl : h = -10 → 10 k = -36 → 35 l = -10 → 10

c- Affinement

Tableau 4	Affinement sur F ²	Nombre de paramètres = 120
	Facteurs de reliabilité : $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.040$ $wR(F^2) = 0.067$	$(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$
	Estimée de la variance : S = 1.00	Densité électronique résiduelle (eÅ ⁻³) : $\Delta\rho_{max} = 0.38$ $\Delta\rho_{min} = -0.40$

III-4- Structure moléculaire

III-4-1- Description de la structure cristalline du complexe (1)

Le complexe $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]$ (**1**) cristallise dans le groupe d'espace $Aba2$ du système orthorhombique et représente une structure simple. L'unité asymétrique de ce complexe est constituée de la moitié de la molécule $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]$. L'ion Zn(II) se trouve sur un axe 2 avec une géométrie de coordination tétraédrique légèrement déformée. L'ion Zn(II) est coordonné à quatre atomes, deux atomes d'azote appartiennent aux groupes amino fixés directement à des cycles benzéniques du ligand sulfanilamide et deux chlores faisant déjà partie de l'environnement du Zinc.

L'environnement du cation métallique Zn(II) présente ainsi un tétraèdre de type $[\text{ZnL}_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{L} = \text{N}_{\text{sulfanilamide}}$). Le ligand sulfanilamide dans cette molécule est « monodenté ». La structure moléculaire du complexe (**1**) est représenté sur la (Figure 2).

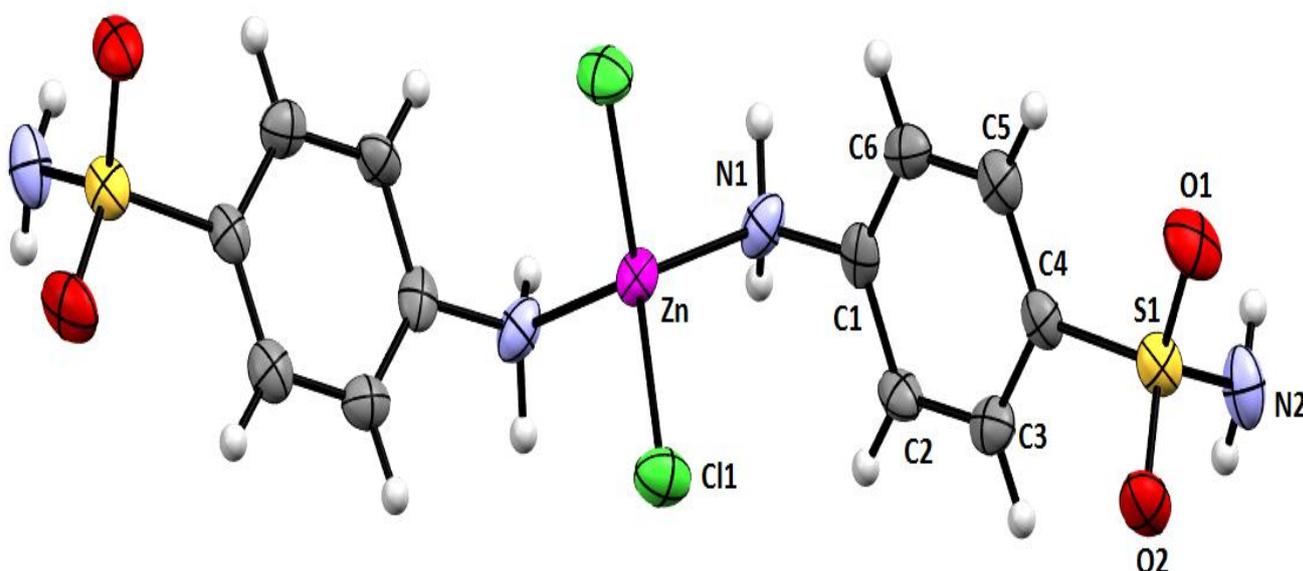


Figure 2 : Structure moléculaire du complexe (1) $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]$

Le tableau 5 résume les principales longueurs de liaison ainsi que les principaux angles de liaisons. L'angle $\text{Cl1}^i\text{—Zn1—Cl1}$ est $116.38(11)^\circ$ revient à l'encombrement des atomes de chlore situés dans un plan axial par rapport aux deux ligand, la valeur de l'angle $\text{N1}^i\text{—Zn1—N1}$ est $107.2(3)^\circ$ imposée par la coordination du ligand sulfanilamide, ce qui montre une hybridation sp^3 .

Les longueurs de liaison Zn–N est de $2.060(5)\text{Å}$ et la moyenne des distances Zn–Cl est de $2.2288(16)\text{Å}$. Ces longueurs de liaisons sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les complexes mononucléaires à base de dérivés du ligand sulfanilamide [39-40].

Tableau 5 : Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe (1)

Complexe (1)	Distance (Å)		Angles (°)	
	N1–Zn1	2.060 (5)	$\text{N1}^i\text{—Zn1—N1}$	107.2 (3)
Cl1–Zn1	2.228 (16)	$\text{N1}^i\text{—Zn1—Cl1}^i$	104.38 (14)	
Zn1–N1 ⁱ	2.060 (5)	N1—Zn1—Cl1^i	112.14 (13)	
Zn1–Cl1 ⁱ	2.228 (16)	$\text{N1}^i\text{—Zn1—Cl1}$	112.14 (13)	
		N1—Zn1—Cl1	104.38 (14)	
		$\text{Cl1}^i\text{—Zn1—Cl1}$	116.38 (11)	

L'examen des plans moyens des ligands chélates sulfanilamide a révélé que les deux ligands sont disposés sur deux plans croisé (**A** et **B**) : chaque groupement phénylamino, le soufre et un oxygène de chaque ligand est plan. Le second oxygène se situe au-dessus de ces plans. Les groupements amino NH_2 des sulfonyles sont perpendiculaires aux plans des noyaux. Nous avons alors calculé l'angle entre les deux plans qui contient les cycles benzénique des deux ligands coordonné à l'atome du zinc (II), il est de 112.92° (Figure 3).

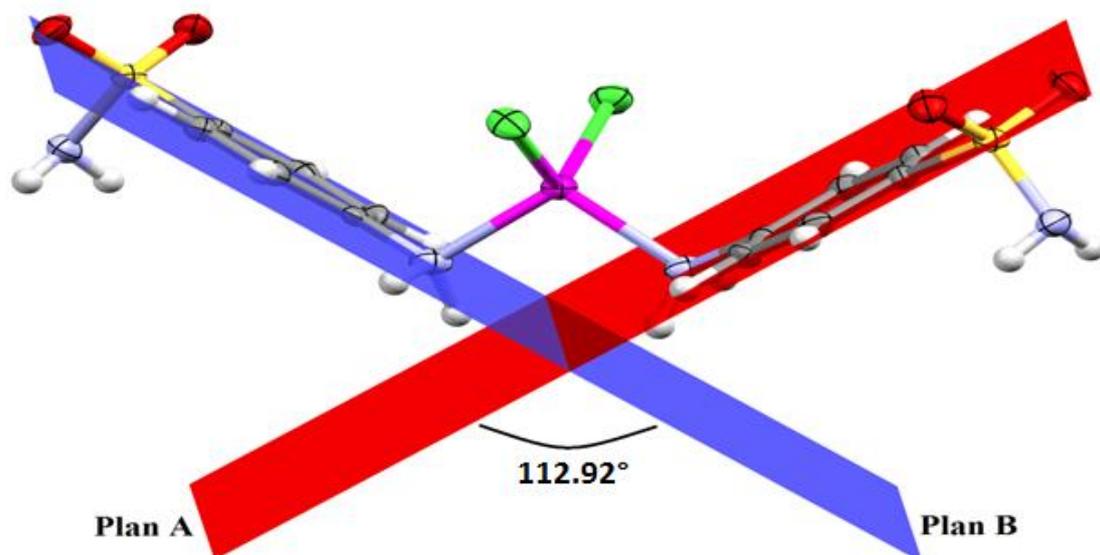


Figure 3 : Plans moyens des ligands sulfanilamide coordonné au zinc dans le complexe (1)



L'atome de zinc se trouve au centre d'un tétraèdre peu déformé (Figure 4, tableau 5). Ce dernier est formé par deux atomes de chlore et deux atomes d'azote du ligand sulfanilamide. Dans les cas des complexes tétraédriques (champ tétraédrique), les coordinats occupent les 4 sommets du cube huitième d'un cube CFC et le Zn centre du petit cube.

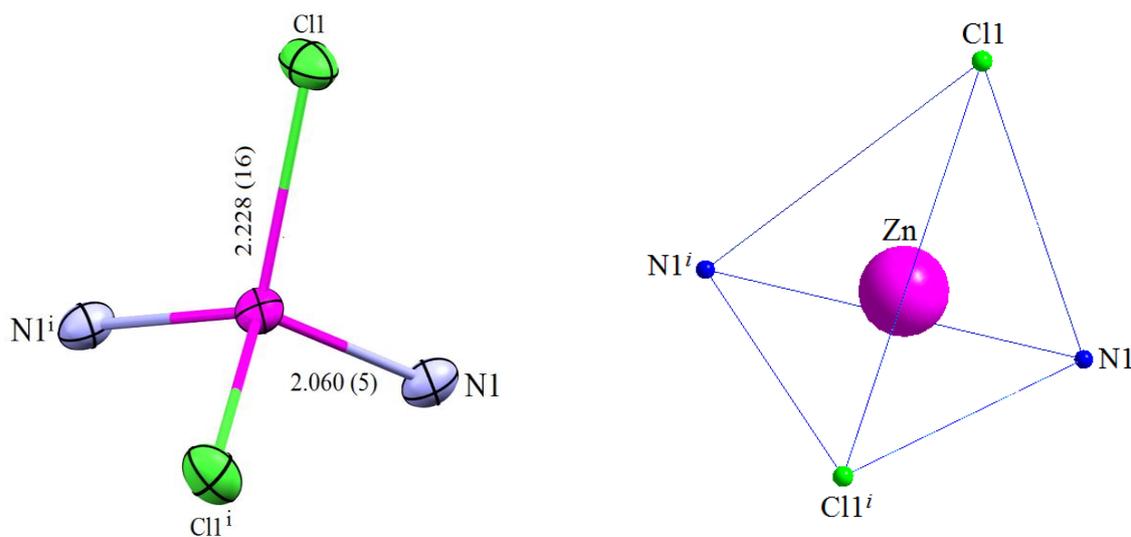


Figure 4 : Environnement du champ tétraédrique de l'atome du zinc au sein du composé (1)



La figure 5 montre l'enchaînement des tétraèdres $[ZnCl_2N_2]$ que forme l'atome du zinc du complexe (1) dans le plan (b,c) . L'agencement de ces tétraèdres apparaît sous forme de couches métalliques séparées par couches organique du ligand sulfanilamide.

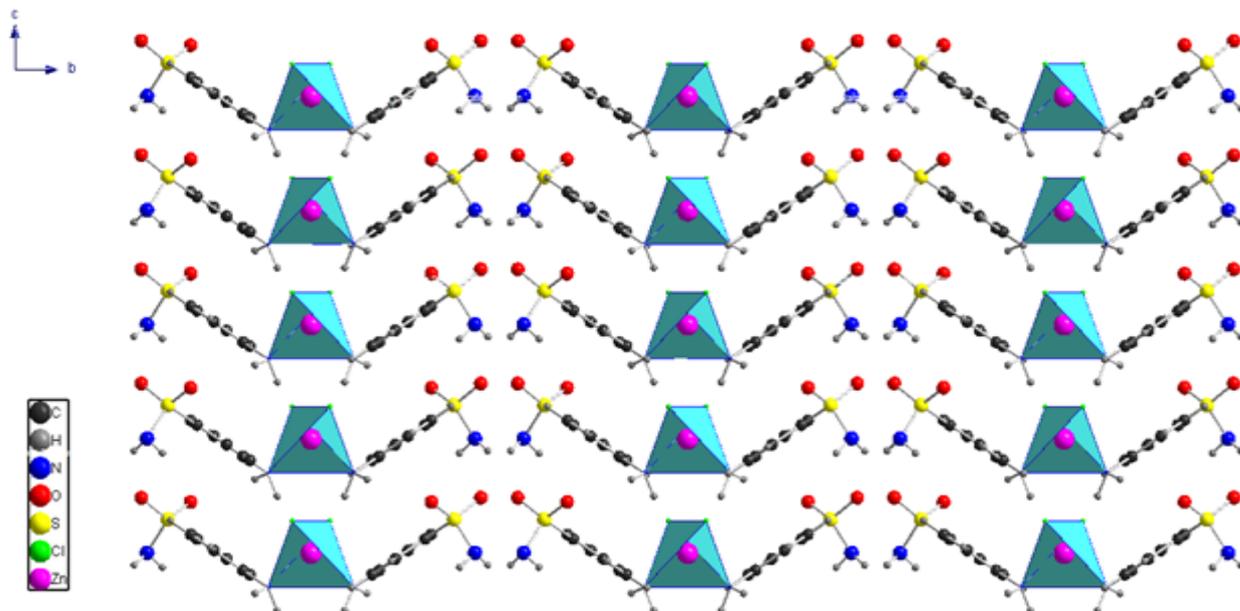


Figure 5 : *Projection des polyèdres formés par l'environnement du zinc dans le plan (b,c)*

L'arrangement des molécules du complexe (1) se fait selon des rangés où le métal de zinc de chaque molécule occupe les sommets et les centres des faces de la maille orthorhombique. La structure est répétée périodiquement selon le plan (b,c) (Figure 6).

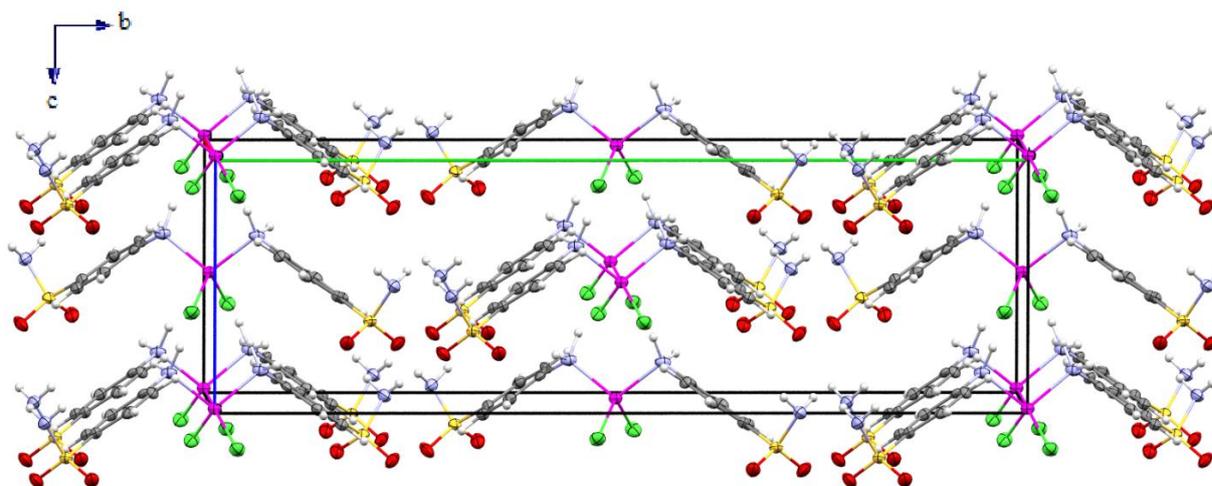


Figure 6: *Représentation en perspective de la maille orthorhombique du complexe (1)*

On distingue des couches à $c=0$ et $c=1/2$. Chaque couche des ligands sulfanilamides en zigzag. La figure 7 montre le décalage des deux couches l'une par rapport à l'autre.

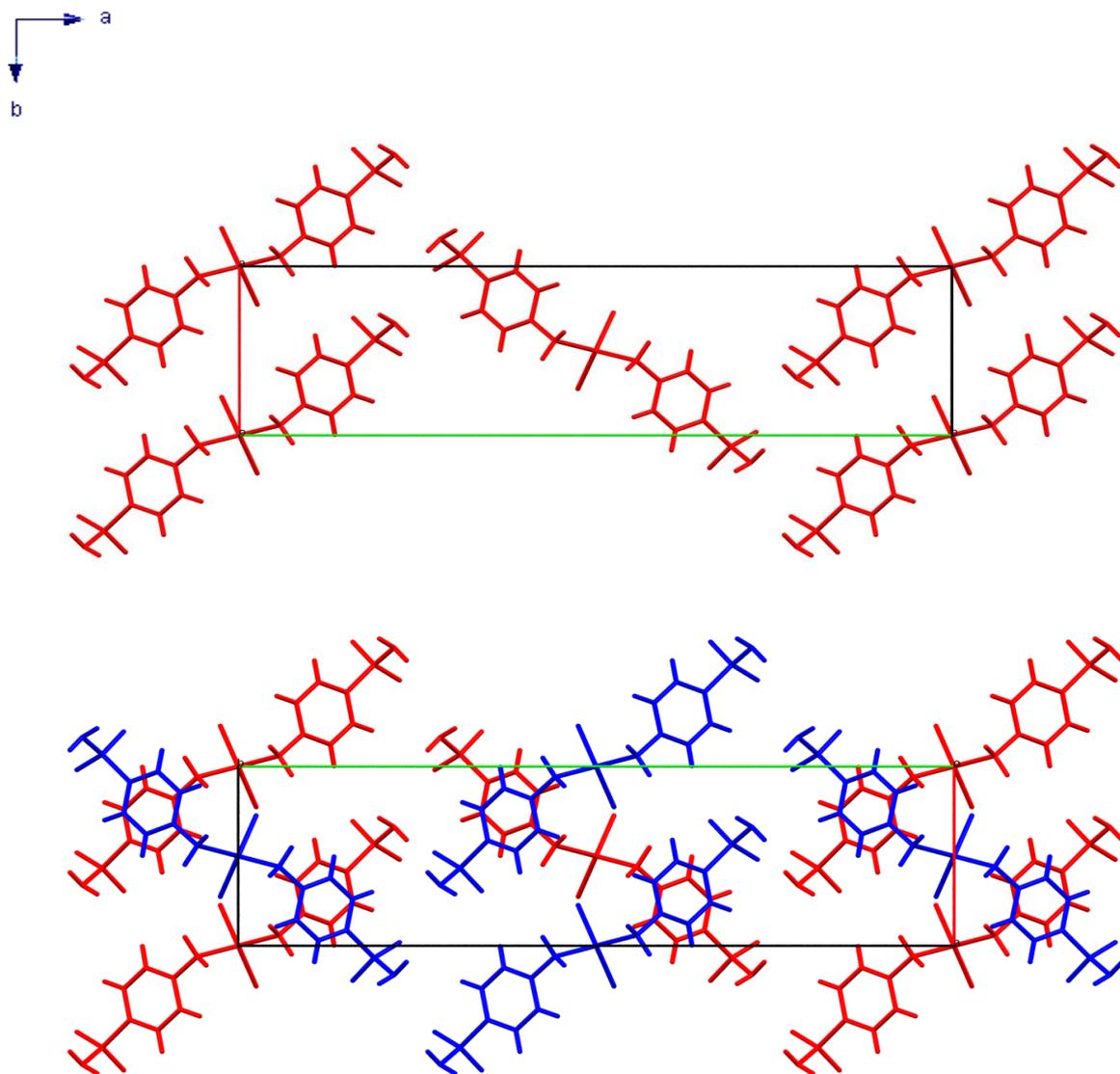


Figure 7: Le recouvrement entre deux couches ($c=0$ et $c=1/2$) du complexe (1) selon le plan (a,b) ($z+90$)

L'empilement des molécules peut être décrit sous forme de couches dans un arrangement en zigzag parallèle à (001) (Figure 8).

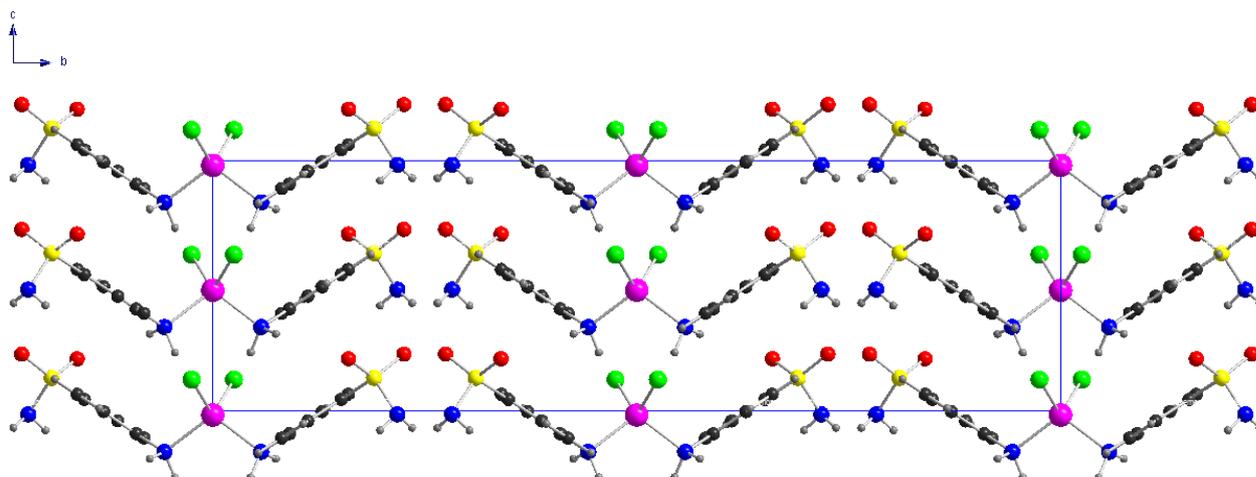


Figure 8: Empilement du complexe (1) via l'axe a montrant les couches successives alternant en zigzag parallèle au plan (001)

III-4-2- Liaisons hydrogènes

Au sein de la structure (1), la cohésion dans le cristal est assurée par des interactions hydrogènes intermoléculaires. Les atomes d'azote sulfonamidique agissent comme des atomes donneurs (Donneurs : **D**) et participent aux interactions des liaisons hydrogène du type N–H...O et N–H...Cl (Tableau 6; Figure 9) qui génèrent un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de force modérée. Selon Steiner [41] les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes basées sur les distances : D–A, H...A et sur les angles D–H...A (Tableau 7). Les distances D...A comprises entre 2,5 et 3,2 Å et angles D–H...A supérieurs à 130° assurant la jonction entre les différents ligands sulfanilamide du réseau cristallin.

Tableau 7 : Classification de Steiner

Liaison hydrogène	Forte	Modérée	Faible
A...D (Å)	2,2-2,5	2,5-3,2	> 3,2
A...H (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	> 2,2
D–H...A (°)	170-180	> 130	> 90

Les longueurs et angles de liaisons hydrogène, répertoriées dans le tableau 6, sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans des complexes contenant la sulfanilamide [39].

Tableau 6 : *Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe (1)*

Complexe (1)	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Type
	N1—H1A...Cl1 ⁱ	0.99	2.50	3.327 (5)	141	Modérée
	N2—H1N...O2 ⁱⁱ	0.86 (5)	2.10 (6)	2.891 (8)	152 (5)	Modérée
	N2—H2N...O1 ⁱⁱⁱ	0.86 (5)	2.18 (6)	3.015 (8)	163 (5)	Modérée

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

Les liaisons hydrogène relient l'atome d'oxygène O1ⁱ (Accepteurs : **A**) d'une molécule et l'atome d'azote N2 (Donneur : **D**) à travers l'atome d'hydrogène H2 du complexe d'un réseau adjacent avec O1ⁱⁱⁱ...H2 de 2.18(6) Å. Elles relient l'atome d'oxygène O2ⁱⁱ (Accepteurs : **A**) de la même molécule et l'atome d'azote N2 (Donneur : **D**) à travers l'atome d'hydrogène H1 d'un autre complexe du même réseau adjacent avec O2ⁱⁱ...H1 de 2.10(6) Å. Elles relient également l'atome de chlore Cl1 (Accepteurs : **A**) et l'atome d'azote N1 (Donneur : **D**) à travers l'atome d'hydrogène H1A du groupe aniline du ligand sulfanilamide d'un complexe d'un autre réseau adjacent avec Cl1ⁱ...H1A de 2.50 Å (Figure 9).

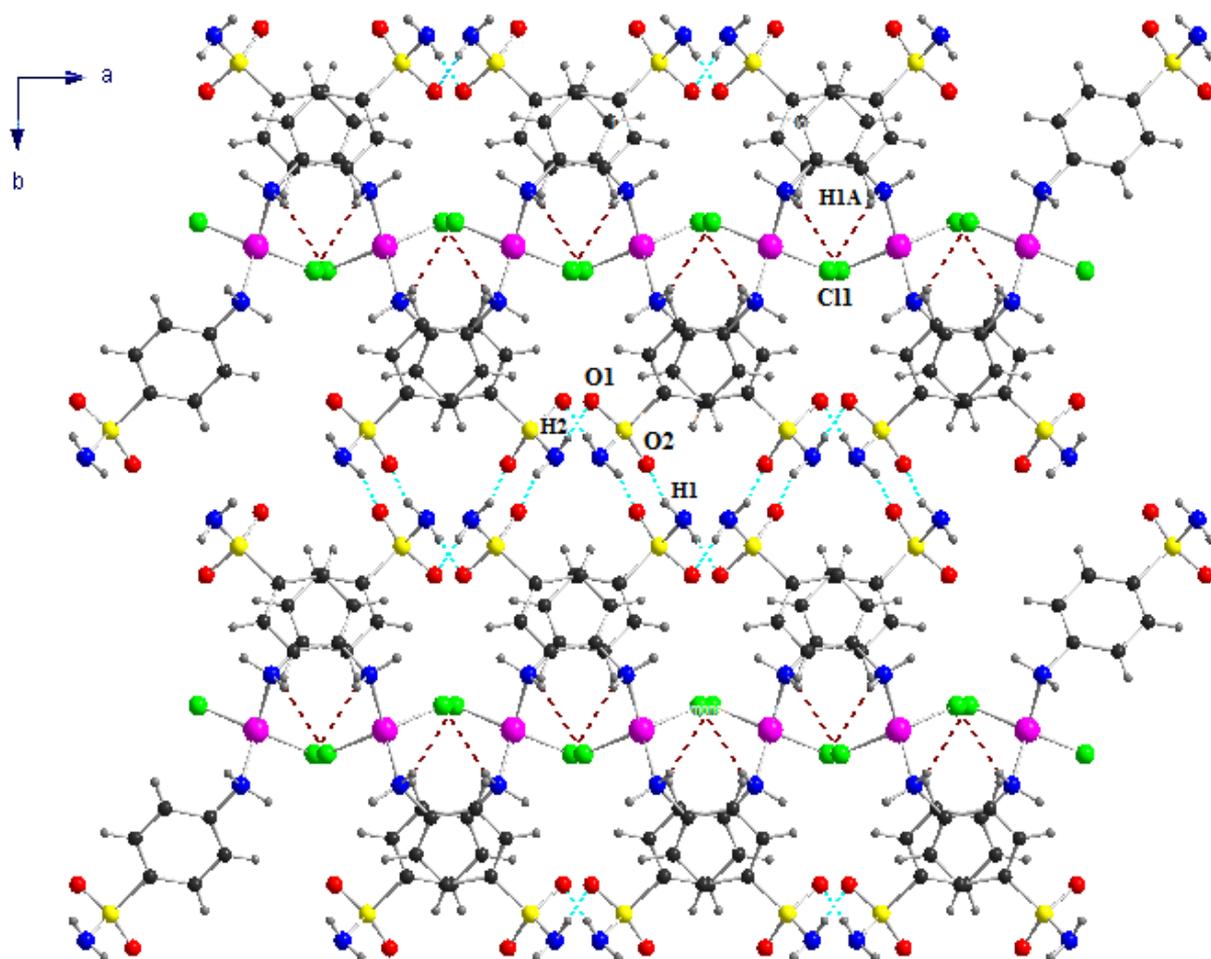


Figure 9: Représentation des interactions intermoléculaires de type hydrogène observées dans le complexe (**1**).

Les pointillés rouges représentent les interactions intermoléculaires N–H...O et N–H...Cl

III-5- Caractérisation structurale du complexe (2)

Le complexe (2) a été étudié par diffraction des rayons X sur monocristal. Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 293 K sur un diffractomètre automatique CCD *APEX2* [32] utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique permettant des enregistrements à basse température. L'affinement et la réduction des données de la structure ont été réalisés par le logiciel *SAINT* [32]. La structure a été résolue en utilisant le programme *SIR-2002* [33] puis affinée par la méthode des moindres carrés avec le programme *SHELXL-2013* [34], ces programmes se trouvent dans la suite de logiciel *WINGX* [35].

Les représentations graphiques ont été réalisées par les logiciels *ORTEP-3* [36], *Mercury* [37] et *DIAMOND* [38].

Les détails concernant les données cristallographiques du complexe (2), la collecte des données et les résultats de l'affinement sont regroupés dans les trois tableaux (8, 9, 10). Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et la fonction amine ont été placés sur des positions calculées géométriquement, $C-H_{\text{aromatique}} = 0.93 \text{ \AA}$, $N-H_{\text{amine}} = 0.85 \text{ \AA}$, tel que $U_{\text{iso}}(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(C)$ et $U_{\text{iso}}(H) = 1.5 U_{\text{eq}}(N)$.

Les paramètres de la maille, les résultats d'affinement détaillés, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les longueurs et les angles de liaisons de la structure décrites dans ce chapitre sont consignés en annexe II.

**Données cristallographique, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du
complexe $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2]^{+2} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$**

a- Données cristallographiques :

Tableau 8	Formule chimique : $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2]^{+2} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$	Z = 4
	Couleur du cristal : Orange	F(000) = 2016
	Masse molaire (g.mol ⁻¹) : 997.33	Densité (mg.m ⁻³) D _x = 1.917
	Symétrie : Orthorhombique	Radiation Mo K α , λ (Å) = 0.71073
	Groupe d'espace : P b c a	Paramètres de la maille à partir de : 18914 réflexions
	Paramètres de maille (Å) : a = 13.9041(5) b = 13.2572(7) c = 18.7436(8)	μ (mm ⁻¹) = 0.928
	Paramètres angulaire (°) : $\alpha = \beta = \gamma = 90.00$ (0)	Température (K) T = 293(2)
	Volume (Å ³) = 3455.0 (3)	

b- Collection des données :

Tableau 9	Diffractomètre : Bruker APEXII CCD	Nombre de réflexions avec I > 2 σ (I) = 3307
	La source de Radiation : Tube scellé balayages φ et ω	R _{int} = 0.0300
	Nombre de réflexions mesurées = 18914	Domaine angulaire : θ_{max} (°) = 26.90 θ_{min} (°) = 3.07
	Nombres réflexions indépendantes = 3737	Domaine des hkl : h = -17 → 16 k = -16 → 16 l = -23 → 23

c- Affinement

Tableau 10	Affinement sur F ²	Nombre de paramètres = 246
	Facteurs de re-liabilité : R[F ² > 2 σ (F ²)] = 0.0528 wR(F ²) = 0.1761	$\Delta/\sigma_{\text{max}}$ = 0.0189
	Estimée de la variance : S = 1.076	Densité électronique résiduelle (e Å ⁻³) : $\Delta\rho_{\text{max}}$ = 2.549 $\Delta\rho_{\text{min}}$ = -1.282

III-6- Structure moléculaire

III-6-1- Description de la structure cristalline du complexe (2)

Le complexe $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)]^{+2} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$ (2) cristallise dans un groupe d'espace ($P bca$) du système orthorhombique. Ce complexe diffère du complexe (1) par la coordination du ligand sulfanilamide. L'unité asymétrique comprend un ion métallique Mo(II), deux ligands de sulfanilamide coordonné au métal et un anion de nitro cristallographiquement indépendants, tous situés sur des positions générales (figure 10).

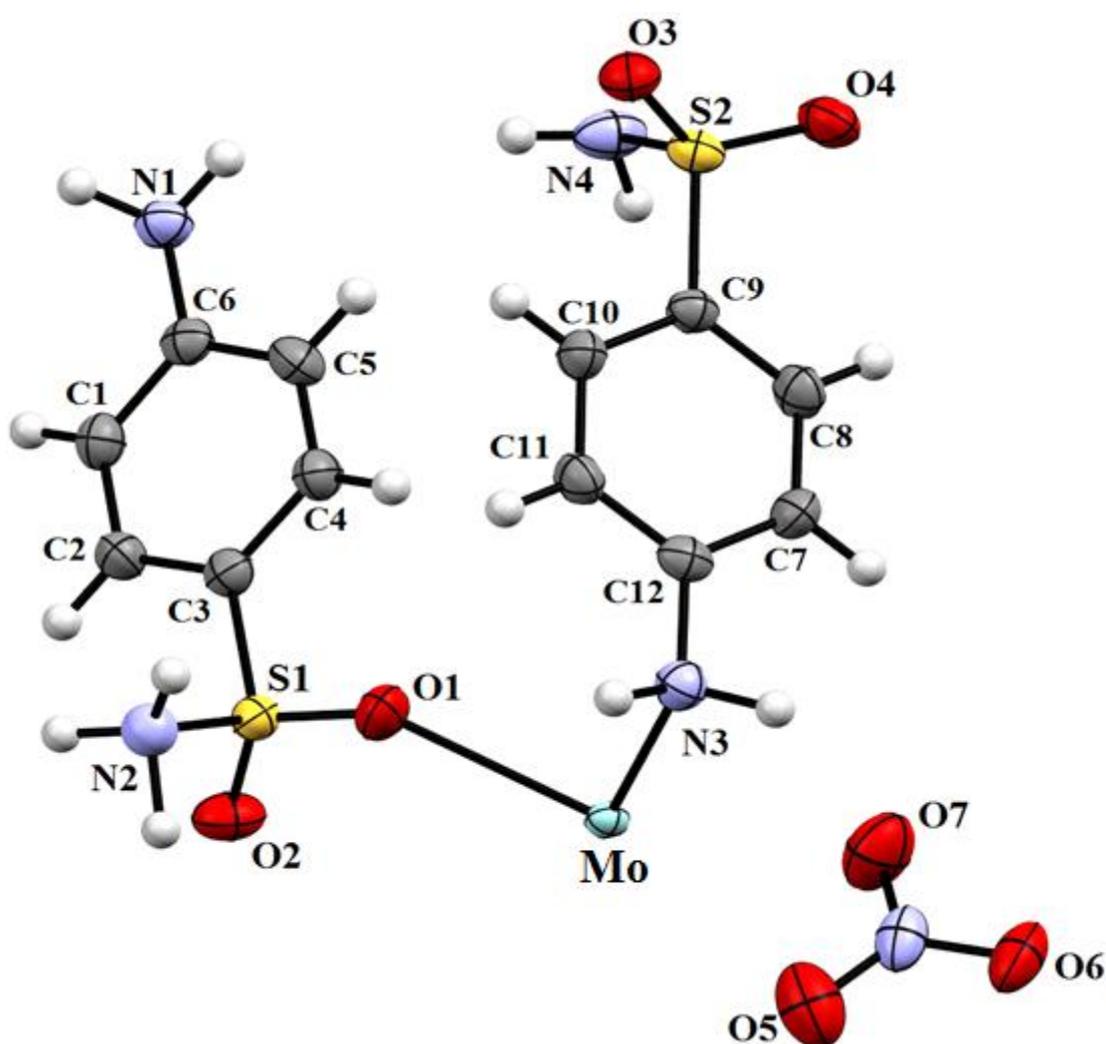


Figure 10 : Unité asymétrique du complexe (2) : $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)]^{+2} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$
(Vues en perspective de l'entité cationique et de l'anion NO_3^-)

Le polyèdre de coordination de l'ion métallique Mo(II), de type $[ML_4]$ ($L=N_{\text{sulfanilamide}}, O_{\text{sulfanilamide}}$), présente une géométrie pyramidale déformée. Ce polyèdre est généré à partir d'un plan équatorial (MoN_3), comprenant trois atomes d'azote (N1, N3, N4) appartenant aux trois ligands chélates sulfanilamide; la position axiale implique l'atome d'oxygène (O1) issu d'un quatrième ligand sulfanilamide (Figure 11). L'atome de Mo et les trois atomes d'azote qui définissent son environnement de coordination se situent presque dans le même plan. Le ligand sulfanilamide dans cette molécule est « bidenté ».

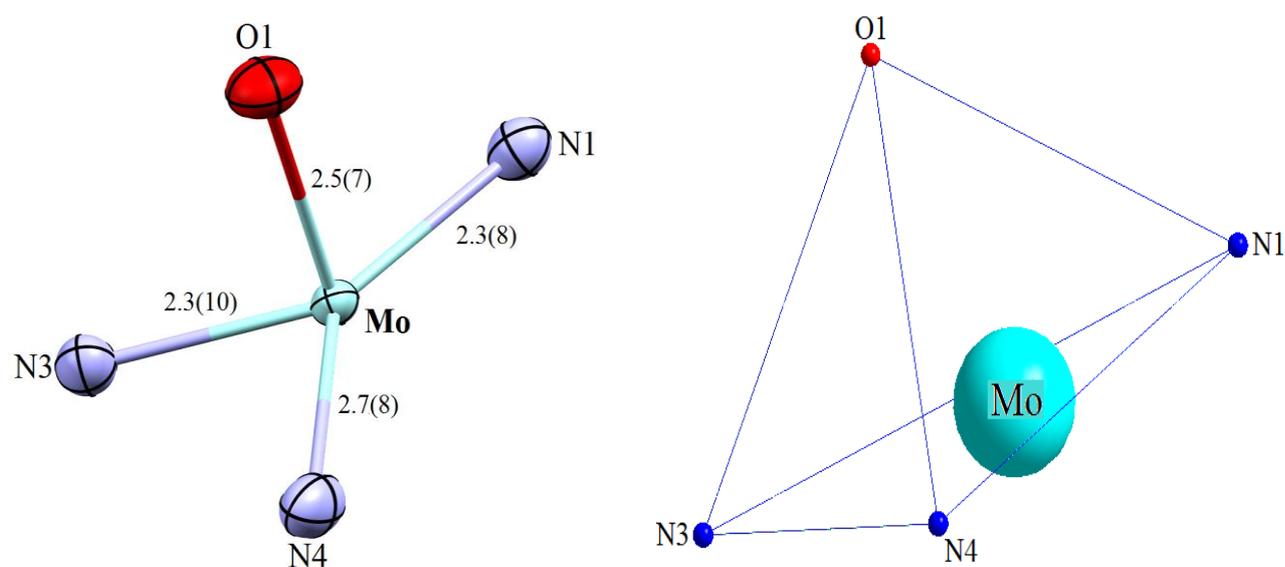


Figure 11 : Environnement du zirconium au sein du composé (2)



Le complexe polynucléaire (2) présente une forme spirale selon le plan (b,c) , l'enchaînement des tétraèdres dans ce complexe est illustré sur la figure 12.

Le ligand sulfanilamide adopte un mode de coordination « bidenté » en chaîne répétitive et symétrique. Ce dernier coordine de deux façons: le premier ligand coordine le métal avec un oxygène O1 de la fonction sulfonylamino et un azote N1 de la fonction phénylamino, tandis que le deuxième ligand coordine le métal avec l'azote N3 de la fonction phénylamino et l'azote N4 de la fonction sulfonylamino. Ce mode de coordination génère la structure polymère représentée sur la figure 13. Quant à l'anion nitrate qui accompagne le complexe de zirconium n'est pas coordonné, chaque entité d'anion NO_3^- accompagne un métal.

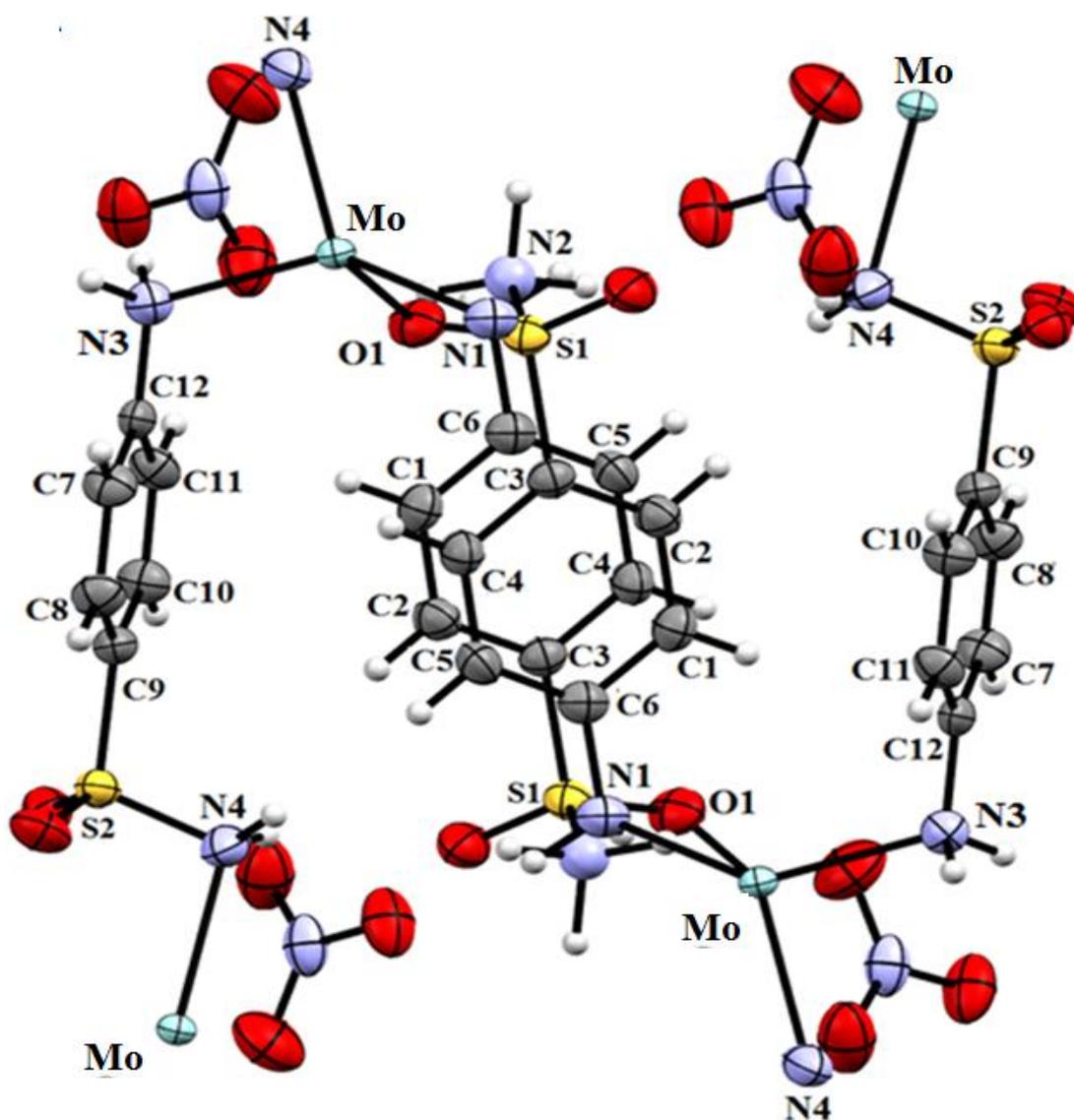


Figure 13 : Mode de coordination du complexe (2): $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)]^{+2} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$

La géométrie du ligand sulfanilamide est similaire à celle étudié dans la première partie de ce chapitre III. Dans le tableau 12 une comparaison entre les différents angles et liaisons des deux ligands similaires coordiné au métal du molybdène. Les liaisons Mo-N_{phénylamino} sont (2.3(8)Å et 2.3(10)Å) respectivement comme déclaré dans plusieurs travaux [44], les liaisons Mo-N_{sulfonylamino} et Mo-O_{sulfonylamino} sont de (2.7(8)Å et 2.5(7)Å) respectivement. Elles sont plus grandes que celles décrites dans la bibliographie [45]. Dans un deuxième temps, les angles C6-N1-Mo_(phénylamino) et C12-N3-Mo_(phénylamino) sont de (112(9)°-112(6)°) respectivement, tandis que S2-N4-Mo_(sulfonylamino) (99(10)°) est beaucoup plus petite que l'angle S1-O1-Mo_(sulfonylamino) qui est de 140(3)°.

Tableau 12. Longueurs et angles de liaison du ligand sulfanilamide dans le complexe (2)

	Distance (Å)				Angles (°)			
	Ligand 1		Ligand 2		Ligand 1		Ligand 2	
	Complexe 2	Mo-N1	2.3(8)	Mo-N3	2.3(10)	O1-S1-O2	120(10)	O3-S2-O4
Mo-O1		2.5(7)	Mo-N4	2.7(8)	O1-S1-N3	106(10)	O3-S2-N4	106(10)
S1-O1		1.4(6)	S2-O3	1.4(4)	O2-S1-N3	107(10)	O4-S2-N4	106(10)
S1-O2		1.4(5)	S2-O4	1.4(4)	O1-S1-C3	108(3)	O3-S2-C9	109.5(16)
S1-N3		1.6(5)	S2-N4	1.6(7)	O2-S1-C3	107(10)	O4-S2-C9	108(10)
S1-C3		1.8(7)	S2-C9	1.8(7)	N3-S1-C3	109(10)	N4-S2-C9	109(10)
N1-C6		1.4(6)	N2-C12	1.4(6)	S1-O1-Mo	140(3)	S2-N4-Mo	99(10)
C1-C2		1.4(6)	C8-C7	1.4(6)	C2-C1-C6	120(10)	C7-C8-C9	120(9)
C1-C6		1.4(5)	C8-C9	1.4(4)	C6-N1-Mo	112(9)	C12-N3-Mo	112(6)
C3-C2		1.4(6)	C9-C10	1.4(4)	C2-C3-C4	121(10)	C8-C9-C10	120(10)
C3-C4		1.4(5)	C12-C11	1.4(4)	C2-C3-S1	120(5)	C8-C9-S2	121(9)
C5-C4		1.4(6)	C12-C7	1.4(4)	C4-C3-S1	119(10)	C10-C9-S2	119(10)
C5-C6		1.4(6)	C11-C10	1.4(6)	C4-C5-C6	121(6)	C12-C11-C10	120(9)
Anion NO ₃ ⁻				C5-C6-C1	119(10)	C11-C12-C7	120(10)	
				C1-C2-C3	120(6)	C8-C7-C12	120(10)	
O5-N5		1.2(3)		C5-C6-N1	122(5)	C11-C12-N2	120(10)	
O6-N5		1.2(4)		C1-C6-N1	119(10)	C7-C12-N2	121(10)	
N5-O7		1.2(5)		C5-C4-C3	119(10)	C11 C10 C9	119(10)	
				Anion NO ₃				
				O5-N5-O7		120(10)		
				O5-N5-O6		121(10)		
				O7-N5-O6		119(7)		

L'enchaînement des polyèdres de molybdène avec les ligands sulfanilamide est représenté sur la figure 14 (plan (a,c)). L'agencement de ces tétraèdres apparaît sous forme de couches métalliques séparées par les couches organiques de la sulfanilamide. On remarque que chaque paire de polyèdre est inversé l'un par rapport à l'autre, accompagné de paire d'anion nitro NO_3^- .

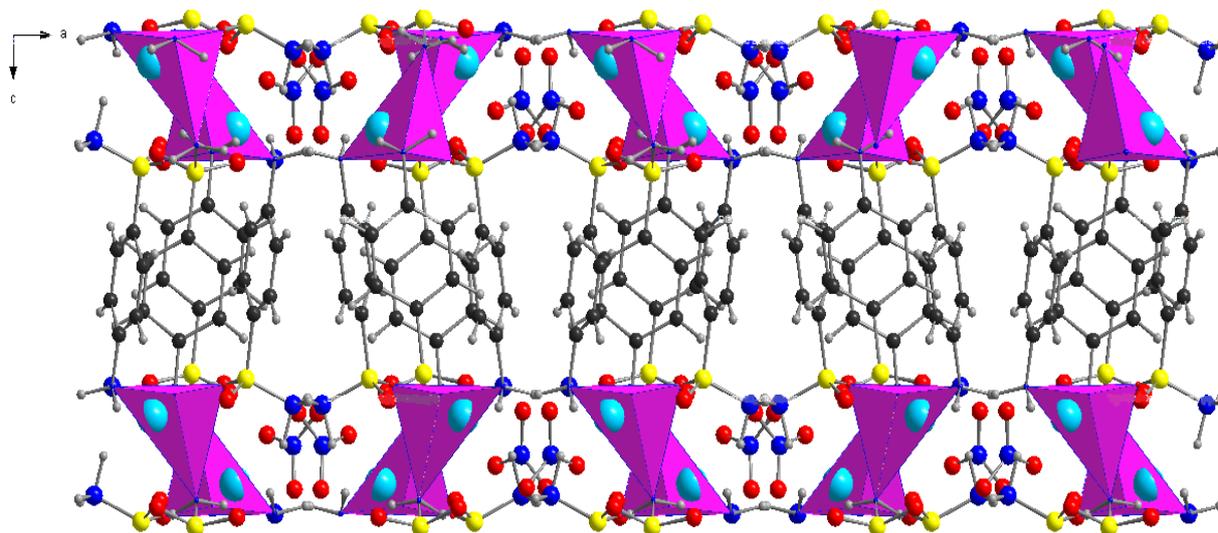


Figure 14 : *Enchaînement des polyèdres formés par l'environnement du molybdène dans le plan (a,c) .*

Les centres de la maille de la structure $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2]^{+2} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$ (2) occupent les sommets, les faces et le centre de la maille orthorhombique tandis que les anions nitrate NO_3^- occupent le centre de chaque quart de la maille se qui donne huit anions par maille. La structure est répétée périodiquement (Figure 15).

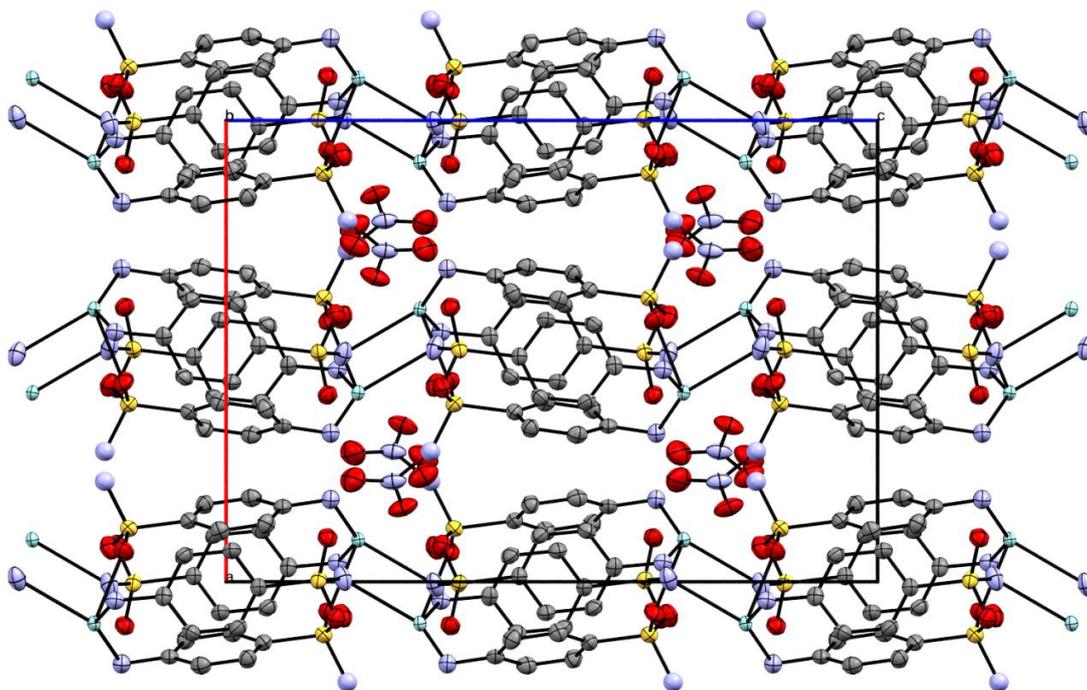


Figure 15: *Enchaînement du complexe (2) selon les plans (a,c)*

La structure présente des cavités selon l'axe *c*, (figure 16).

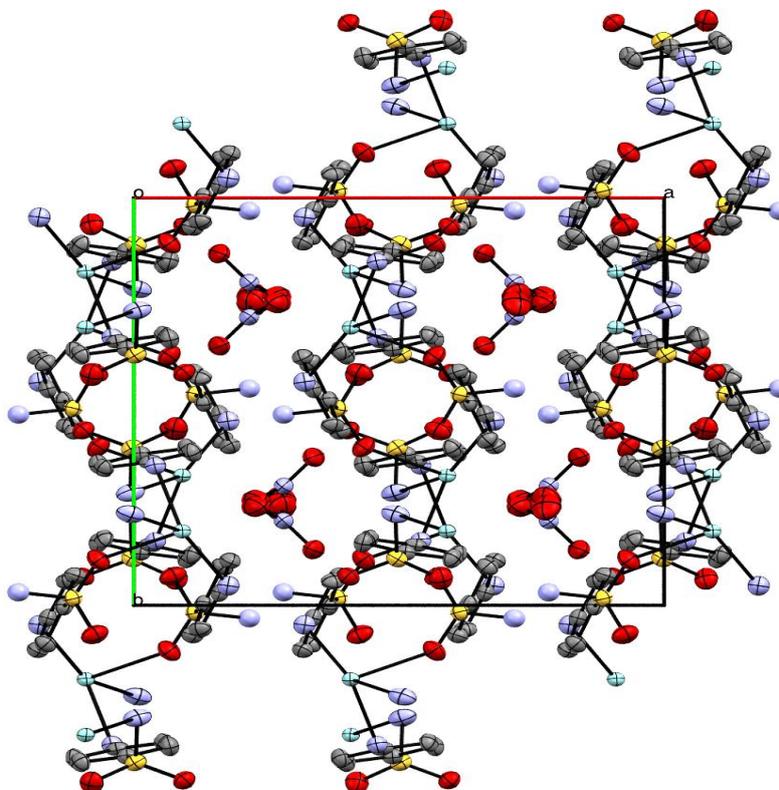


Figure 16: *Enchaînement du complexe (2) selon le plan (a,b)*

III-6-2- Liaisons hydrogènes

La structure du ligand sulfanilamide confère au complexe (2) une structure polynucléaire. Ainsi au sein de cette structure, la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par deux types d'interactions hydrogène intra et intermoléculaires.

- Interactions intramoléculaires à caractère hydrogène, dans le cas des ligands chélates. Quatre liaisons hydrogène intramoléculaires relient les atomes d'azotes (Donneurs : **D**) de la sulfanilamide et l'atome d'oxygène (Accepteurs : **A**) de l'anion nitro NO_3^- ; elles relient également les atomes de carbone (Donneurs : **D**) de la sulfanilamide et l'atome d'oxygène (Accepteurs : **A**) de la fonction sulfanilamide du ligand, (Figure 17). Les données concernant ces interactions intramoléculaires sont regroupées dans le tableau 13. Selon Steiner [41], les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes basées sur les distances : $\text{D}\cdots\text{A}$, $\text{H}\cdots\text{A}$ et sur les angles $\text{D}\cdots\text{H}\cdots\text{A}$ (Tableau 7).
- La structure du complexe (2) révèle aussi l'existence des interactions intermoléculaires de type hydrogène. Ces ponts impliquent des contacts $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ (tableau 13, figure 17) qui génère un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de force modéré [41] (distance $\text{D}\cdots\text{A}$ comprise entre 2.5 et 3.2 Å et angles $\text{D}\cdots\text{H}\cdots\text{A}$ supérieurs à 130°) et autres faible (distance $\text{D}\cdots\text{A} > 3.2$ Å et angles $\text{D}\cdots\text{H}\cdots\text{A}$ supérieurs à 90°) assurant la jonction entre les différents ligands du cation et de l'anion entre les molécules du réseau cristallin. Les liaisons faibles très proches peuvent être expliquées par l'association entre deux grandes molécules. L'affinement a été réalisé par calcul géométrique. Les longueurs et angles des liaisons hydrogène, répertoriés dans le tableau 13, sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans des complexes contenant la sulfanilamide [39-46].

Tableau 13 : Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans le complexe (2)

Complexe (2)	D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)	Type
	N1—H(1A)...O3	0.90	2.29	3.162(5)	164	Modérée
	N1—H(1B)...O6	0.90	2.36	3.222(6)	162	Modérée
	N2—H(2B)...O5 intra	0.89	2.39	3.095(7)	136	Modérée
	N2—H(2B)...O4	0.89	2.43	2.879(6)	112	Faible
	N2—H(2C)...O6	0.89	2.13	2.914(6)	147	Modérée
	N3—H(3A)...O2	0.90	2.59	3.139(6)	116	Faible
	N3—H(3A)...O3	0.90	2.50	3.028(6)	128	Faible
	N3—H(3B)...O6 intra	0.90	2.14	3.028(4)	169	Modérée
	N4—H(4A)...O2	0.90	2.25	2.926(6)	131	Modérée
	N4—H(4B)...O6	0.90	2.57	3.322(6)	141	Modérée
	N4—H(4B)...O7	0.90	2.15	3.034(7)	166	Modérée
	C4—H4...O1 intra	0.93	2.49	2.873(7)	105	Faible
	C8—H8...O4 intra	0.93	2.56	2.919(7)	103	Faible

Codes de symétrie : (1) $1/2-x, -1/2+y, z$; (2) $x, 1/2-y, -1/2+z$; (3) x, y, z ; (4) $1/2+x, 1/2-y, -z$; (5) $1/2-x, -1/2+y, z$; (6) $-x, 1/2+y, 1/2-z$; (7) $-x, 1-y, -z$; (8) x, y, z ; (9) $-x, -y, -z$; (10) $x, 1/2-y, -1/2+z$; (11) $x, 1/2-y, 1/2+z$; (12) x, y, z ; (13) x, y, z .

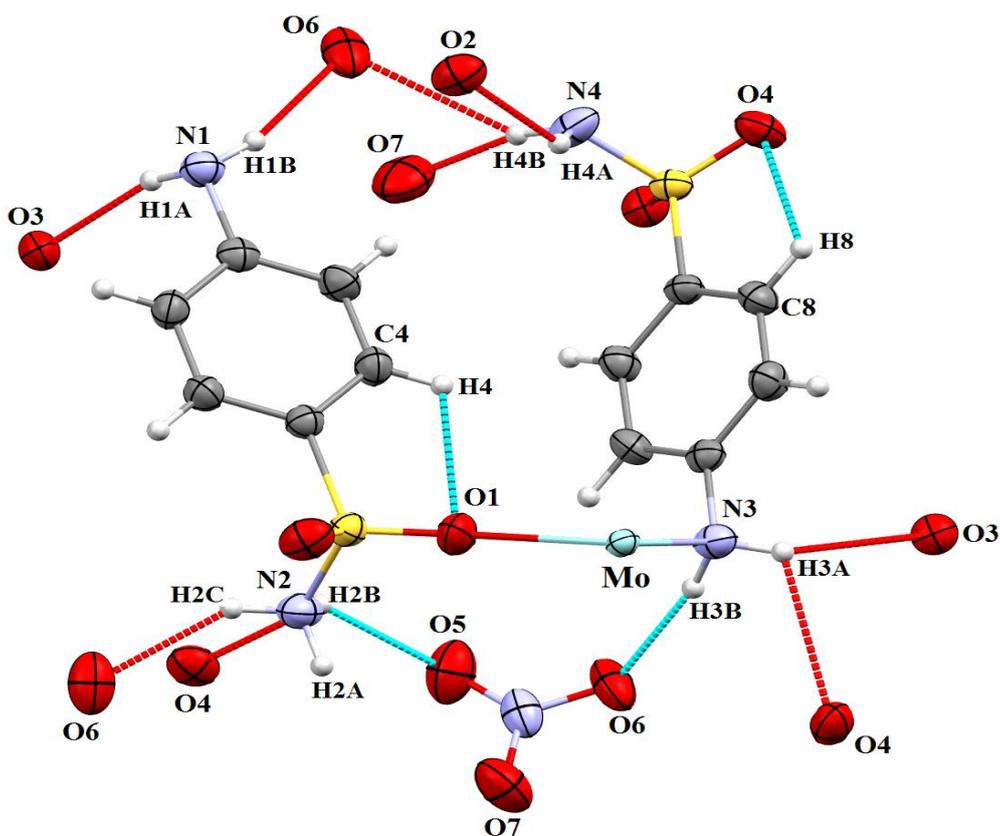


Figure 17: Représentation des interactions inter et intramoléculaires de type hydrogène dans l'unité asymétrique du complexe (2).

Les pointillés bleus représentent les interactions intramoléculaires N–H...O, C–H...O, les pointillés rouges représentent les interactions intermoléculaires N–H...O

- Interactions issus des recouvrements de type « π - π » entre ligands sulfanilamide de deux molécules adjacentes. La figure 18 récapitule les différents recouvrements rencontrés dans les molécules des deux ligands du complexe 2.

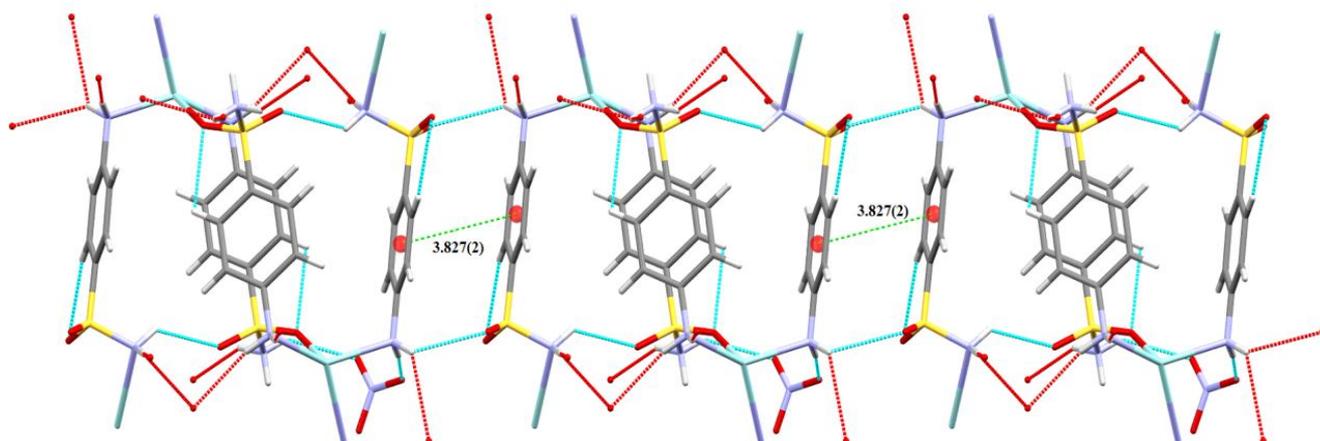


Figure 18 : Recouvrements observés entre les ligands du complexe (**2**)

D'après la figure **18**, nous constatons que le deuxième ligand sulfanilamide de la structure moléculaire $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2]^{+2} \cdot 2(\text{NO}_3)^{-}$ se met pratiquement en contact avec le deuxième ligand d'une autre molécule adjacente, ce recouvrement est appelé « latéral ». Ce dernier s'accompagne d'une quasi-planéité des deux ligands de deux molécules adjacentes. Il engendre deux courts contacts **H...A** ($\text{H}(3\text{A}) \dots \text{O}3$) de 2.50 (Å) entre deux ligands en interaction.

Les distances entre les plans moyens contenant les deux ligands sulfanilamide sont de l'ordre de 3.827(2)Å (Cg2-Cg2). Ce recouvrement latéral génère des chaînes tridimensionnelles formées de molécules du complexe **2** dont les ligands sulfanilamide sont parallèles (Figure **19**) selon l'axe *a*.

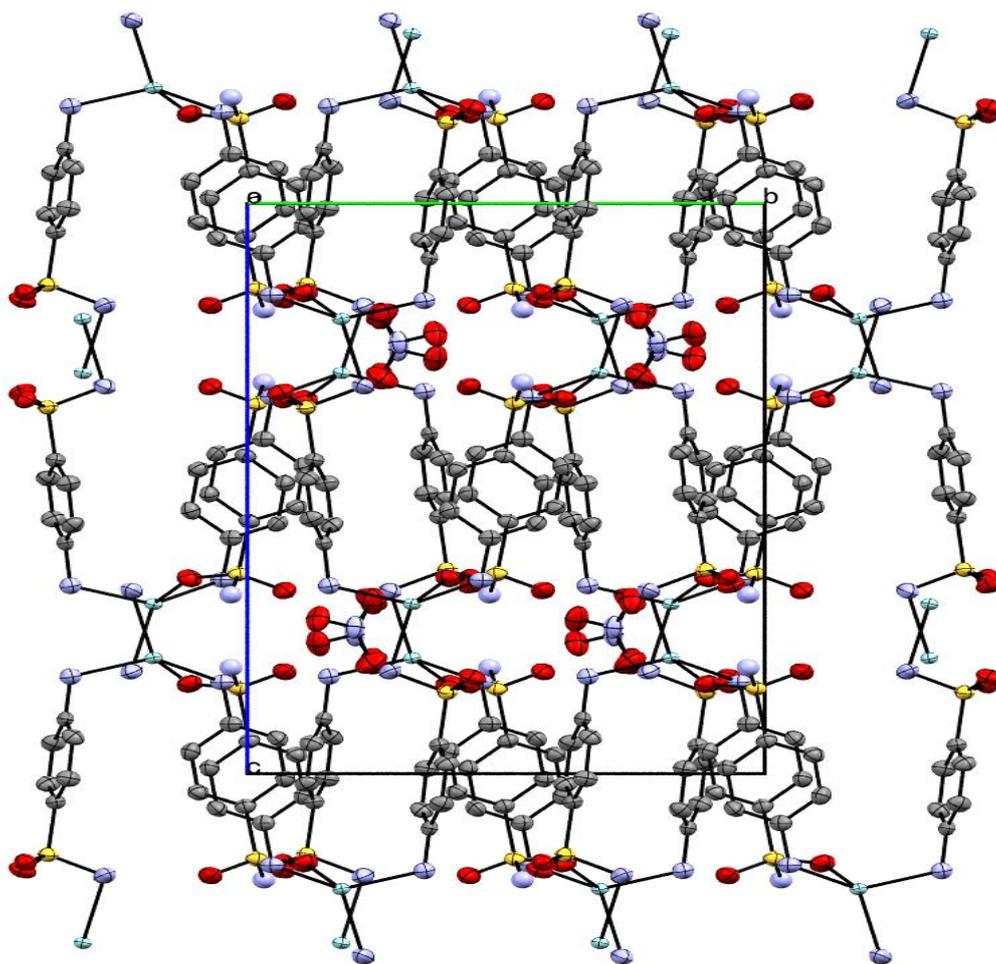


Figure 19 : *Empilement parallèle des ligands des molécules du complexe (2) dans le plan (b,c)*

L'étude des distances métal—métal dans la structure du complexe (2) indique que les distances Mo---Mo sont de deux types (Figure 20) :

- ✓ Distances imposées par le ligand sulfanilamide dont Mo---Mo sont de 9.342 Å.
- ✓ Distances faisant intervenir les ponts d'hydrogène (N4—H(4A)...O2) existant entre les molécules adjacentes et dont les distances Mo---Mo sont de 7.311 Å.
- ✓ Enfin distances imposées par le ligand (1) d'une part et d'autres part intervient des ponts de liaison hydrogène par rapport au ligand (2) qui est de 9.545 Å.

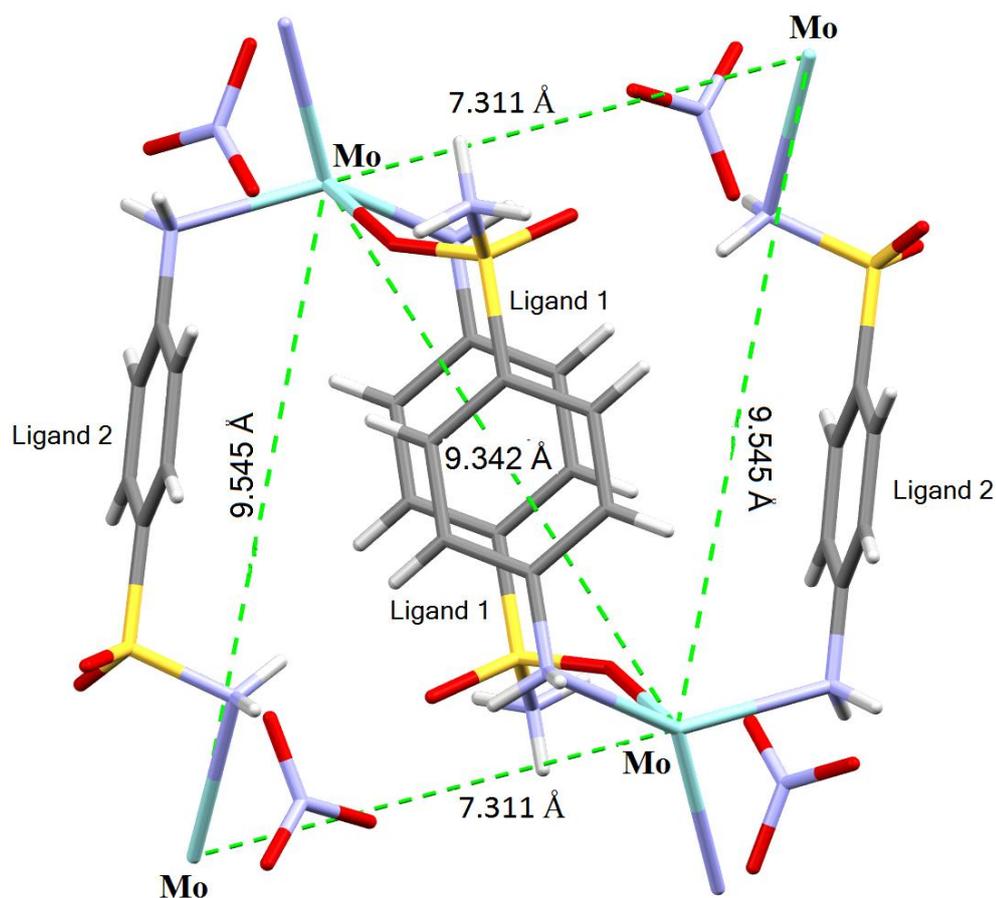


Figure 20 : Représentation des distances Mo---Mo en pointillés intra et intermoléculaires dans le complexe (2)

La distance intermoléculaire Mo---Mo (9.545 Å), imposée par le ligand sulfanilamide, est plus longue que celle observée par les mêmes conditions à travers les ponts hydrogène (7.311Å). Par contre la distance intramoléculaire Mo---Mo (9.342 Å).

III-7- Propriétés thermogravimétriques des complexes (1) et (2)

L'étude thermique des deux composés : $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]$ et $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2]^{+2} \cdot 2(\text{NO}_3)^{-}$ a été effectuée par thermogravimétrie (TG) sur une thermo balance « Setaram Setsys 16/18 » sous vide sous atmosphère oxydant (O_2), 40 ml/min. Sur une expérience typique, 3-5 mg de l'échantillon a été chauffé de 0°C à 1000°C avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, cette quantité de l'échantillon a donné une déviation pleine échelle avec l'instrument utilisé. La TG fournit une indication précise concernant la perte de masse globale, mais ne fournit aucune indication sur la nature des gaz émis.

La forme générale de la courbe de TG du ligand seul de la « sulfanilamide » déjà étudié dans la littérature [47], peut être utilisé comme un outil qualitatif dans l'identification d'un nouveau composé à base de sulfamide inconnue en comparant sa forme à la forme de la courbe obtenue Figure 21.

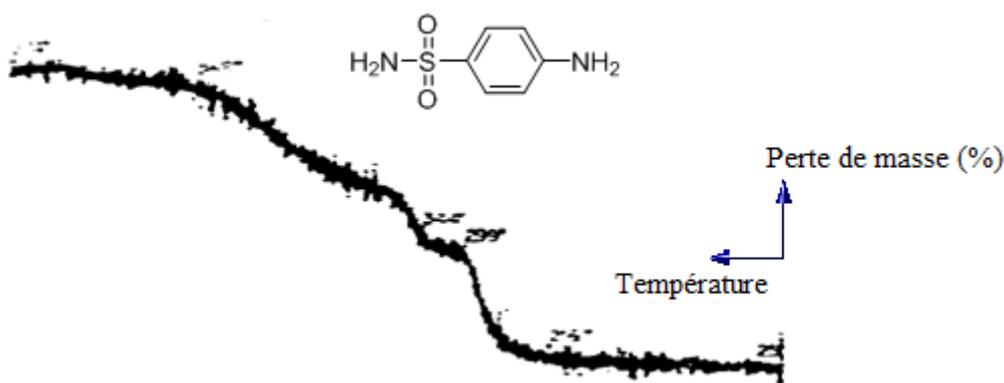


Figure 21: Analyse thermogravimétrique (TG) du ligand sulfanilamide

$(\text{NH}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_2\text{NH}_2)$ avec une vitesse de chauffage $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Une recherche sur la sulfanilamide et ces dérivés a été menée pour voir si les courbes pourraient être obtenues et s'ils étaient uniques, de sorte que l'analyse des sulfamides pourrait devenir une analyse plus pratique. La poursuite du développement de la technique pourrait conduire à la détermination des composants d'un mélange et par la suite à une analyse quantitative des médicaments. Plusieurs articles concernant la décomposition thermique de sulfones [48,49] se passe selon la réaction (I) ont été publiés dans la littérature.



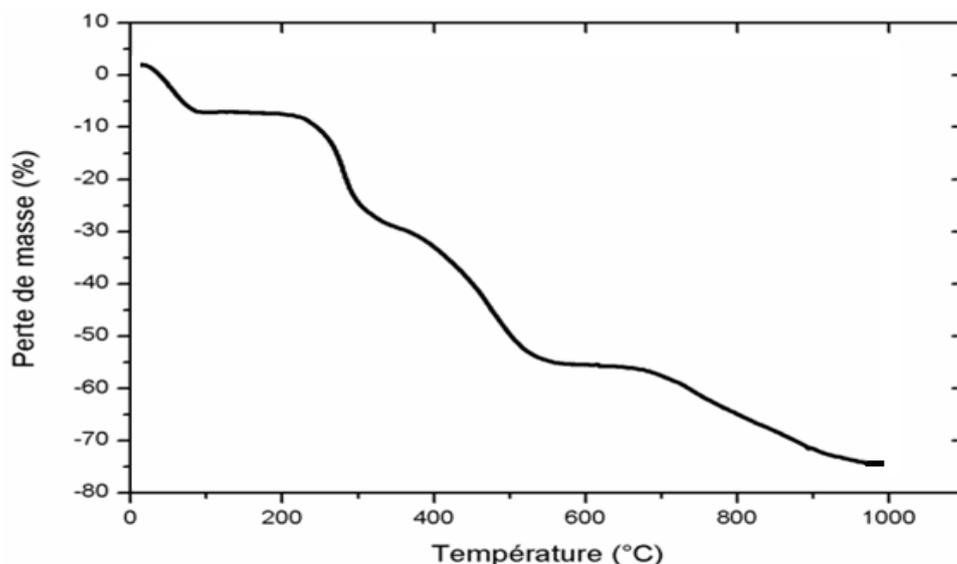


Figure 22 : Analyse thermogravimétrique (TG) du composé $[ZnCl_2(NH_2C_6H_4SO_2NH_2)_2]$ avec une vitesse de chauffage $10^\circ C/min$

III-7-2- Analyse thermogravimétrique (TG) du complexe (2)

Le complexe de molybdène présente une courbe de décomposition thermique différente au premier complexe (Figure 23) analogue à certain nombre de sulfanilamide rapportés dans la littérature [54]. Il est stable jusqu'à $220^\circ C$ ou il commence à se décomposer sans cesse jusqu'à $660^\circ C$ pour donner l'oxyde de molybdène avec une perte de masse totale de 65%.

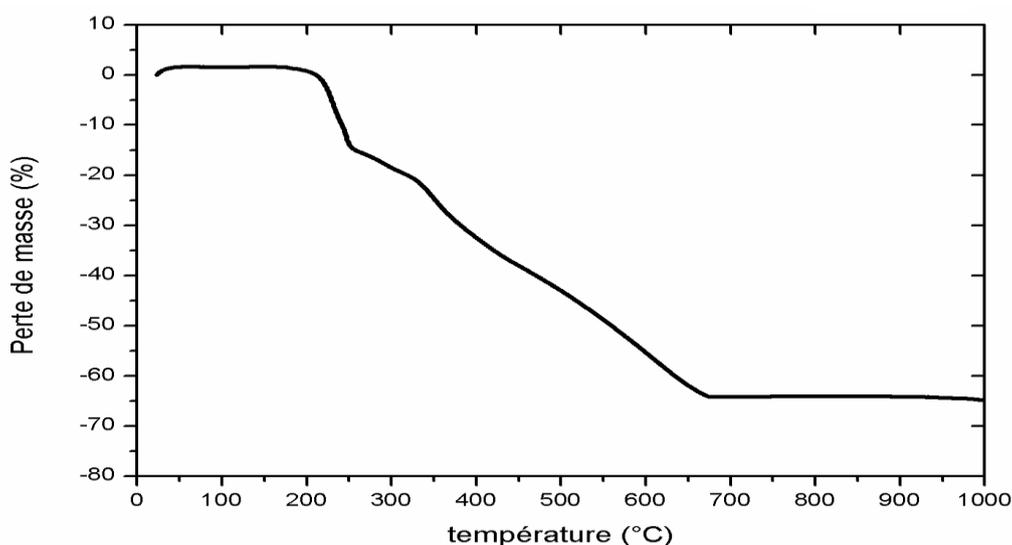


Figure 23: Analyse thermogravimétrique (TG) du composé $[Mo(C_{12}H_{17}N_4O_4S_2)_2]^{+2}.2(NO_3)^-$ avec une vitesse de chauffage $10^\circ C/min$

III-8- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les synthèses, les caractérisations structurales et spectroscopiques, l'analyse thermogravimétrique (TG) de deux nouveaux complexes de Zn(II) et de Mo(II) de formule générale : $ZnCl_2(NH_2C_6H_4SO_2NH_2)_2$ (**1**) et $[Mo(C_{12}H_{17}N_4O_4S_2)_2]^{+2} \cdot 2(NO_3)^-$ (**2**).

Le complexe (**1**) est une structure simple neutre composé d'un métal de zinc qui se coordine à deux ligands de sulfanilamide en mode de coordination « monodenté », en position générale. La coordination du ligand sulfanilamide au métal se fait par les atomes d'azote de la fonction phénylamino. La structure est mononucléaire.

Le complexe (**2**) est une structure discrète chargée qui se compose d'un ion métallique de molybdène coordonné à quatre ligands de sulfanilamide et deux anions nitrate NO_3^- . La sulfanilamide est « bidentate » dans ce mode de coordination, ou le premier ligand coordine le métal avec un oxygène O de la fonction sulfonylamino et un azote N de la fonction phénylamino, tandis que le deuxième ligand coordine le métal avec l'azote N de la fonction phénylamino et l'azote N de la fonction sulfonylamino. La structure est polynucléaire.

Ces deux complexes présentent des interactions inter et intramoléculaire à caractères hydrogène qui assure la jonction entre les molécules de type : $N1-HN...Cl$ et $N1-HN...O$ intermoléculaire pour le complexe (**1**) ; $N1-HN...O$ intermoléculaire ; $N1-HN...O$ et $C-H...O$ intramoléculaire pour le complexe (**2**).

Enfin, l'analyse thermogravimétrique a montré la corrélation entre les courbes des structures étudiées et la forme générale de la courbe de TG de la sulfanilamide déjà étudiée dans la littérature, qu'on a utilisé comme outil qualitatif dans l'identification de nouveaux composés à base de sulfanilamide.

III-10- Références

- [1] C. Munoz, in: J. Mardones (Ed.), *Farmacologia, Intermedica*, Buenos Aires, (1979) (Chapter 60).
- [2] F. Blasco, L. Perello, J. Latorre, J. Borrás, S. Garcia-Granda, *J. Inorg. Biochem.* 61 (1996) 143.
- [3] S. Ferrer, J. Borrás, E. Garcia-Espana, *J. Inorg. Biochem.* 39 (1990) 297.
- [4] C.T. Supuran, F. Mincoine, A. Scozzafava, F. Brigenti, G. Mincinone, M.A. Ilies, *Eur. J. Med. Chem.* 33 (1998) 247.
- [5] S. Isik, F. Kockar, M. Aydin, O. Arslan, O.O. Guler, A. Innocenti, A. Scozzafava, C.T. Supuran, Carbonic anhydrase inhibitors: inhibition of the b-class enzyme from the yeast *saccharomyces cerevisiae* with sulfonamides and sulfamates, *Bioorg. Med. Chem.* 17 (2009) 1158-1163.
- [6] R. Gawin, E. De Clercq, L. Naesens, M. Koszytkowska-Stawińska, Synthesis and antiviral evaluation of acyclic azanucleosides developed from sulfanilamide as a lead structure, *Bioorg. Med. Chem.* 16 (2008) 8379-8389.
- [7] L. Bouissane, S.E. Kazzouli, S. Léonce, B. Pfeiffer, E.M. Rakib, M. Khouili, G. Guillaumet, Synthesis and biological evaluation of N-(7-indazolyl)benzenesulfonamide derivatives as potent cell cycle inhibitors, *Bioorg. Med. Chem.* 14 (2006) 1078-1088.
- [8] A. Weber, A. Casini, A. Heine, D. Kuhn, C.T. Supuran, A. Scozzafava, G. Kiebe, Unexpected nanomolar inhibition of carbonic anhydrase by COX-2-selective celecoxib: new pharmacological opportunities due to related binding site recognition, *J. Med. Chem.* 47 (2004) 550-557.
- [9] Watanabe, A. *Naturwissenschaften*, 29 (1941) 116
- [10] Watanabe, A. *J. Pharm, Soc, Japan* 62 (1942) 503
- [11] Yakowitz, M. L. *J. Assoc. Agric. Chemists* 32 (1948) 651
- [12] Thomas Gelbrich,* Ann L. Bingham, Terence L. Threlfall and Michael B. Hursthouse, *Acta Cryst.* C64 (2008) o205–o207
- [13] Burger, A. *Sci. Pharm* 4 (1973) 290–293.
- [14] B.H. Oconnor, E.N. Maslen, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 363.
- [15] A.M. O’Connell, E.N. Maslen, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 134.
- [16] M. Alleaume, J. Decap, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 934.
- [17] M. Alleaume, J. Decap, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 731.
- [18] A. Butt, *Pharm. Week. Sci.* (1981) 1.

- [19] A. Butt, in: Sigel (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, vol. 16, Marcel Dekker, New York (1983).
- [20] A. Butt, J.D. Uitterdijk, H.B. Klasen, *Transition Met. Chem.* 4 (1979) 285.
- [21] K.K. Narang, J.K. Gupta, *Transition Met. Chem.* 2 (1977) 83.
- [22] (a) C.-H. Zhou, L.-L. Gan, Y.-Y. Zhang, F.-F. Zhang, G.-Z. Wang, L. Jin, R.-X. Geng, Review on supermolecules as chemical drugs, *Sci. China. Ser. B Chem.* 52 (2009) 415-458;
(b) C.-H. Zhou, F.-F. Zhang, L.-L. Gan, Y.-Y. Zhang, R.-X. Geng, Research in supramolecular chemical drugs, *Sci. China. Ser. B Chem.* (in Chinese), 39 (2009) 208-252.
- [23] M. Navarro, et al., *J. Med. Chem.* 47 (21) (2004) 5204.
- [24] L. Delhaes, H. Abessolo, C. Biot, L. Berry, P. Delcourt, L. Maciejewski, J. Brocard, D. Camus, D. Dive, *Parasitol. Res.* 87 (2001) 239.
- [25] N.H. Gokhale, S.B. Padhye, S.L. Croft, H.D. Kendrick, W. Davies, C.E. Anson, A.K. Powell, *J. Inorg. Biochem.* 9 (4) (2003) 249.
- [26] N.P.G. Roeges, *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, Wiley, New York (1994).
- [27] J.C. Evans, *Spectrochim. Acta.* 16 (1988) 428.
- [28] C. Topaçli, A. Topaçli, *J. Mol. Struct.* 644 (2003) 145.
- [29] G. Varsanyi, *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, Wiley, New York (1974).
- [30] R.M. Silverstein, F.X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed., Wiley, Asia (2003).
- [31] A. Arcoria, E. Maccarone, G. Musumarra, G. Tomaselli, *Spectrochim. Acta.* 30A (1974) 611.
- [32] Bruker (2011). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [33] Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 381–388.
- [34] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* A64 (2008) 112–122.
- [35] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 32 (1999), 837.
- [36] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849–854.
- [37] Macra, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., ... Wood, P.A., *Journal of Applied Crystallography*, 41(2) (2008) 466.
- [38] Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND. Crystal Impact*, Bonn, Germany.
- [39] J. Casanova, G. Alzuet, J. Borràh, J. Timoneda, S. García-Granda, and I. Cándano-González. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 56 (1994) 65-76.

- [40] Gus J. Palenik, Douglas A. Sullivan, and Datta V. Naik. *Journal of the American Chemical Society* / 98:5 / March 3 (1976).
- [41] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48.
- [42] Luiz Everson da Silva, Antonio Carlos Joussef, Sabine Foro and Boris Schmidt. *Acta Cryst. E62* (2006) m1773–m1775.
- [43] Maria H. Torre, Gianella Facchin, Eduardo Kremer, Eduardo E. Castellano, Oscar E. Piro, Enrique J. Baran . *Journal of Inorganic Biochemistry* 94 (2003) 200–204.
- [44] Lenice L. Marques, Gelson Manzoni de Oliveira, and Ernesto Schulz Lang. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 2310-2314.
- [45] HONGWEI HOU, SHUHUI CHEN, LIYA WANG and LUFANG MA. *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 61, No. 17, 10 September (2008) 2690–2702.
- [46] G. M. Golzar Hossain, Afroza Banu and A. J. Amoroso, *Acta Cryst. E62* (2006) m2727–m2729.
- [47] L. E. COOK. AND D. A. HILDEBRAND, *Thermochimica Acta*, 9 (1974) 129-133.
- [48] W. K. Basfield and K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 1044.
- [49] W. K. Basfield and K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 1054.
- [50] H. Kloosterziel and H. J. Backer, *Rec. Trav. Chem.*, 71 (1952) 1235.
- [51] C. A. Paquette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4085.
- [52] C. A. Paquette. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4089.
- [53] Manu Lahtinen, Jyothi Kudva, Poornima Hegde, Krishna Bhat, Erkki Kolehmainen, Nonappa, Venkatesh, Damodara Naral. *Journal of Molecular Structure* 1060 (2014) 280–290.
- [54] M. Weso_owski, E. Kosecka, J. Ereci_ska and K. Koby_czyk, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 74 (2003) 465–476.

Chapitre VI

Complexes de Co(II) et de Cu(II) à base de Sulfanilamide :

Etude Structurale des Complexes

K CoCl [(C₆H₈N₂O₂S)SCN. H₂O]₂

et [CuCl (C₆H₉N₂O₂S)]⁺. Cl⁻

VI-1-Introduction

Dans le but d'obtenir des systèmes de dimensions plus élevées qui engendreraient des interactions plus fortes, nous avons envisagé l'introduction en plus du ligand sulfanilamide un co-ligand. Dans ce contexte, la combinaison du ligand sulfanilamide avec le co-ligand KSCN, en présence de l'ion de Co(II), a conduit à l'obtention d'un nouveau complexe moléculaire de formule : $K CoCl [(C_6H_8N_2O_2S)SCN. H_2O]_2$ (**3**). Dans une seconde étape l'effet du solvant aussi en présence de l'ion de Cu(II) a conduit à un deuxième nouveau composé moléculaire de formule $[CuCl (C_6H_9N_2O_2S)]^+.Cl^-$ (**4**), dont l'étude sera développée dans ce chapitre, afin de mettre en exergue le rôle de ce ligand sur les propriétés structurales.

VI-2-Synthèse des complexes de cobalt et de cuivre

VI-2-1-Synthèse du complexe $K CoCl [(C_6H_8N_2O_2S)SCN. H_2O]_2$

Le complexe aqua (aminobenzènesulfonamide chlorid potassium) thiocyanate cobalt(II) de formule $K CoCl [(C_6H_8N_2O_2S)SCN. H_2O]_2$ (**3**) a été synthétisé par la procédure suivante: à une solution éthanolique de $CoCl_2.6H_2O$ est additionnée, progressivement une solution aqueuse d'un co-ligand KSCN. Le mélange résultant est maintenue sous agitation pendant 15 minutes. Le mélange est ajouté à une solution du ligand sulfanilamide goutte à goutte on la maintenant sous agitation pendant une demi heure sous chauffage. On remarque le changement de la couleur de solution en mauve clair. Laissé refroidir ensuite filtré la solution. Le composé (**3**) a été obtenu par évaporation du filtrat à l'air libre.

La réaction chimique est présentée dans le schéma réactionnel (Schéma 1).

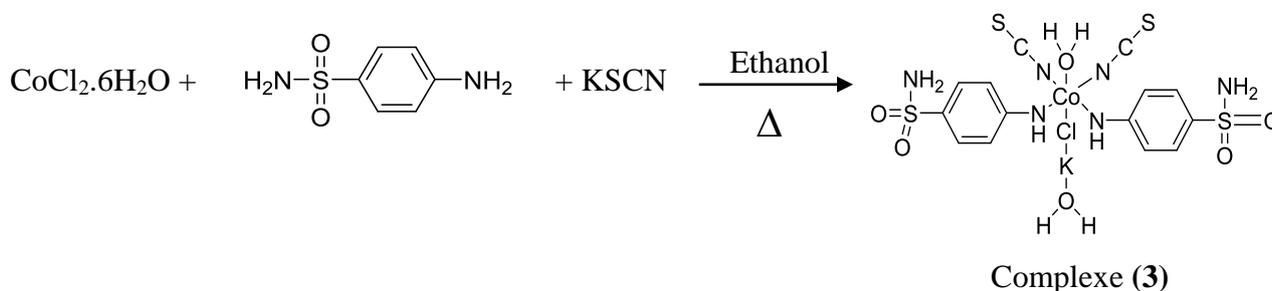


Schéma 1 : Synthèse du complexe aqua (aminobenzènesulfonamide chlorid potassium) thiocyanate cobalt

VI-2-2-Synthèse du complexe $[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]^+ \cdot \text{Cl}^-$

Le complexe chloro(aminobenzènesulfonamide chlorure) cuivre(II) de formule $[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]^+ \cdot \text{Cl}^-$ (**4**) a été synthétisé par la procédure suivante: à une solution éthanolique de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est additionnée, progressivement, à une solution du ligand de sulfanilamide et un co-ligand d'azide de sodium dissous dans de l'HCl. Le mélange résultant est maintenu sous agitation pendant 30 minutes sous chauffage. Laisse refroidir ensuite filtré la solution. Le composé (**4**) a été obtenu par évaporation du filtrat à l'air libre.

La réaction chimique est présentée dans le schéma réactionnel (Schéma 2).

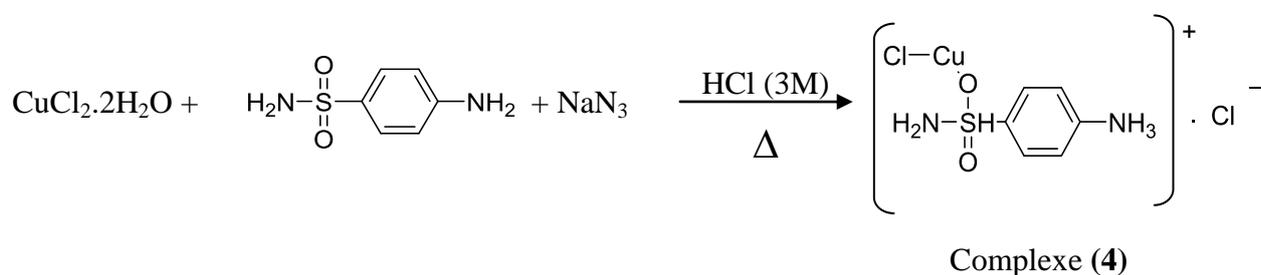


Schéma 2 : Synthèse du complexe chloro (aminobenzènesulfonamide chlorure) cuivre

VI-3-Caractérisation structurale du complexe (3)

La structure cristalline du complexe (3) de la sulfanilamide a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Les mesures cristallographiques ont été effectuées sur un diffractomètre automatique CCD *APEX2* [1] utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique permettant des enregistrements à basse température.

La structure a été résolue à l'aide du programme *SIR-2002* [2] puis affinée par la méthode des moindres carrés avec le programme *SHELXL-2013* [3], ces programmes se trouvant dans la suite de logiciel *WINGX* [4].

Les représentations graphiques ont été réalisées à l'aide des logiciels *ORTEP-3* [5], *Mercury* [6] et *DIAMOND* [7].

Les détails concernant les données cristallographiques du complexe (3), la collecte données et les résultats de l'affinement sont regroupés dans les trois tableaux (1, 2, 3). Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et la fonction amine ont été placés sur des positions calculées géométriquement, $C-H_{\text{aromatique}} = 0,93\text{\AA}$, $N-H_{\text{amine}} = 0,85\text{\AA}$, tel que $U_{\text{iso}}(H) = 1,2U_{\text{eq}}(C)$ et $U_{\text{iso}}(H) = 1,5U_{\text{eq}}(N)$.

Les paramètres de la maille, les résultats d'affinement détaillés, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les longueurs et les angles de liaisons de la structure décrite ci-après sont récapitulés en Annexe II.

Données cristallographique, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du complexe $\text{K CoCl}[(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$

a- Données cristallographiques :

Tableau 2	Formule chimique : $\text{K CoCl}[(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$	Z=4
	Couleur du cristal : Rose	F(000) = 990
	Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : 391.80	Densité ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) $D_x = 2.612$
	Symétrie : Monoclinique	Radiation Mo $K\alpha$, λ (Å) = 0.71073
	Groupe d'espace : P 2 ₁ /m	Paramètres cellulaires à partir de : 185 réflexions
	Paramètres de maille (Å) : a=5.8181(2) b=19.4886(6) c=10.9886(3)	μ (mm^{-1}) : 2.836
	Paramètres angulaire (°) : $\alpha = \gamma = 90$ $\beta = 91.7960(10)$	Température (K) T= 293(2)
Volume (Å ³) = 1245.35(7)		

b- Collection des données :

Tableau 3	Diffractomètre : Bruker APEXII CCD	Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I) = 2486$
	La source de Radiation : Tube scellé balayages φ et ω	$R_{\text{int}} = 0.0564$
	Nombre de réflexions mesurées = 15325	Domaine angulaire : $\theta_{\text{max}} (\text{°}) = 30.0$ $\theta_{\text{min}} (\text{°}) = 2.79$
	Nombres réflexions indépendantes = 3731	Domaine des hkl : h = -8 → 7 k = -27 → 27 l = -15 → 15

c- Affinement

Tableau 4	Affinement sur F2	Nombre de paramètres = 185
	Facteurs de re-liabilité : $R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$ $wR(F^2) = 0.089$	$(\Delta / \sigma)_{\text{max}} = 0.060$
	Estimée de la variance : S = 0.988	Densité électronique résiduelle ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$) : $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.140$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.370$

VI-4- Structure moléculaire

VI-4-1- Description de la structure cristalline du complexe (3)

Le complexe $\text{K CoCl} [(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ (3) cristallise dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{m}$ du système monoclinique. L'unité asymétrique est représentée dans la figure 1. L'ion métallique Co(II) se trouve sur l'axe hélicoïdal 2_1 avec une géométrie de coordination octaédrique dans laquelle il est coordonné à six atomes, deux azotes qui proviennent des groupes amino fixés directement aux cycles de benzène de la sulfanilamide, deux autres azotes de l'anion thio-cyanure SCN , un atome de chlore et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau. Ils sont tous en positions générales.

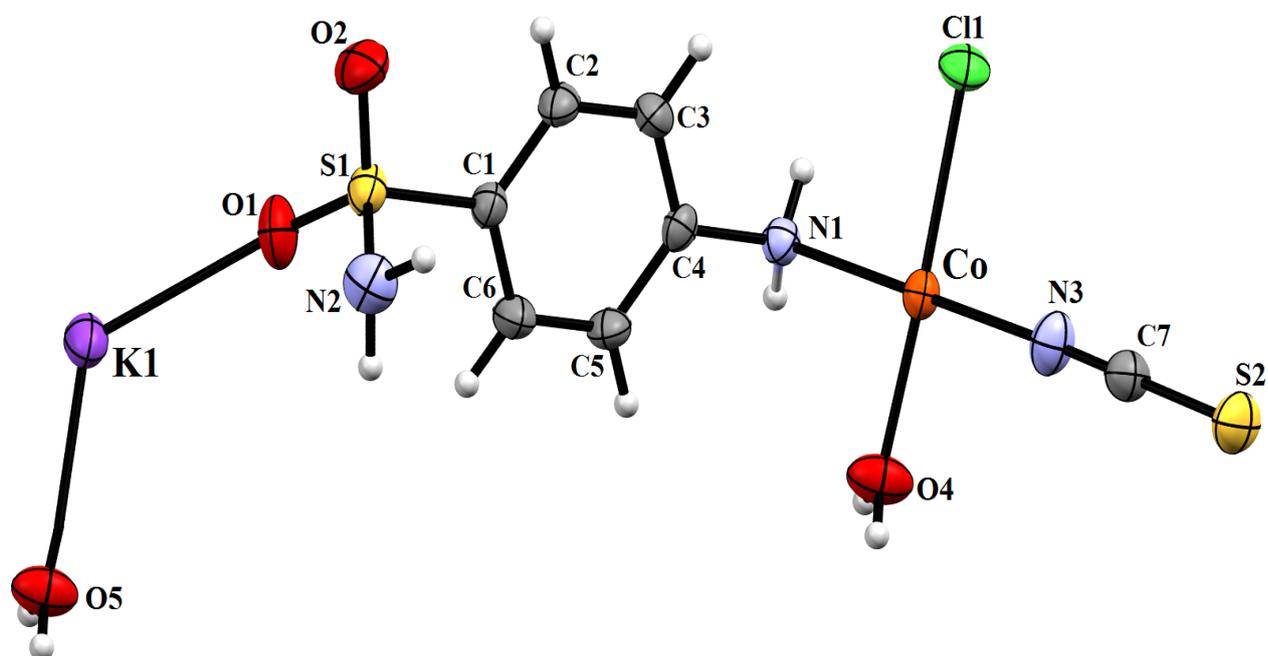


Figure 1 : Unité asymétrique du complexe (3)

L'environnement du Co(II) présente ainsi un octaèdre déformé, comme le montre les angles de liaisons. Le ligand sulfanilamide dans cette molécule est tridentate. La structure moléculaire du complexe (3) est représentée sur la figure 2.

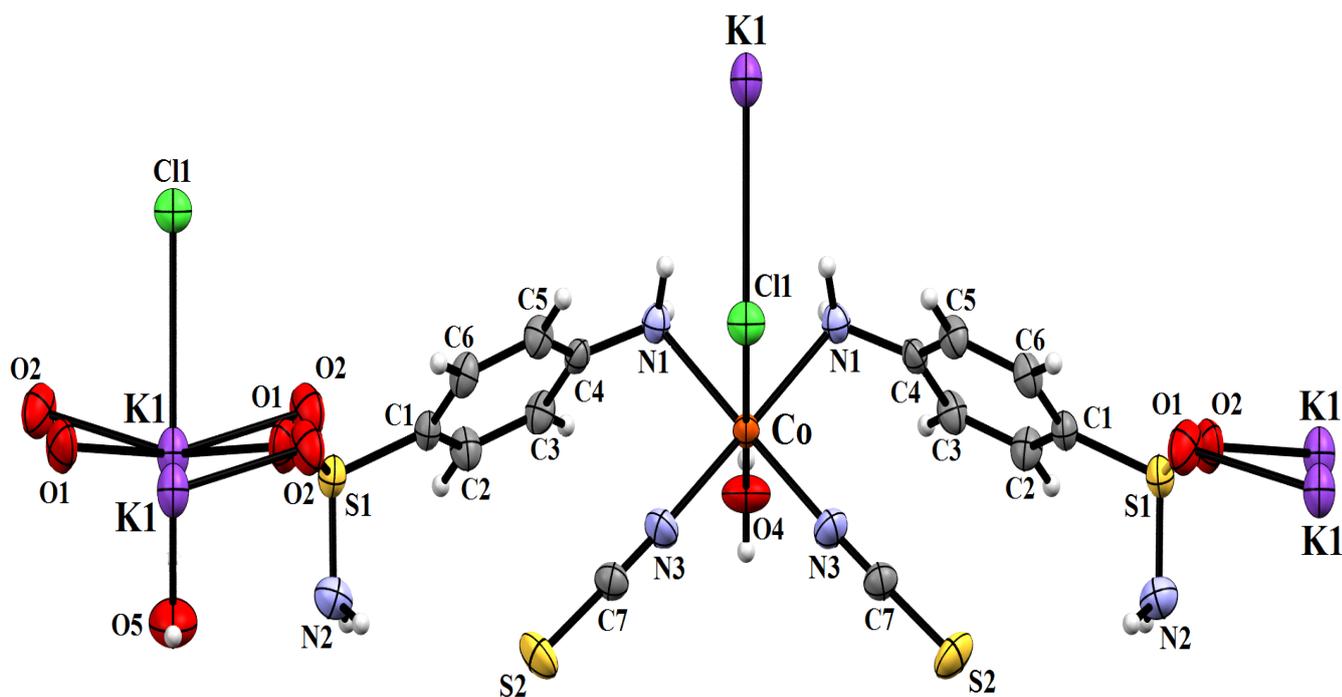


Figure 2 : Structure moléculaire du complexe (3): $K CoCl [(C_6H_8N_2O_2S)SCN. H_2O]_2$

VI-4-1-1- Géométries de la structure cristalline du complexe (3)

La structure cristalline du complexe (3) est formée par un enchainement tridimensionnel et présente deux types d'octaèdres : un octaèdre formé par le métal du cobalt [Co 2L X 2N O] et un octaèdre formé par l'atome du potassium [K O5 X]; (L= Sulfanilamide, N= SCN⁻, X= Cl, O= H₂O).

a-Environnement du métal de Co(II)

L'ion métallique présente un environnement de type octaèdre légèrement déformé [Co 2L X 2N O], généré par un plan équatorial comprenant quatre atomes d'azote (N1, N1ⁱ, N3, N3ⁱ) appartenant aux deux groupements amino phényle des deux ligands sulfanilamides et deux azotes des deux anions thio-cyanure SCN⁻; la position axiale est occupée par un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau et un atome de chlore (figure 3).

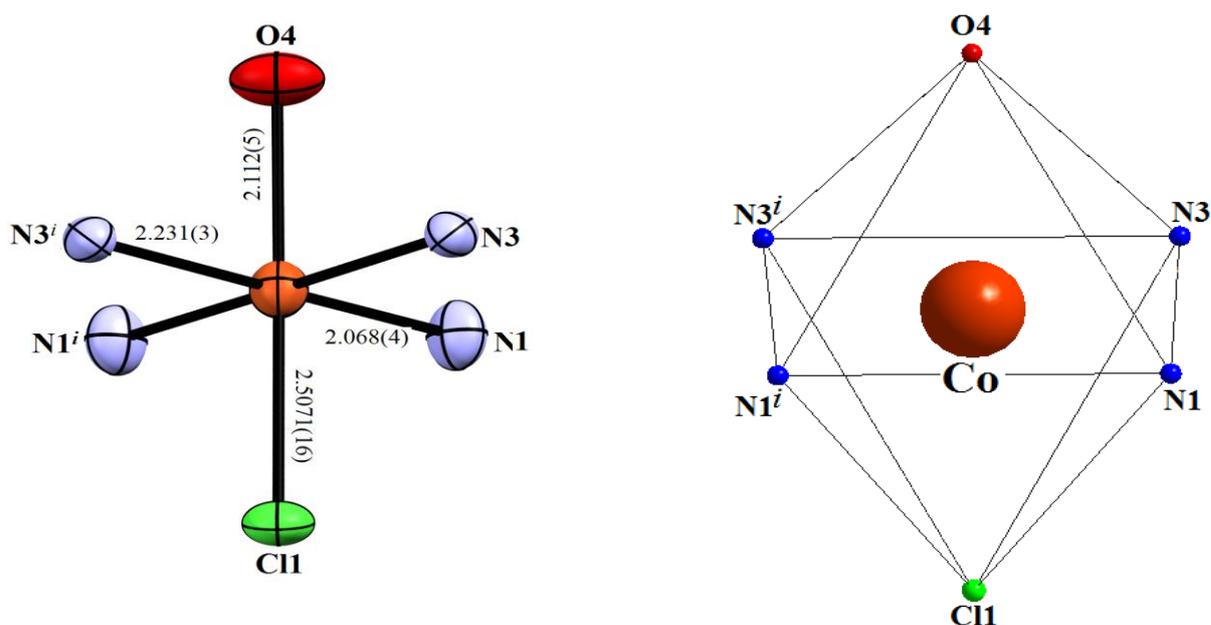


Figure 3 : Environnement de l'atome de cobalt et longueurs de liaison dans l'octaèdre constituant le polyèdre de coordination dans le complexe (3)

L'examen des différentes distances métal—ligand révèle que l'origine de la déformation du polyèdre de coordination réside essentiellement dans la longueur de liaison axiale Co—Cl1 (2.5071(16) Å) nettement supérieure à la longueur de liaison axiale Co—O4 (2.112(5) Å). Les quatre longueurs de liaisons du plan équatorial liés par symétrie: Co—N_{thiocyanure} (2.068(4)Å), distance comparable à celle décrite par la littérature [8] et Co—N_{sulfanilamide} (2.231(3)Å), distance légèrement plus grande à celles observées dans les complexes polymères à base de dérivés sulfanilamide [9-10].

Le tableau 4 rassemble les longueurs et angles de liaison principaux de la sphère de coordination de l'atome du cobalt dans le dérivé (3). La distorsion dans l'octaèdre est essentiellement due à la valeur de l'angle O4—Co1—Cl1 (168.78(14)°) imposée par la coordination de la molécule d'eau et l'atome de chlore. Au niveau du plan équatorial de l'octaèdre les valeurs des angles du plan carré sont comprises entre 85.49(9)° et 94.47(12)°.

Tableau 4. Longueurs et angles de liaisons de l'octaèdre formé par l'atome du cobalt dans le complexe (3)

Complexe (3)	Distance (Å)		Angles (°)			
	Co1—Cl1	2.5071(16)	N3—Co1—N3 ⁱ	88.4(2)	O4—Co1—N1 ⁱ	86.34(13)
Co1—O4	2.112(5)	N3—Co1—O4	93.57(15)	N1—Co1—N1 ⁱ	86.50(17)	
Co1—N1	2.231(3)	N3 ⁱ —Co1—O4	93.57(15)	N3—Co1—Cl1	94.47(12)	
Co1—N1 ⁱ	2.231(3)	N3—Co1—N1 ⁱ	179.07(14)	N3 ⁱ —Co1—Cl1	94.47(12)	
Co1—N3	2.068(4)	N3—Co1—N1	92.57(14)	O4—Co1—Cl1	168.78(14)	
Co1—N3 ⁱ	2.068(4)	O4—Co1—N1	86.34(13)	N1—Co1—Cl1	85.49(9)	
		N3 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	92.57(14)	N1 ⁱ —Co1—Cl1	85.49(9)	
		N3 ⁱ —Co1—N1	179.07(14)			

b-Environnement de l'atome de potassium

L'atome de potassium appartenant au co-ligand KSCN présente un environnement de type octaèdre irrégulier. Le plan équatorial est formé par quatre atomes d'oxygène (O1, O1ⁱ, O2, O2ⁱ) appartenant aux quatre groupements sulfonilamino des quatre ligands sulfanilamide, la position axiale est occupée par un atome d'oxygène O5 provenant d'une molécule d'eau et un atome de chlore Cl1 déjà engagé dans l'octaèdre du métal du cobalt (figure 4).

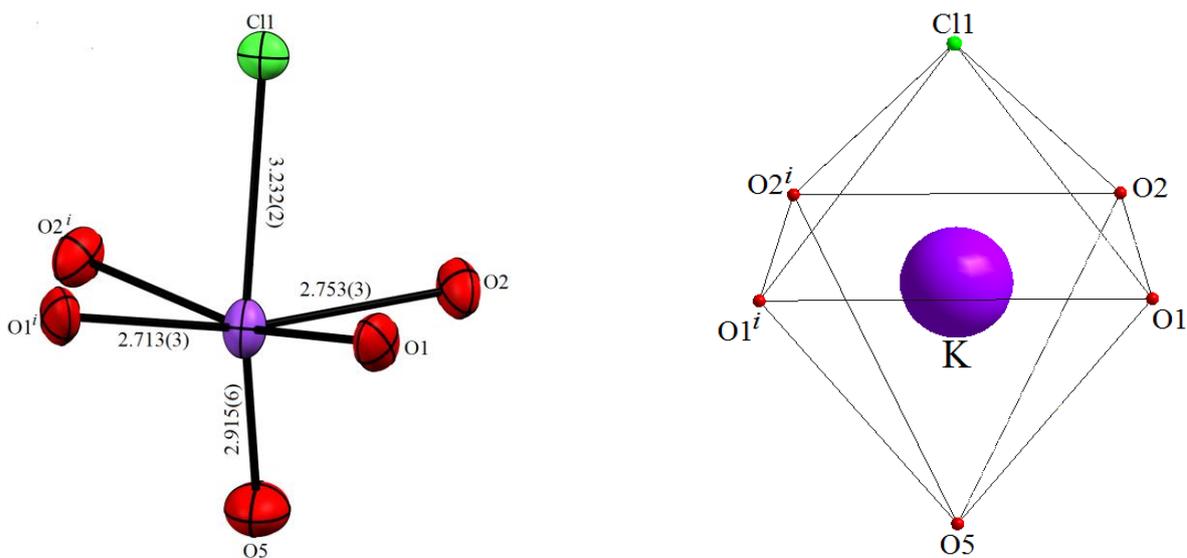


Figure 4 : Environnement de l'atome de potassium et longueurs de liaison dans l'octaèdre constituant le polyèdre de coordination dans le complexe (3)

Le tableau 7 rassemble les longueurs et angles de liaisons. L'environnement du potassium consiste un octaèdre déformé. Cette distorsion est essentiellement due à la valeur de l'angle O5—K1—Cl1 ($141.40(14)^\circ$) qui est due à l'implication de l'atome du chlore dans l'octaèdre du Co(II) et aux valeurs des angles du plan équatorial O1—K1—O2 ($160.39(12)^\circ$), O1—K1—O1ⁱ ($88.59(16)^\circ$) et O2—K1—O2ⁱ ($111.74(16)^\circ$) imposé par la coordination des quatre ligands de sulfanilamide et à l'encombrement stérique des molécules de ligands coordonnés au potassium et impliqué dans la coordination du cobalt.

L'examen des différentes distances potassium–ligand révèle que l'origine de la déformation du polyèdre de coordination réside essentiellement dans les longueurs de liaison axiale K1—Cl1 ($3.232(2)\text{Å}$) significativement la plus longue distance que K1—O5 ($2.915(6)\text{Å}$) [11-13]. Cependant, les quatre longueurs de liaison du plan équatorial K1—O entre $2.713(3)\text{Å}$ et $2.753(3)\text{Å}$ sont comparables à celles observées dans les complexes polynucléaires à base des dérivés du ligand sulfanilamide [14].

Tableau 7. Longueurs et angles de liaisons dans le polyèdre de potassium

	Distance (Å)		Angles (°)			
	Complexe (3)	K1—O1	2.713(3)	O1—K1—O1 ⁱ	88.59(16)	O2—K1—O5
K1—O1 ⁱ		2.713(3)	O1—K1—O2 ⁱ	160.39(12)	O2 ⁱ —K1—O5	80.16(10)
K1—O2		2.753(3)	O1—K1—O2	77.63(10)	O1—K1—Cl1	87.03(8)
K1—O2 ⁱ		2.753(3)	O1 ⁱ —K1—O2 ⁱ	77.63(10)	O1 ⁱ —K1—Cl1	87.03(8)
K1—O5		2.915(6)	O1 ⁱ —K1—O2	160.39(12)	O2—K1—Cl1	78.47(8)
K1—Cl1		3.232(2)	O2—K1—O2 ⁱ	111.74(16)	O2 ⁱ —K1—Cl1	78.47(8)
			O1—K1—O5	119.07(11)	O5—K1—Cl1	141.40(14)
	O1 ⁱ —K1—O5		119.07(12)			

Le ligand sulfanilamide dans cette molécule est « tridentate », il coordine par son groupement phénylamino et ces deux atomes d'oxygène du groupement sulfonylamino. La fonction phénylamino du ligand sulfanilamide forme une liaison avec l'atome du cobalt via l'atome d'azote N1 donnant au ligand le mode de coordination « monodentate » par rapport au cobalt. Cependant, la fonction sulfonylamino du même ligand forme un pont par ces deux atomes d'oxygène O1 et O2, donnant ainsi au ligand le mode de coordination « bidentate pontant » avec deux atomes de potassium. Les deux octaèdres formés par l'environnement du métal de cobalt et de l'atome de potassium partagent le même atome du chlore Cl1, ils sont pratiquement décalés l'un par rapport à l'autre avec un angle dièdre de 125.76° (Figure 5).

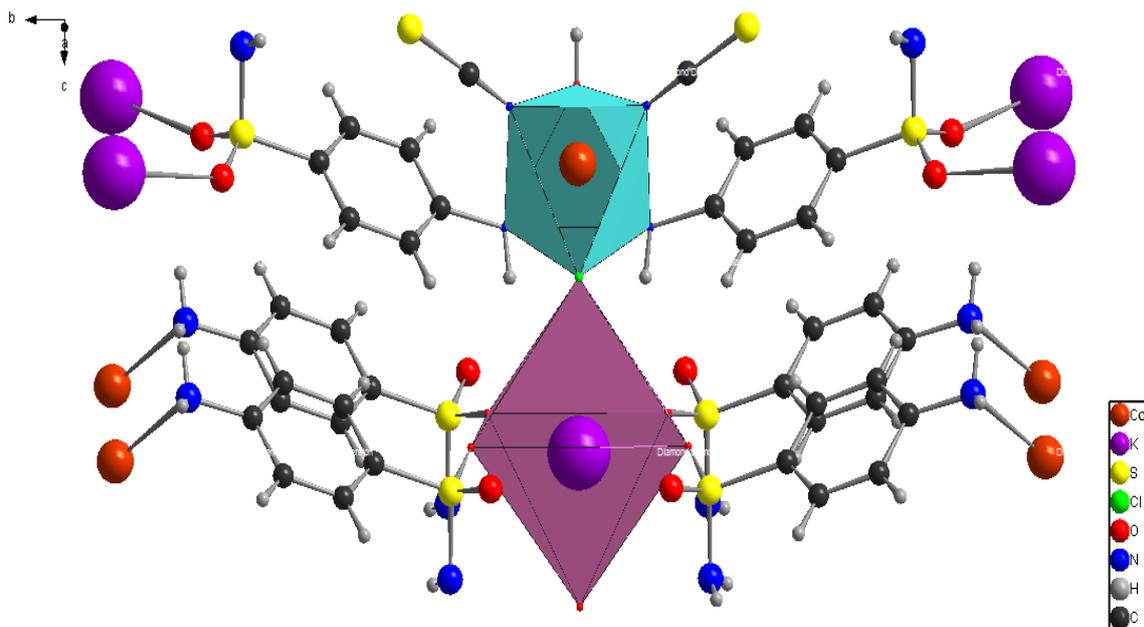


Figure 5 : *Disposition des deux octaèdres formé par les atomes du cobalt et de potassium au sein du complexe (3): $KCoCl[(C_6H_8N_2O_2S)SCN.H_2O]_2$*

L'enchaînement des deux polyèdres de cobalt et de potassium du complexe (3) dans le plan (b,c) est illustré en figure 6. Cet enchaînement forme une double couche en zig zag qui se développe le long de l'axe b ; ces doubles couches se situent à $c=0$. Les atomes de chlores font la jonction entre les différentes doubles couches.

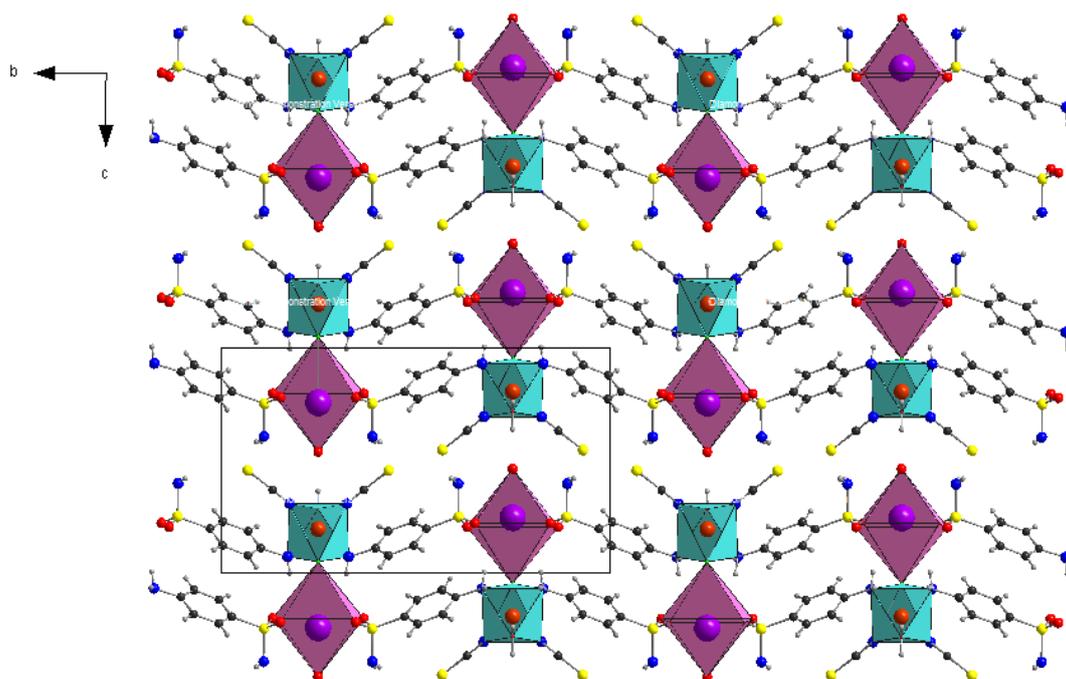


Figure 6 : *Projection de la structure dans le plan (b,c).*

La figure 7 montre l'atome de chlore qui relie les environnements du cobalt et du potassium.

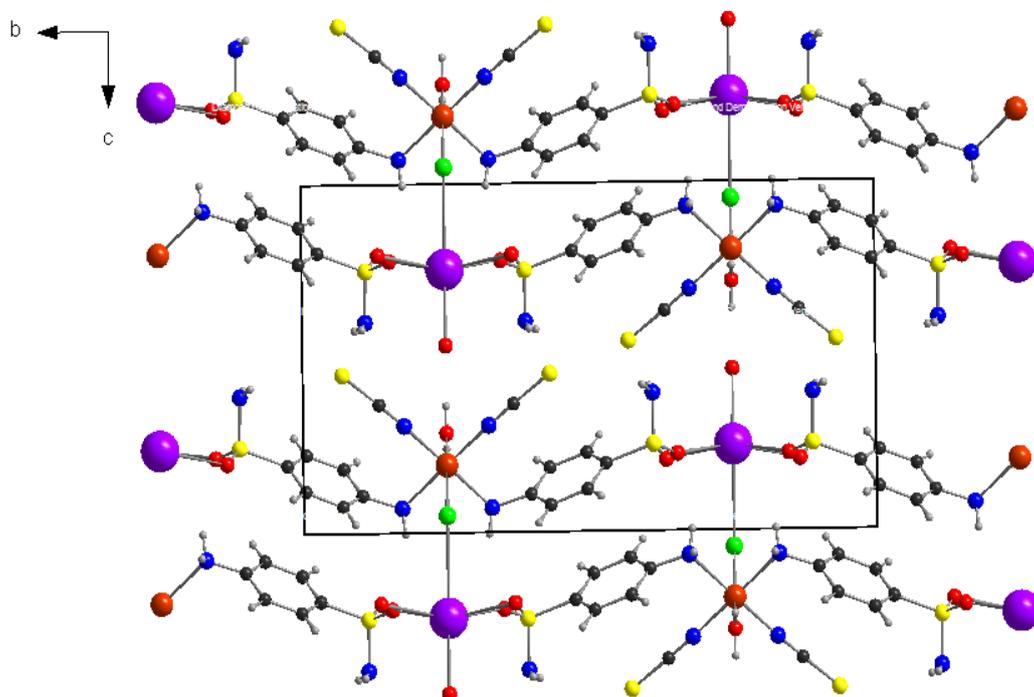


Figure 7: *Projection de la structure dans le plan (b,c) montrant l'atome de chlore faisant la jonction entre les doubles couches*

VI-4-2- Liaisons hydrogènes

Un examen plus fin de l'environnement du complexe métallique révèle des interactions intra et intermoléculaire à travers les atomes d'azote, chlore, oxygène, soufre et carbone.

- Interaction intramoléculaire à caractère hydrogène faible de type C—H...O selon Steiner [15], relie l'atome de carbone C6 (Donneurs : **D**) de l'anneau de la sulfanilamide et l'atome d'oxygène O1 (Accepteurs : **A**) de la fonction sulfamide.
- Par ailleurs, la cohésion entre les chaînes tridimensionnelles infinies est essentiellement assurée par des interactions intermoléculaires de type hydrogène. Ces ponts impliquent des contacts de types :
 - Liaisons hydrogènes de force modérée de type O—H...O et O—H...Cl
 - Liaisons hydrogènes de force modérée de type N—H...Cl et N—H...O
 - Liaisons hydrogènes de force modérée de type N—H...S

Ces interactions assurent la jonction entre les différentes molécules du réseau cristallin (Figure 8). Les longueurs et angles des liaisons hydrogène, répertoriés dans le tableau 6, sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans des complexes contenant la sulfanilamide [16].

Tableau 6 : Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans le complexe (3)

Complexe (3)	D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)	Type
	O4—H4A...O5 ⁱ	0.788(19)	1.993 (18)	2.778(5)	174(4)	Modérée
	O4—H4B...Cl1 ⁱⁱ	0.81(3)	2.57(3)	3.292(3)	151(3)	Modérée
	N1—H1A...Cl1 ⁱⁱⁱ	0.877(18)	2.54(2)	3.367(2)	158(2)	Modérée
	N1—H1B...O2 ⁱⁱⁱ	0.88(2)	2.49(2)	3.291(3)	152(2)	Modérée
	N2—H2A...S2 ^{iv}	0.93(3)	2.66(3)	3.521(3)	155(2)	Modérée
	N2—H2B...S2 ^v	0.95(3)	2.42(3)	3.356(3)	173(3)	Modérée
	C6—H6...O1 ^{vi} intra	0.93	2.51	2.898(3)	105	Faible

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

Les interactions intermoléculaires relient l'atome d'oxygène O5 (Accepteurs: **A**) coordonné à l'atome du potassium d'une molécule adjacente et l'atome d'oxygène O4 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H4A du complexe avec O5...H4A de 1.993(18)Å. Elles relient l'atome du chlore Cl1 (Accepteurs: **A**) coordonné à l'atome de cobalt d'une molécule adjacente avec l'atome d'oxygène O4 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H4B du complexe avec Cl1...H4B de 2.57(3)Å. Elles relient également l'atome Cl1 (Accepteurs: **A**) de la molécule adjacente et l'azote N1 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H1A du complexe avec Cl1...H1A de 2.54(2)Å et relient l'atome d'oxygène O2 (Accepteurs: **A**) coordonné à l'atome du potassium d'une molécule adjacente et l'azote N1 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H1B du complexe avec O2...H1B de 2.49(2)Å. Elles relient aussi l'atome du soufre S2 (Accepteurs: **A**) d'anion thio-cyanure coordonné au cobalt d'une molécule adjacente (Accepteurs: **A**) et l'azote N2 (Donneur: **D**) les deux atomes d'hydrogènes H2A et H2B du complexe avec S2...H2A de 2.66(3) Å, S2...H2B de 2.42(3) Å respectivement (Figure 8).

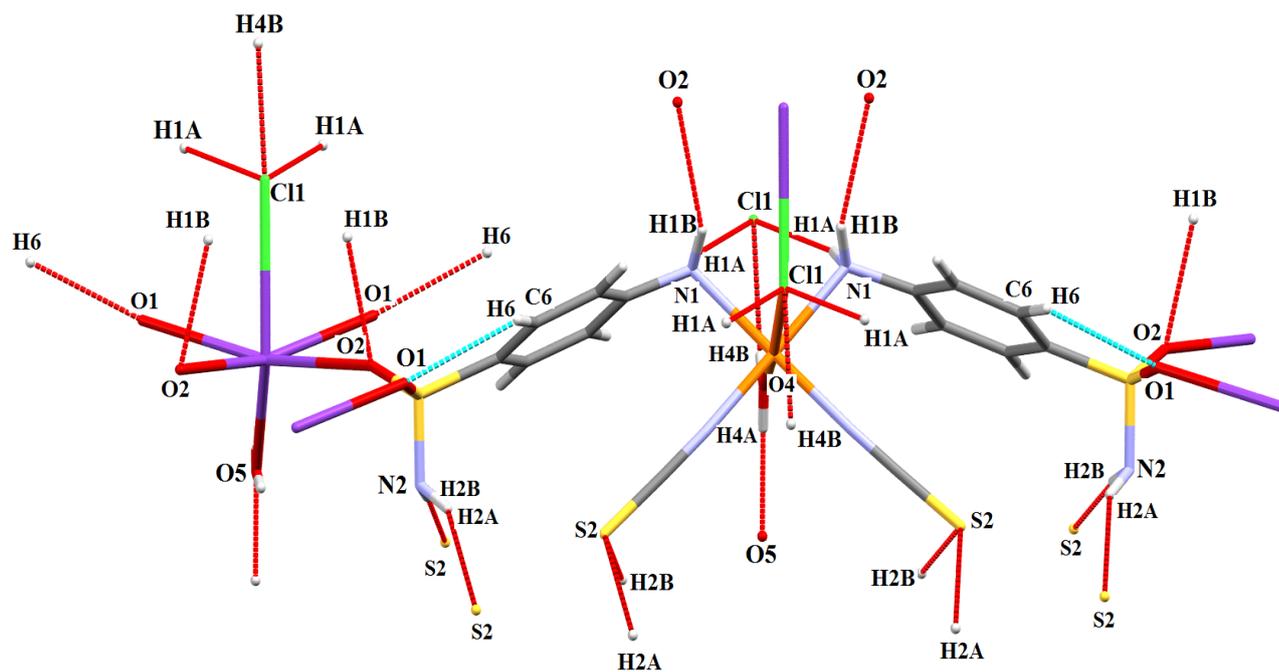


Figure 8: Représentation des interactions intra et intermoléculaires de type hydrogène observée le long de l'axe *b* dans le complexe (3).

Les pointillés bleus représentent les interactions intramoléculaires C–H...O, les pointillés rouges représentent les interactions intermoléculaires O–H...O, O–H...Cl, N–H...Cl, N–H...O et N–H...S

Ce type de liaisons engendre des chaînes tridimensionnelles de molécules du complexe du cobalt comme montré par la figure 9.

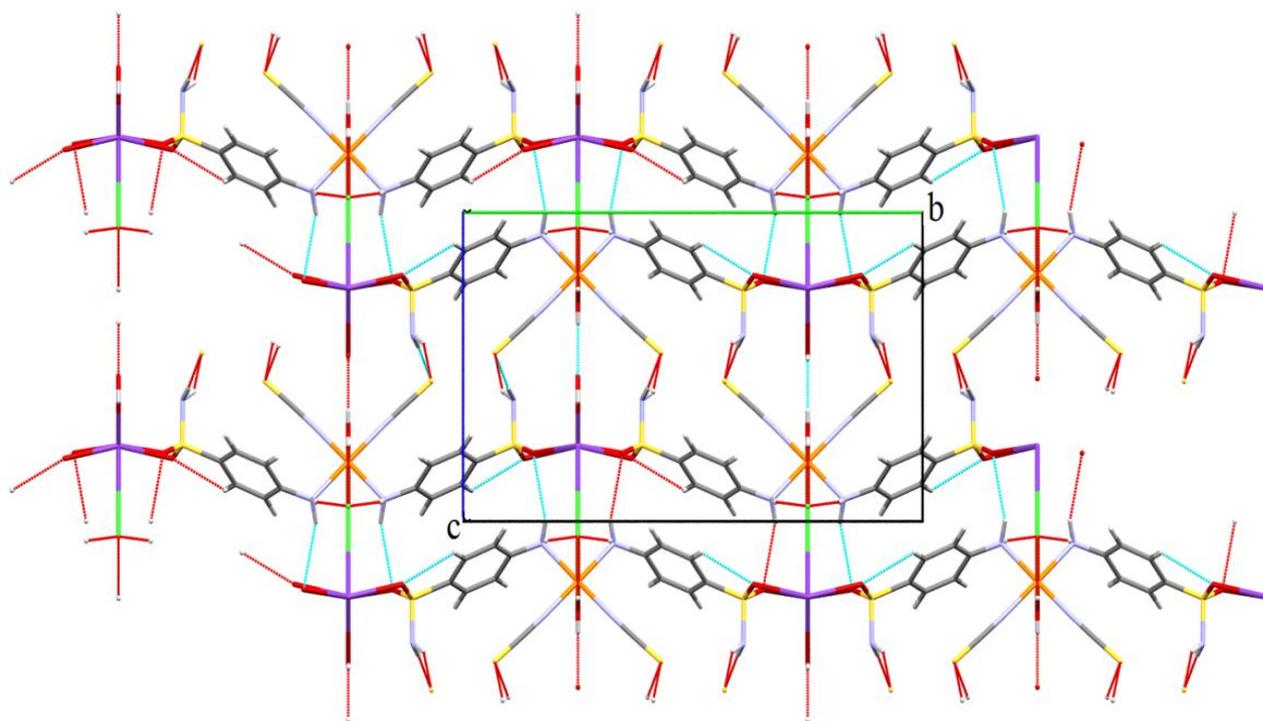


Figure 9: Représentation du réseau cristallin du complexe (3) dans le plan (b,c)

- Interactions issus des recouvrements de type « π - π » entre ligands sulfanilamide de deux molécules adjacentes. La figure 10 récapitule les différents recouvrements rencontrés dans les molécules du complexe (3) entre deux ligands situés dans une même couche double.

Le ligand coordonné au cobalt se recouvre complètement avec le ligand coordonné au potassium situé ci-dessous dans une même couche. Ce recouvrement est appelé « latéral » et il s'accompagne d'une quasi-planéité des deux molécules. Les distances entre les plans moyens contenant les deux ligands sulfanilamide sont de l'ordre 3.658(2) Å (Cg2-Cg2). Ce recouvrement latéral génère des chaînes bidimensionnelles formées de molécules du complexe (3) dont les ligands sulfanilamide sont parallèles selon l'axe c.

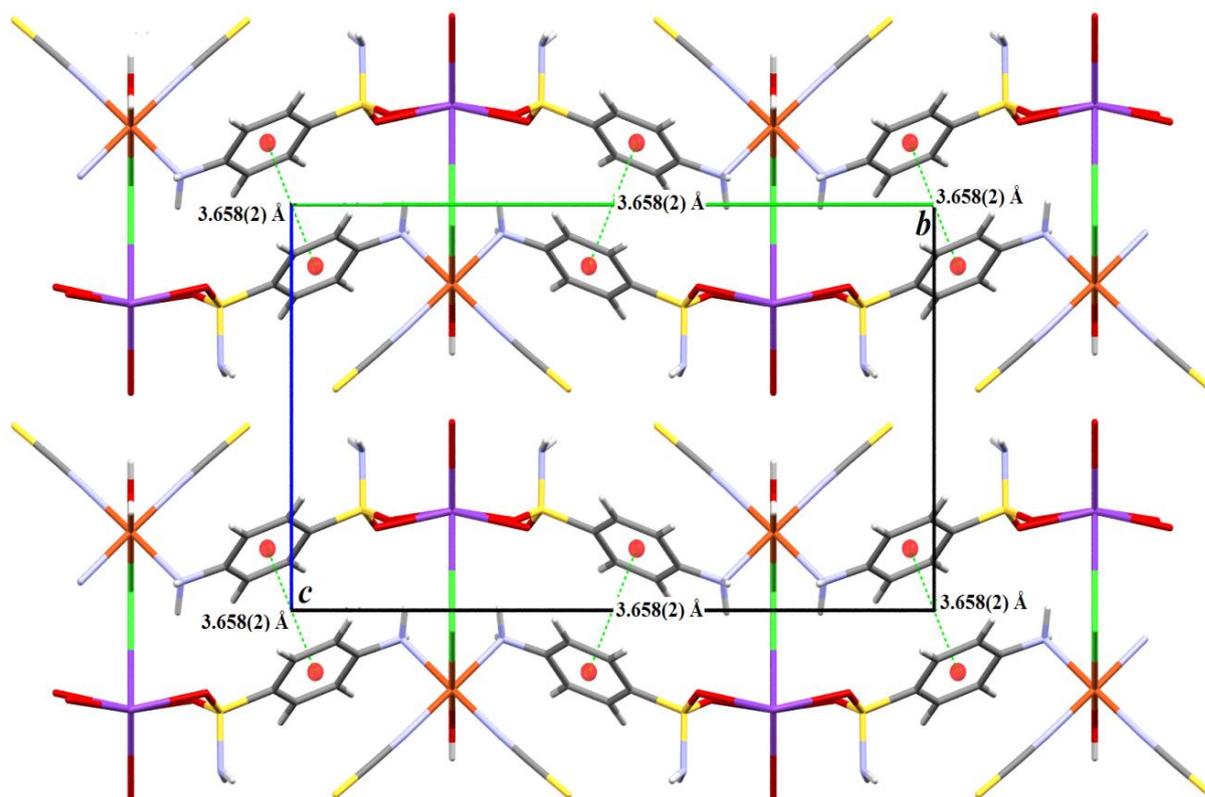


Figure 10: *Recouvrement latéral ente les ligands du complexe (3) selon le plan (b,c)*

L'étude des distances métal—métal dans la structure du complexe (3) indique que les distances Co---Co sont de deux types, intra et intermoléculaires (Figure 11) :

- ✓ Distances imposées par le ligand sulfanilamide avec sa coordination au cobalt et l'atome du potassium dont Co---Co sont de 19.489 Å.
- ✓ Distances faisant intervenir les ponts d'hydrogène (O4—H4B...C11) existant entre les molécules adjacentes dans le même plan et dont la plus courte distance Co---Co est de 5.818 Å
- ✓ Distances faisant intervenir les ponts d'hydrogène (S3—H2A...N2) existant entre les molécules adjacentes dans deux vagues ci-dessous dont la distance Co---Co est de 11.869 Å.

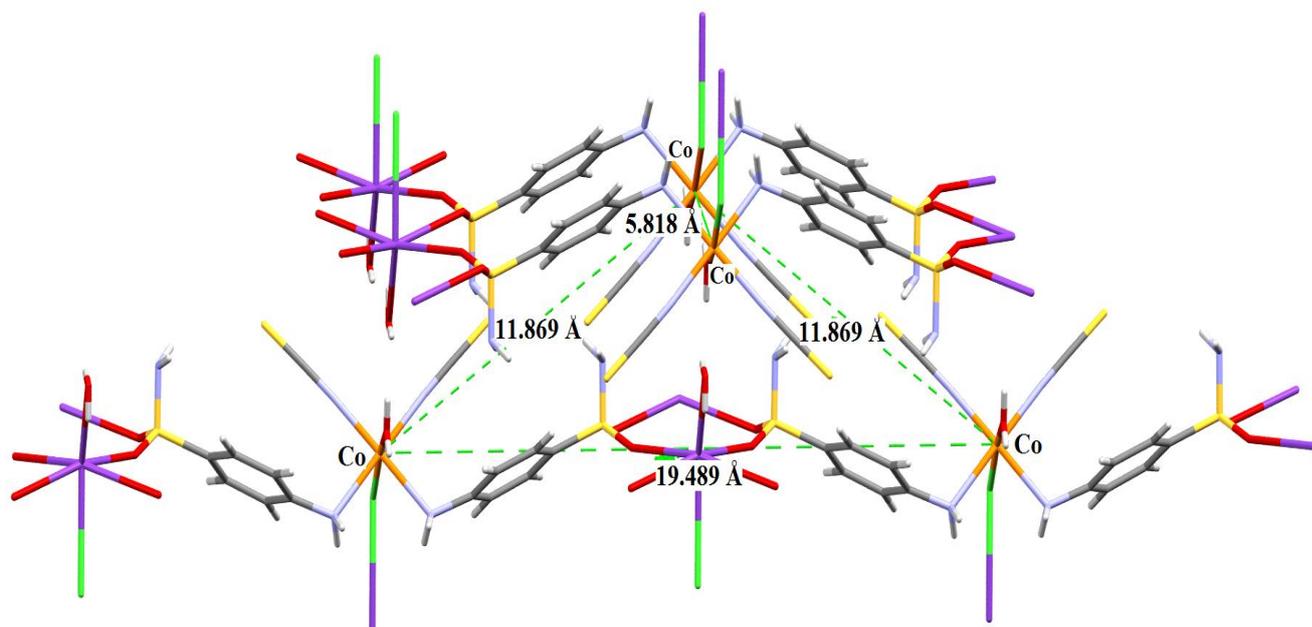


Figure 11 : Représentation des distances Co---Co (en pointillés) intra et intermoléculaires dans le complexe (3)

La distance intermoléculaire Co---Co imposée par le ligand sulfanilamide dans la même couche (19.489 Å), toutefois la plus courte distance Co---Co est (5.818 Å).

VI-5-Caractérisation structurale du complexe (4)

Le composé (4) a été étudié par diffraction des rayons X sur monocristal. Les mesures cristallographiques ont été réalisées à 150 K sur un diffractomètre automatique CCD *APEX2* [1] utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique permettant des enregistrements à basse température. L'affinement et la réduction des données de la structure ont été réalisés par le logiciel *SAINTE* [1]. La structure a été résolue en utilisant le programme *SIR-2002* [2] puis affinée par la méthode des moindres carrés avec le programme *SHELXL-2013* [3], ces programmes se trouvent dans la suite de logiciel *WINGX* [4].

Les représentations graphiques ont été réalisées à l'aide des logiciels *ORTEP-3* [5], *Mercury* [6] et *DIAMOND* [7].

Les détails concernant les données cristallographiques du complexe (4), la collecte des données et les résultats de l'affinement sont regroupés dans les trois tableaux suivants (7, 8, 9). Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et la fonction amine ont été placés sur des positions calculées géométriquement, $C-H_{\text{aromatique}} = 0.93 \text{ \AA}$, $N-H_{\text{amine}} = 0.85 \text{ \AA}$, tel que $U_{\text{iso}}(H) = 1.2U_{\text{eq}}(C)$ et $U_{\text{iso}}(H) = 1.5U_{\text{eq}}(N)$.

Les paramètres de la maille, les résultats d'affinement détaillés, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les longueurs et les angles de liaisons de la structure décrites dans ce chapitre sont consignés en annexe II.

Données cristallographique, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du complexe $[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]^+\cdot\text{Cl}^-$

a- Données cristallographiques :

Tableau 7	Formule chimique : $[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]^+\cdot\text{Cl}^-$	Z= 8
	Couleur du cristal : Bleu	F(000) = 948
	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : 231.260	Densité ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) $D_x = 1.589$
	Symétrie : quadratique	Radiation Mo $K\alpha$, λ (Å) = 0.71073
	Groupe d'espace: P 42/n	Paramètres de la maille à partir de : 133 réflexions
	Paramètres de maille (Å) : a=18.6529(6) b=18.6529(6) c=5.5554(2)	μ (mm^{-1})= 0.957
	Paramètres angulaire (°) : $\alpha = \beta = \gamma = 90$	Température (K) T= 296 (2)
Volume (Å ³) = 1932.89(1)		

b- Collection des données :

Tableau 8	Diffractomètre : Bruker APEXII CCD	Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I) = 1501$
	La source de Radiation : Tube scellé balayages φ et ω	$R_{\text{int}} = 0.0575$
	Nombre de réflexions mesurées = 18743	Domaine angulaire : θ_{max} (°) = 27 θ_{min} (°) = 1.544
	Nombres réflexions indépendantes = 2101	Domaine des hkl : h = -23 → 23 k = -22 → 23 l = -7 → 7

c- Affinement

Tableau 9	Affinement sur F2	Nombre de paramètres = 121
	Facteurs de re-liabilité : $R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$ $wR(F^2) = 0.1612$	$\Delta / \sigma_{\text{max}} = 0.032$
	Estimée de la variance : S = 1.032	Densité électronique résiduelle ($e \text{ \AA}^{-3}$) : $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.283$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -3.969$

VI-6- Structure moléculaire

VI-6-1- Description de la structure cristalline du complexe (4)

Le complexe $[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]^+\text{Cl}^-$ (4) cristallise dans le groupe d'espace P 42/n du système quadratique. La coordination du ligand sulfanilamide au cuivre se fait différemment par rapport au complexe (3) déjà étudié. Il présente une structure moléculaire tridimensionnelle répétitive selon l'axe c . L'unité asymétrique de ce complexe est représentée sur la figure 12. Elle comporte un ion métallique de cuivre Cu(II), un atome de chlore, un ligand de sulfanilamide coordonné au métal et un anion de chlore cristallographiquement indépendants, tous situés sur des positions générales.

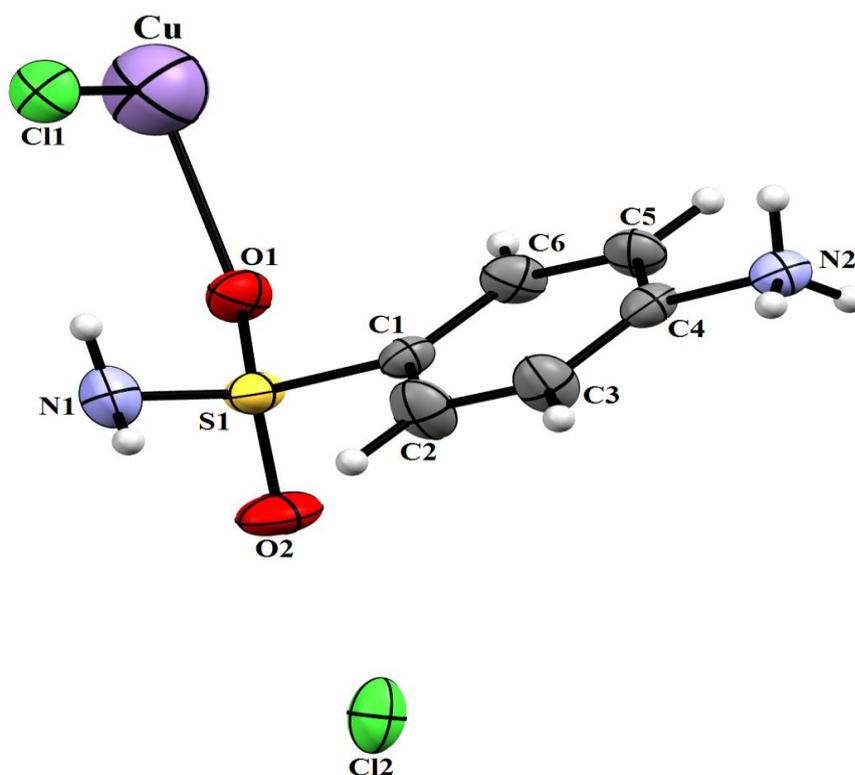


Figure 12 : L'unité asymétrique du complexe (4): $[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]^+\text{Cl}^-$

Le ligand sulfanilamide dans cette molécule est « monodenté », il est coordonné par l'atome d'oxygène O1 du ligand. La structure moléculaire du complexe (4) est représentée en figure 13.

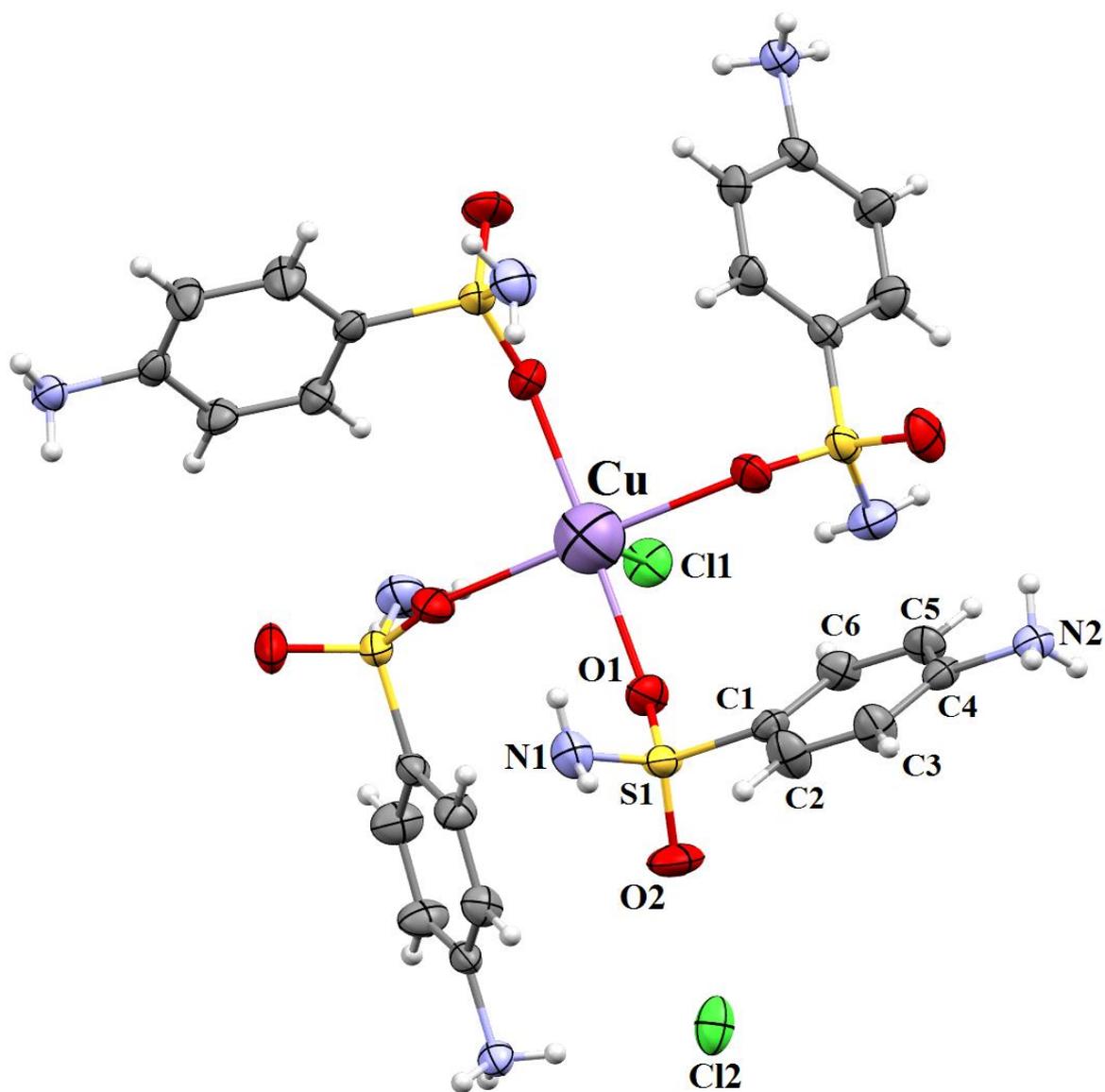


Figure 13 : *Structure moléculaire du complexe (4)*

VI-6-1-1- Géométries de la structure cristalline du complexe (4)

a- Environnement du métal Cu(II)

Le polyèdre de coordination de l'ion métallique Cu(II), présente une géométrie octaédrique légèrement déformé de type [Cu X₂ L₄] (X= Cl, L= O_{sulfanilamide}). Ce polyèdre est formé d'un plan équatorial (CuO₄) comprenant quatre atomes d'oxygène (O1, O1ⁱ, O1ⁱⁱ, O1ⁱⁱⁱ) appartenant à quatre groupements sulfynilamino des ligands sulfanilamide; les positions axiales sont occupées par deux atomes de chlore provenant du sel de cuivre CuCl₂.4H₂O (figure 14).

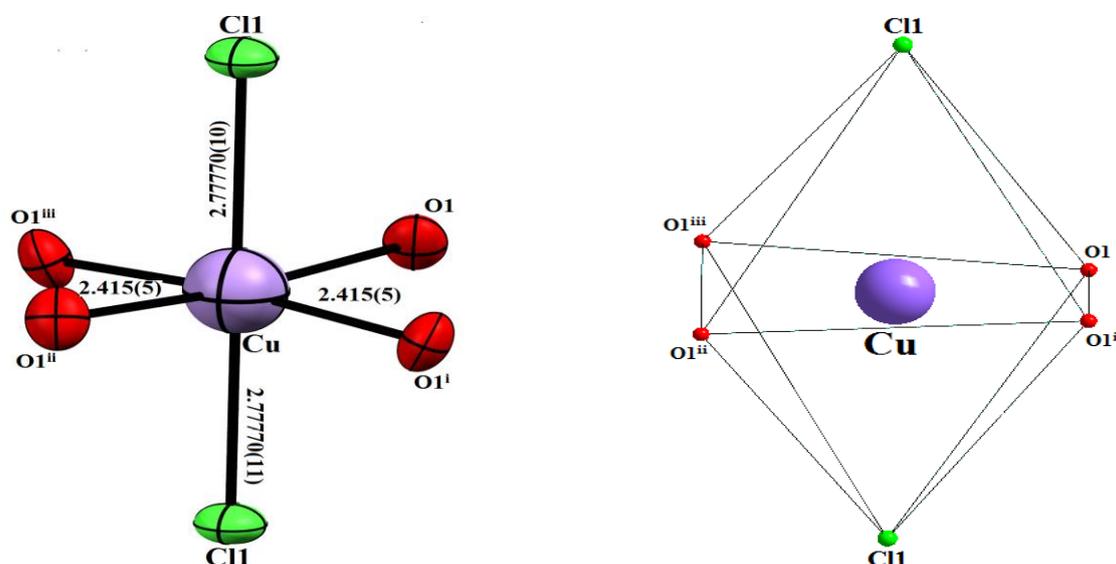


Figure 14 : Environnement de l'atome de cuivre et longueurs de liaisons constituant le polyèdre de coordination

L'examen des différentes distances métal—ligand révèle que le polyèdre de coordination est peu déformé. La déformation du polyèdre est visible au vu des valeurs des angles O1—Cu1—Cl1 qui varie entre (87.21(12)°-92.79(12)°). Cette déformation est probablement due à la coordination de quatre molécules de ligand sulfanilamide au métal. Au niveau du plan équatorial de l'octaèdre les valeurs des angles O1—Cu1—O1 (174.4(2)°) légèrement plus grande que celles observées pour un complexe de Cu [17] et les angles autour du centre métallique sont proches d'un angle droit O—Cu—O sont (90.136(12)° et 90.136(13)°).

Le tableau 5 rassemble les longueurs et angles de liaison de la sphère de coordination de l'atome du cuivre dans le complexe (4). Les longueurs de liaison axiales Cu–Cl_{axiale} (2.778(10) Å) sont plus longues que celles décrites dans la bibliographie [18] et les longueurs de liaison Cu–O_{équatorial} (2.415(5) Å) sont significativement plus grandes que celles observées avec les complexes du cobalt et du zinc [19-20] et comparables à celles observées avec un autre complexe de cuivre [21].

Ces valeurs indiquent que l'environnement du métal de cuivre est principalement gouverné par la nature et le mode de coordination du ligand [22-23].

Tableau 5. Longueurs et angles de liaison de l'octaèdre formé par l'atome du cuivre dans le complexe (4)

Complexe (4)	Distance (Å)		Angles (°)			
	Cu1–O1	2.415(5)	O1—Cu1—O1 ⁱ	90.136(12)	O1 ⁱⁱ —Cu1—Cl1	92.79(12)
Cu1–O1 ⁱ	2.415(5)	O1 ⁱ —Cu1—O1 ⁱⁱ	90.136(13)	O1 ⁱⁱⁱ —Cu1—Cl1	87.21(12)	
Cu1–O1 ⁱⁱ	2.415(5)	O1 ⁱⁱ —Cu1—O1 ⁱⁱⁱ	90.136(13)	O1—Cu1—Cl1	87.21(12)	
Cu1–O1 ⁱⁱⁱ	2.415(5)	O1 ⁱⁱⁱ —Cu1—O1	90.136(12)	O1 ⁱ —Cu1—Cl1	92.79(12)	
Cu1–Cl1	2.777(10)	O1—Cu1—O1 ⁱⁱ	174.4(2)	O1 ⁱⁱ —Cu1—Cl1	87.21(12)	
Cu1–Cl1 ⁱ	2.777(10)	O1 ⁱ —Cu1—O1 ⁱⁱⁱ	174.4(2)	O1 ⁱⁱⁱ —Cu1—Cl1	92.79(12)	
		O1—Cu1—Cl1	92.79(12)	Cl1—Cu1—Cl1	180	
		O1 ⁱ —Cu1—Cl1	87.21(12)	Cu1—Cl1—Cu1	180	

Le ligand sulfanilamide adopte un mode de coordination « monodentate ». Chaque octaèdre [Cu Cl₂ L₄] est entouré par quatre ligands sulfanilamide dans le plan équatoriale, les deux chlores viennent occuper les positions axiales (figure 15). On constate par ailleurs la présence d'un chlore libre.

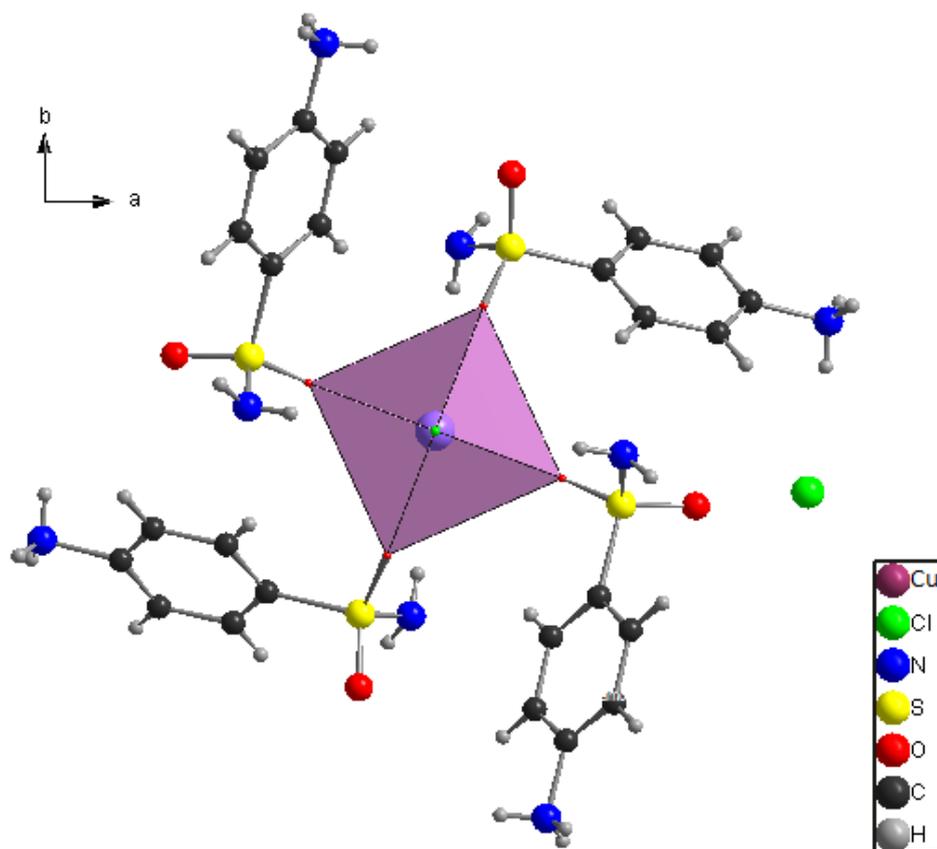


Figure 15 : *Environnement de l'atome de cuivre au sein du composé (4)*

L'enchaînement des polyèdres formés par les atomes de cuivre est représenté en figure 16. L'agencement de ces octaèdres apparaît sous forme d'un centre métallique entourée de couches organique répétée périodiquement le long de l'axe *c*.

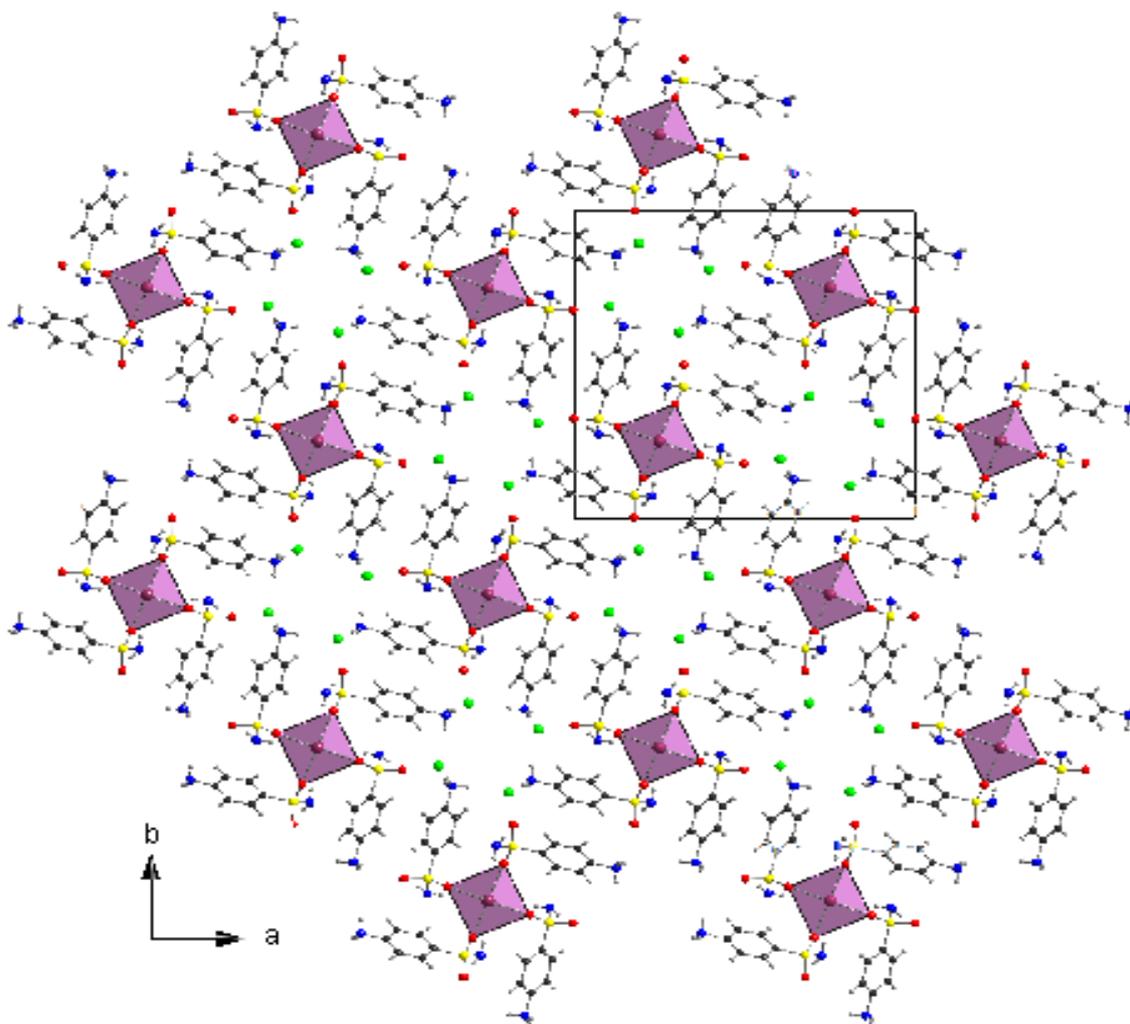


Figure 16 : *Enchainement des polyèdres formés par l'environnement du cuivre dans le plan (a,b).*

La maille contient deux molécules de complexe $[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]^+ \cdot \text{Cl}^-$ (**4**) qui occupent deux coins opposés dans la maille quadratique, en plus de huit atomes d'anions de chlore opposés quatre par quatre atomes dans les deux coins qui restent (figure **17**).

La projection sur les plans (a,b) et (b,c) montre un enchainement des octaèdre $[\text{Cu L}_4 \text{Cl}_2]$ le long de l'axe c, les couches d'octaèdres se trouvent à $b= 1/4$ et $b=3/4$. Les couches de ligands viennent s'insérer entre les couches d'octaèdre $[\text{Cu L}_4 \text{Cl}_2]$ à $b=0$ et $b=1/2$.

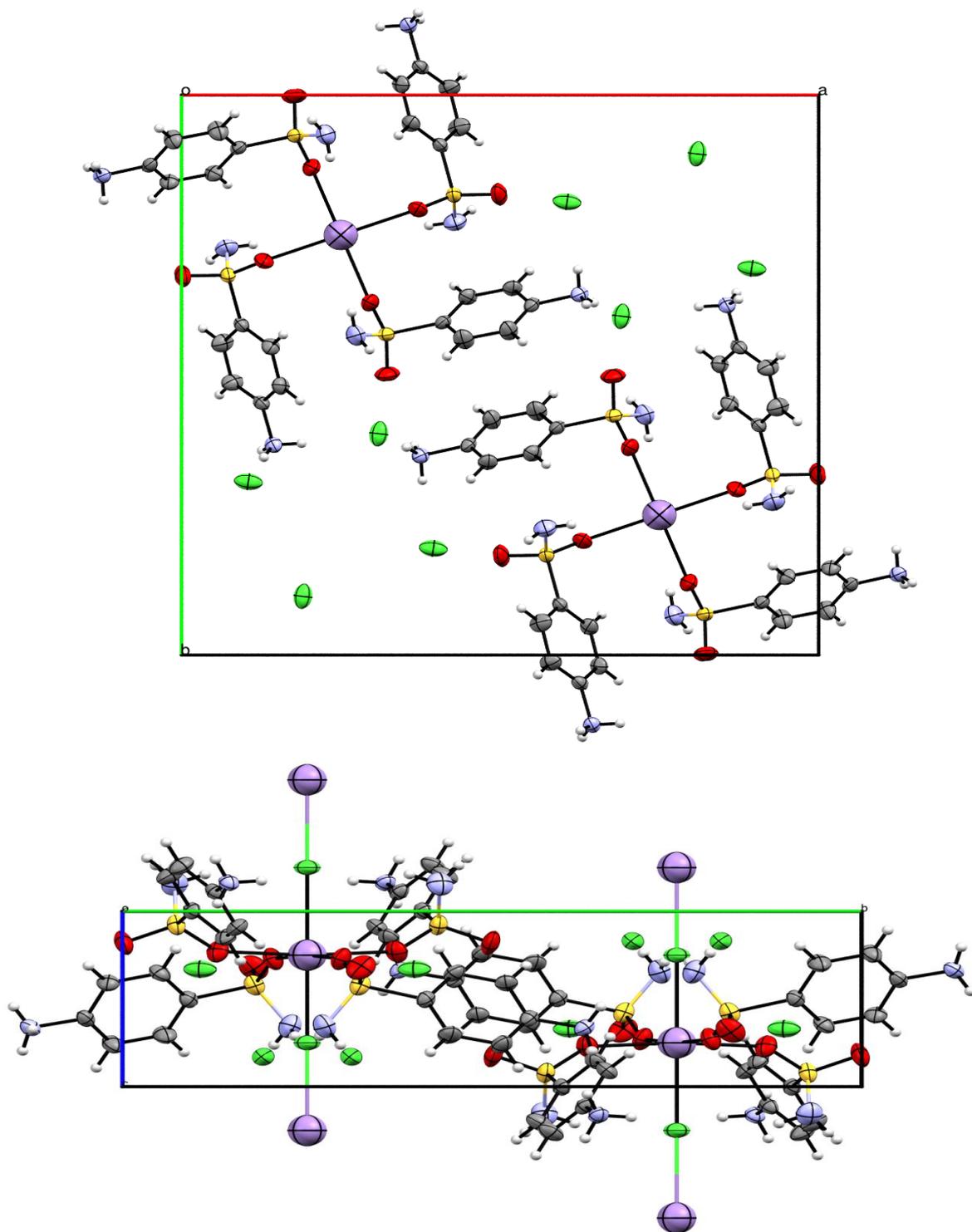


Figure 17: *Enchaînement du complexe (4) selon les plans (a,b) et (b,c)*

VI-6-2- Liaisons hydrogènes

La structure du ligand sulfanilamide confère au complexe (4) une structure d'un polymère unidimensionnelle. Un examen plus fin de l'environnement du complexe métallique révèle des interactions inter et intramoléculaires à travers les atomes d'azote, carbone et chlore, oxygène.

- Interactions intramoléculaires à caractère hydrogène de types C—H---O et N—H---Cl faibles selon Steiner [15], relie l'atome de carbone C6 (Donneurs : **D**) de l'anneau de la sulfanilamide et l'atome d'oxygène O1 (Accepteurs : **A**) de la fonction sulfamide d'une molécule adjacente avec O1^{vii}... H6 (2.52 Å) ; et relie l'atome d'azote N1 (Donneurs : **D**) de l'anneau sulfanilamide et l'atome du chlore Cl1 (Accepteurs : **A**) d'une molécule adjacente avec Cl1^{vi}... H12 (2.60(4) Å) respectivement (Tableau 6).
- Par ailleurs, la cohésion entre les chaînes tridimensionnelles infinies est essentiellement assurée par des interactions intermoléculaires de type hydrogène. Ces ponts impliquent des contacts :
 - Liaisons hydrogènes de force modérée de type N—H---Cl
 - Liaisons hydrogènes de force modérée de type N—H---O

Ces liaisons hydrogènes assurent la jonction entre les différentes molécules du réseau cristallin (Figure 18). L'affinement a été réalisé par calcul géométrique. Les longueurs et angles de liaison hydrogène, répertoriés dans le tableau 6, sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans des complexes contenant la sulfanilamide [24].

Tableau 6 : Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans le complexe (4)

Complexe (4)	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Type
	N2—H2A...Cl2 ⁱ	0.89	2.64	3.088(3)	112	Faible
	N2—H2A...Cl2 ⁱⁱ	0.89	2.70	3.109(3)	109	Faible
	N2—H2B...O2 ⁱⁱⁱ	0.89	2.04	2.896(3)	160	Modérée
	N2—H2C...Cl2 ^{iv}	0.89	2.59	3.155(3)	122	Faible
	N2—H2C...Cl2 ⁱⁱ	0.89	2.83	3.109(3)	100	Faible
	N1—H11...Cl2 ^v	0.77(4)	2.77(4)	3.490(4)	157(4)	faible
	N1—H12...Cl1 ^{vi} intra	0.91(4)	2.60(4)	3.406 (4)	147(3)	faible
	C6—H6...O1 ^{vii} intra	0.93	2.52	2.889(4)	104	Faible

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

Les liaisons hydrogènes relient l'atome du chlore Cl2 d'une molécule adjacente (Accepteurs: **A**) non coordonnée et l'azote N2 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H2A du complexe avec Cl2ⁱ...H2A de 2.64 Å. Elles relient l'atome du chlore Cl2 d'une deuxième molécule adjacente (Accepteurs: **A**) non coordonné et l'azote N2 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H2A du complexe avec Cl2ⁱⁱ...H2A de 2.70 Å et l'atome d'hydrogène H2C avec Cl2ⁱⁱ...H2C de 2.83 Å. Elles relient l'atome Cl2 (Accepteurs : **A**) d'une quatrième molécule adjacente et l'azote N2 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H2C avec Cl2^{iv}...H2C de 2.59 Å et relient l'atome du Chlore Cl2 (Accepteurs: **A**) d'une cinquième molécule adjacente et l'azote N1 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H11 avec Cl2^v...H11 de 2.77(4) Å. Enfin, relient l'atome de l'oxygène O2 (Accepteurs: **A**) d'une troisième molécule adjacente et l'azote N2 (Donneur: **D**) à travers l'atome d'hydrogène H2B avec O2...H2B de 2.04 Å respectivement (Figure 18).

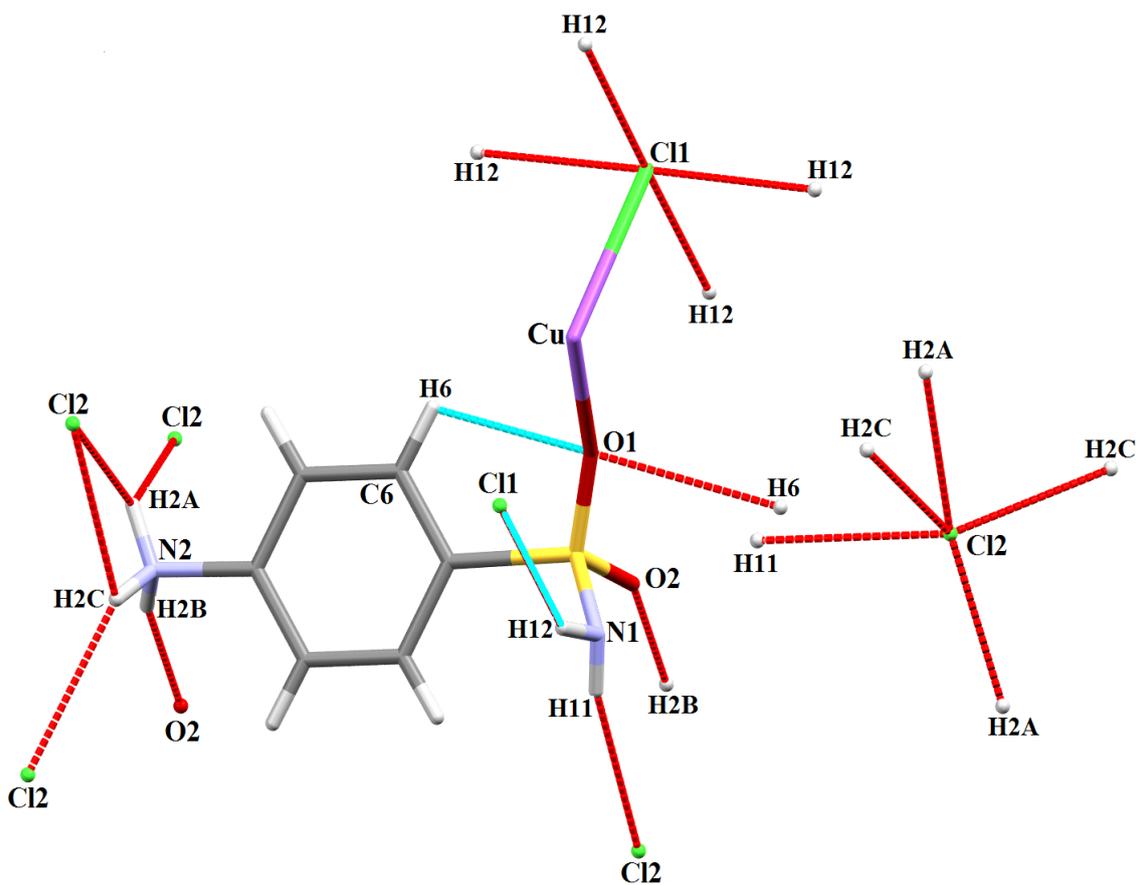


Figure 18: Représentation des interactions intra et intermoléculaires de type hydrogène observée dans le complexe (4)

Les pointillés bleus représentent les interactions intramoléculaires C–H...O, N–H...Cl, les pointillés rouges représentent les interactions intermoléculaires N–H...Cl, N–H...O

Ce type de liaisons engendre des chaînes tridimensionnelles de molécules du complexe du cuivre dans le plan (a,b) comme clairement montré par la figure **19**.

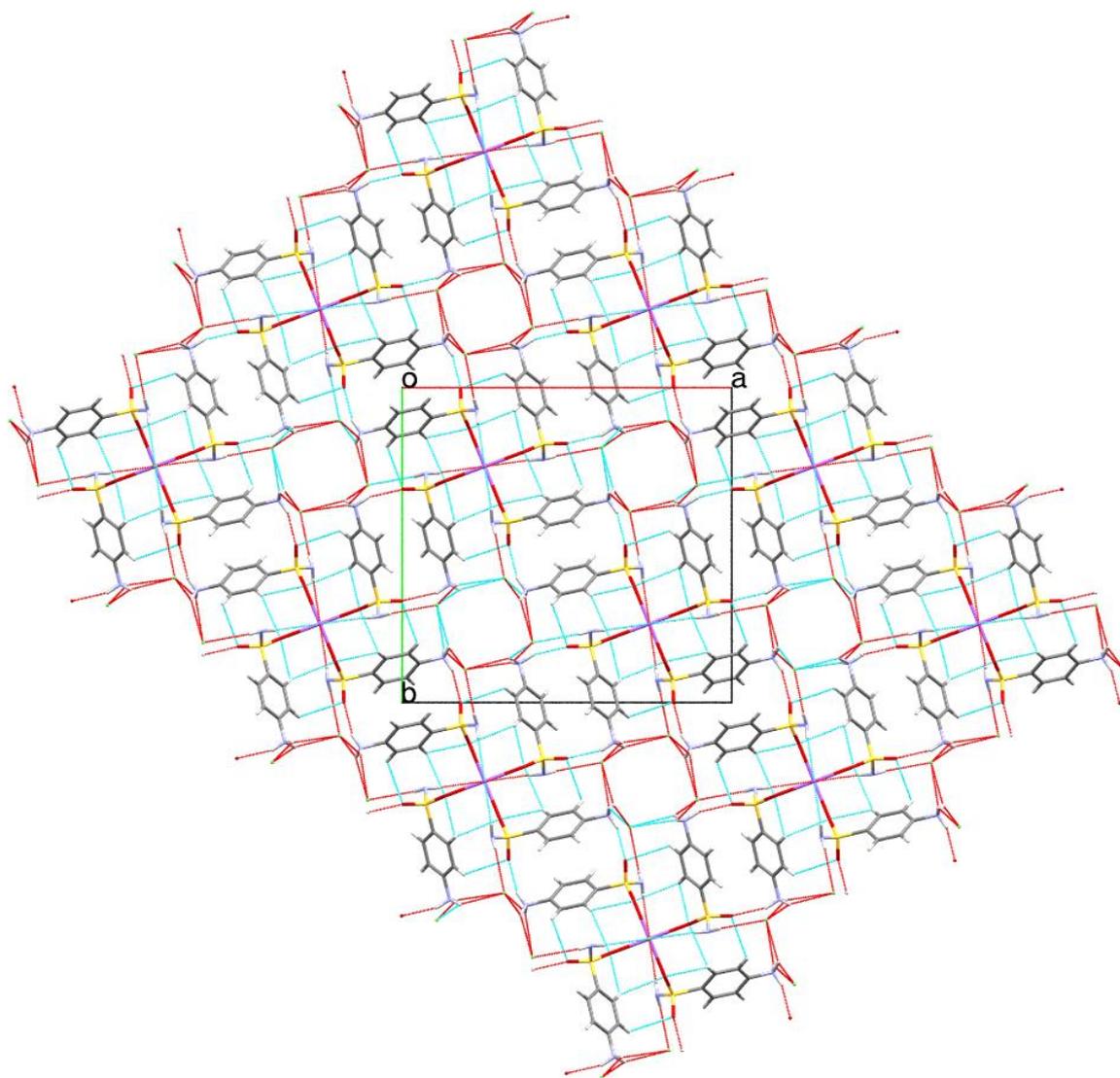


Figure 19: Représentation du réseau cristallin du complexe (4) dans le plan (a,b) assuré par les interactions hydrogène

L'étude des distances métal—métal dans la structure du complexe (4) indique que les distances Cu---Cu sont de deux types (Figure 20) :

- ✓ Distances intramoléculaire imposées par le ligand sulfanilamide avec sa coordination au cuivre sur le même axe c dont Cu---Cu sont de 5.56(5) Å.
- ✓ Distances intermoléculaires faisant intervenir les ponts d'hydrogène (O4—H4B...C11) existant entre les molécules adjacentes dans le même plan et dont la plus courte distance Cu---Cu est de 13.48(1) Å

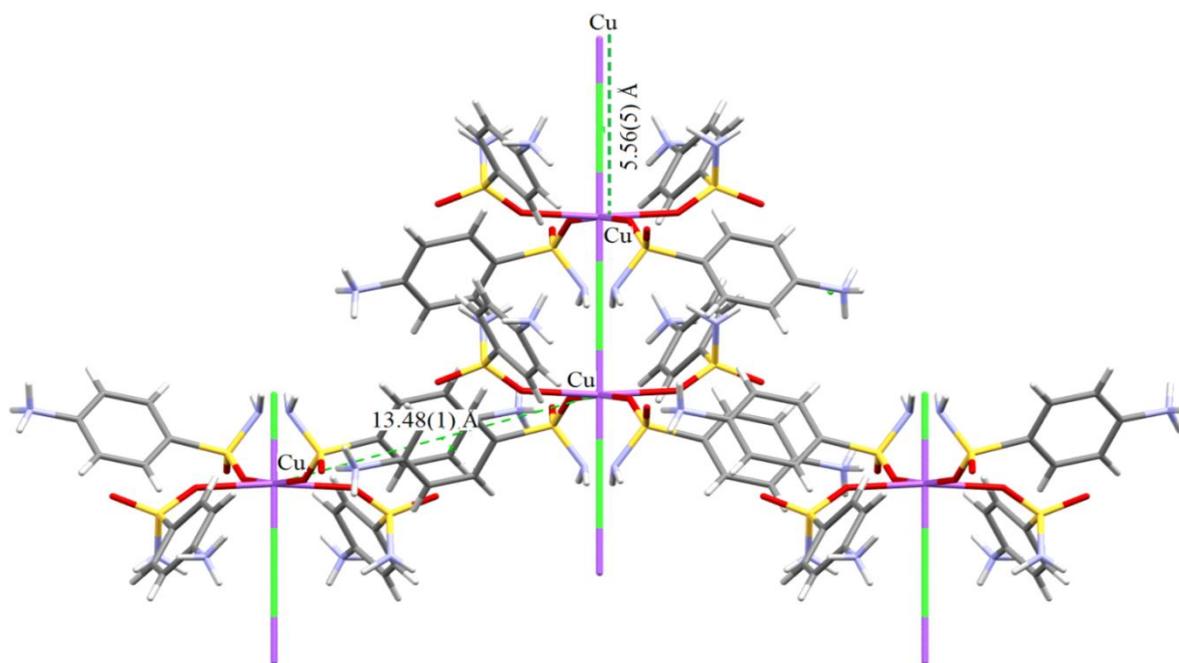


Figure 20 : Représentation des distances Cu---Cu en pointillés intra et intermoléculaires dans le complexe (4)

VI-7- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation structurale de deux nouveaux complexes polymères de sulfanilamide de Co(II) et de Cu(II) de formule générale $K CoCl [(C_6H_8N_2O_2S)SCN.H_2O]_2$ (**3**) et $[CuCl (C_6H_9N_2O_2S)]^+ . Cl^-$ (**4**). Les deux complexes présente des structures discrètes coordiné au ligand sulfanilamide, avec un cation métallique entouré de deux ligands et deux anions thiocyanure ; un chlore et une molécule d'eau en position axiale dans le complexe (**3**) ; entouré de quatre ligands et deux atomes de chlore en position axiale dans le complexe (**4**).

La sulfanilamide dans cette partie adopte deux modes de coordination. Elle est « tridentate » dans le complexe (**3**) et coordine par l'atome d'azote de son groupement phénylamino avec l'atome métallique du cobalt et de l'autre côté par les deux atomes d'oxygènes du groupement sulfonylamino avec l'atome de potassium du co-ligand. Ainsi le complexe est un polymère tridimensionnel à des couches doubles liées par des atomes de chlore communs entre les octaèdres. Dans le complexe (**4**), la sulfanilamide est « monodentate » et coordine par un oxygène du groupement sulfonylamino. Le complexe (**4**) est un polymère unidimensionnel ou l'agencement de ces octaèdres apparaît sous forme d'un centre métallique entourée de couches organique répétitif le long de l'axe *c*.

La cohésion entre les molécules dans les deux complexes est essentiellement assurée par des interactions inter et intramoléculaires à caractères hydrogène. Les atomes d'azote, oxygène et carbone du ligand sulfanilamide, agissent comme des atomes donneurs. Elles participent aux interactions des liaisons hydrogène du type C–H...O, O–H...O, O–H...Cl, N–H...Cl, N–H...O et N–H...S dans le complexe (**3**); et C–H...O, N–H...Cl et N–H...O dans le complexe (**4**).

VI-9- Références

- [1] Bruker (2011). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [2] Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 381–388.
- [3] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* A64 (2008) 112–122.
- [4] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837.
- [5] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849–854.
- [6] Macra, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., ... Wood, P.A., *Journal of Applied Crystallography*, 41(2) (2008) 466.
- [7] Brandenburg, K. & Berndt, M. *DIAMOND. Crystal Impact*, Bonn, Germany. (2001).
- [8] F. Blasco, L. Perello, J. Latorre, J. Borrás, and S. García-Grand; *Journal of Inorganic Biochemistry*, 61 (1996) 143-154
- [9] Peter A. Ajibade, Gabriel A. Kolawole, Paul O'Brien, Madeleine Helliwell, James Raftery, *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 3111–3116.
- [10] Peter G. Jones", Armand Blaszczak", Jürgen Lautner und Carsten Thone, *Z. anorg. allg. Chem.* 623 (1997) 775-779.
- [11] S. I. Humaine, C. Perrin et M. Sercent; *Acta Cryst.* C43 (1987) 813-816
- [12] Isabella Lois, Eszter Hollò-sitkei, Lászlò Párkányi, Gábor Kersztury, István Sajò, Gábor Besenyei. *Inorganica Chimica Acta.* 360 (2007) 2686-2696.
- [13] B. Thimme Gowda, Sabine Foro and K. Shakuntala; *Acta Cryst.* E67 (2011) m961.
- [14] Jiang Wu, Chunxiao Wang, Kai Yu, Zhanhua Su, Yang Yu, Yanglei Xu and Baibin Zhou, *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 65, No. 1, 10 January (2012) 69–77
- [15] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48.
- [16] Gus J. Palenik, Douglas A. Sullivan, and Datta V. Naik, *Journal of the American Chemical Society* / 98.5 / March 3 (1976).
- [17] L. Gutiérrez, G. Alzuet, J. Borrás, A. Castiñeiras, A. Rodríguez-Forteza, and E. Ruiz, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3089-3096
- [18] J. Casanova, G. Alzuet, J. Borrás, J. Timoneda, S. García-Granda, and I. Cándano-González. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 56 (1994) 65-76
- [19] Peter A. Ajibade, Gabriel A. Kolawole, Paul O'Brien, Madeleine Helliwell, James Raftery, *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 3111–3116.
- [20] Gelson Manzoni de Oliveira, Aline Baraldi, Lenice de Lourenço Marques, Ernesto Schulz Lang, Marcos Antonio Villetti, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 132–136.

- [21] Jean-Bernard Tommasino , Guillaume Pilet , François N.R. Renaud , Ghénadie Novitchi , Vincent Robert , Dominique Luneau, *Polyhedron* 37 (2012) 27–34
- [22] Andreea Bodoki, Gloria Alzuet , Adriana Hangan , Luminita Oprean , Francisco Estevan, Alfonso Castiñeiras, Joaquín Borrás, *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010) 3139–3144
- [23] Elisa Borrás, Gloria Alzuet , Joaquín Borrás, Juan Server-Carrió, Alfonso Castiñeiras , Malva Liu-González , Francisco Sanz-Ruiz, *Polyhedron* 19 (2000) 1859–1866.
- [24] Manu Lahtinen, Jyothi Kudva, Poornima Hegde, Krishna Bhat, Erkki Kolehmainen, Nonappa, Venkatesh, Damodara Naral, *Journal of Molecular Structure*, 1060 (2014) 280–290.

Conclusion Générale

Notre recherche mené sur les composés organique de sulfoxyde et les composés inorganique à base de sulfanilamide, nous a permis de synthétiser et de caractériser par diffraction des RX sur monocristal de nouveaux composés riches en interactions inter et intramoléculaires via les ponts hydrogène entre entités neutre ou cationiques et anioniques.

La synthèse par voie hydrothermal des composés organiques à base de soufre a conduit à trois nouveaux composés. Le premier composé étudié est 1-Chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène cristallisant dans le groupe d'espace $P2_1/C$ du système monoclinique. Il est formé d'une entité organique neutre. L'étude structurale a mis en évidence la présence de couches de molécules qui s'enchaînent suivant l'axe *b*. L'étude détaillé des interactions intra et intermoléculaires montre la présence de liaisons hydrogène de type $C7-H7A...O1^{ii}$, $C4-H4...O12^i$ et $C7-H7B...O1^{iii}$ respectivement entre trois molécules dans les plans successifs.

Le deuxième composé synthétisé est le 2-(2-Nitrophénylsulfinyl) acétonitrile cristallisant dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ du système orthorhombique. Il est formé d'une entité organique neutre. La stabilité de édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type $C6-H6...O2^i$ et $C7-H7A...O2^{ii}$ entre les molécules dans les couches alternant parallèles au plan (-101).

Le troisième composé synthétisé est l'acid 2-nitrophényl sulfonyl acétique cristallisant dans le groupe d'espace $P2_1/C$ du système monoclinique. Il est formé d'une entité organique neutre. L'étude structurale montre que l'ensemble de la structure est maintenu par un réseau de liaisons hydrogènes intermoléculaires de type $C-H...O$ et $O-H...O$, qui assure l'édifice cristallin et génère des feuilles ondulés parallèles au plan (100). Les différentes entités sont reliées entre elles par des interactions intermoléculaires $\pi-\pi$ entre les noyaux phényle par un recouvrement latéral.

Dans une deuxième partie on s'est intéressé aux composés à base de sulfanilamide utilisé pour la prévention et le traitement des infections bactériennes dans les systèmes biologiques humain. Vue les applications des « sulfadrugs » à base de sulfanilamide métalliques ont des activités antimicrobienne intéressantes, nous avons synthétisé quatre nouveaux complexes avec la sulfanilamide.

Le premier complexe organométallique caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal est le bis(4-aminobenzènesulfonamide- κN^4)dichlorido zinc, de formule $[ZnCl_2(NH_2C_6H_4SO_2NH_2)_2]$. Il est formé par un atome de zinc central, coordonné à deux atomes d'azote de la fonction amino benzène du ligand sulfanilamide, complété par deux atomes de chlore pour donner une géométrie tétraédrique. Le ligand sulfanilamide dans cette molécule est « monodenté ». La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de types N–H...O et N–H...Cl. Les mesures ATG ont permis d'expliquer le mécanisme de la décomposition thermique du composé. Cette étude structurale est complétée par une étude spectroscopique d'infrarouge pour situer les principales bandes des fonctions chimiques.

Le deuxième complexe étudié est le nitro (4-aminobenzènesulfonamide) molybdène, de formule $[Mo(C_{12}H_{17}N_4O_4S_2)_2]^{+2} \cdot 2(NO_3)^-$. Il est formé d'un ion métallique Mo(II) coordonné à quatre ligands de sulfanilamides par trois atomes d'azotes et un atome d'oxygène. En plus de ce centre métallique, il y a un anion nitro qui complète l'unité asymétrique. Le ligand sulfanilamide dans cette molécule est « bidenté ». La stabilité de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaires de types N–H...O, C–H...O et des liaisons intermoléculaires de type N–H...O. On distingue aussi des interactions de type π - π entre deux molécules adjacentes par un recouvrement appelé « latéral ». Cette description structurale est enrichie par une étude spectroscopique infrarouge pour mettre en évidence les principales bandes des fonctions chimiques. Des mesures ATG ont permis d'expliquer le mécanisme de la décomposition thermique du composé.

Le troisième complexe étudié est l'aqua thio cyanure chlorure de potassium (aminobenzènesulfonamide) cobalt, de formule $KCoCl [(C_6H_8N_2O_2S)SCN \cdot H_2O]_2$. Il cristallise dans le groupe d'espace P21/m du système monoclinique. Il présente une géométrie de coordination octaédrique. L'ion métallique du Co(II) présente le premier octaèdre constitué d'un plan équatorial comprenant quatre atomes d'azote. Deux groupements amino phényle de deux ligands sulfanilamide et deux azotes de deux anions thio-cyanure SCN^- . L'octaèdre est complété par un atome d'oxygène appartenant à une molécule d'eau et un atome de chlore, tous deux en position axiales. Un deuxième octaèdre centré sur l'atome de potassium, présente un plan équatorial formé par quatre atomes d'oxygènes appartenant aux quatre groupements sulfonilamino. Les positions axiales de l'octaèdre sont occupées par un atome d'oxygène appartenant à une molécule d'eau et un atome de chlore. Ce dernier représente le sommet commun entre les deux octaèdres. Le ligand sulfanilamide dans cette molécule est

« tridentate ». La stabilité de l'édifice cristallin dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaire de type C—H---O et intermoléculaires de type : O—H---O, O—H---Cl, N—H---Cl, N—H---O et N—H---S.

Le septième complexe est le chloro (aminobenzènesulfonamide chlorure) cuivre(II), de formule $[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]^+\cdot\text{Cl}^-$. Il cristallise dans le groupe d'espace P 42/n du système quadratique, il est formé d'un anion Cl et d'un cation. L'atome métallique Cu(II) présente une géométrie de coordination octaédrique. Il est coordonné, dans le plan équatorial, par quatre atomes d'oxygène du ligand. La sphère de coordination de l'ion cuivre (II) est complétée par deux atomes de chlores. Le ligand sulfanilamide dans cette molécule est « monodenté ». La stabilité des édifices cristallins est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaire de types : C—H---O et N—H---Cl et interactions intermoléculaires de type hydrogène N—H---Cl et N—H---O.

En outre, nous avons testé un grand nombre de métaux de transition pour l'obtention de nouveaux complexes à base de sulfanilamide pouvant être des agents antibactériens efficaces. Malheureusement, aucune nouvelle phase n'a été isolée.

Ce travail nous a permis d'isoler et d'étudier par diffraction des rayons X sur monocristal sept structures originales dont trois nouveaux composés organiques et quatre complexes (Zn, Mo, Co et Cu). Les structures ont été discutées et des analyses thermiques ont été menées sur les complexes de Zn et de Mo. Dans les structures des quatre complexes, le ligand sulfanilamide adopte différents pontages : monodenté, bidenté, bidenté pontant et tridenté. Ces résultats sont très prometteurs pour la conception d'une nouvelle génération de complexes à base de sulfanilamide.

Annexe I
Données Cristallographiques
des Ligands Organique de Sulfoxyde

1-Chlorométhylsulfinyl-2-nitrobenzène (1)

Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale à 180 K

Formule	C7H6ClNO3S
Masse	219.65
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /C
a(Å)	12.2394 (5)
b(Å)	5.5009 (2)
c(Å)	14.5537 (11)
α(°)	90
β(°)	116.631 (4)
γ(°)	90
V(Å ³)	875.92 (9)
Z	4
F(000)	448
μ(cm ⁻¹)	0.65
Temperature(K)	180
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Agilent Xcalibur (Eos, Gemini ultra)
Limites hkl	-16→15 / -7→7 / -19→19
Limites en 2θ (°)	3.7- 29.2
Nombre de réflexions mesurées	10209
Nombre de réflexions uniques	2172
R _{int}	0.024
Nombre de réflexions > 2σ(I)	1799
Nombre de paramètres affinés	118
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.026
wR(F ²)	0.071
G.O.F	1.05
Δρmax / Δρmin (eÅ ⁻³)	0.35 / -0.31

Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotrope (Å²) à 180 K

Atomes	x	y	z	Uiso*/ Ueq
Cl1	1.06418 (4)	0.73513 (8)	0.59930 (3)	0.03956 (13)
S1	0.81710 (3)	0.81595 (6)	0.57165 (3)	0.02049 (10)
O1	0.85724 (9)	1.04534 (18)	0.63222 (8)	0.0286 (2)
O11	0.71137 (9)	0.42553 (19)	0.45234 (7)	0.0271 (2)
O12	0.58622 (10)	0.15605 (19)	0.45752 (8)	0.0312 (3)
N1	0.65255 (10)	0.3330 (2)	0.49290 (9)	0.0204 (2)
C1	0.73727 (13)	0.7493 (3)	0.71720 (11)	0.0256 (3)
H1	0.7829	0.8934	0.7453	0.031*
C2	0.67575 (14)	0.6385 (3)	0.76600 (11)	0.0298 (3)

H2	0.6802	0.7065	0.8276	0.036*
C3	0.60801 (13)	0.4300 (3)	0.72587 (11)	0.0290 (3)
H3	0.5672	0.354	0.7604	0.035*
C4	0.59970 (12)	0.3319 (3)	0.63530 (11)	0.0238 (3)
H4	0.5518	0.1908	0.6063	0.029*
C5	0.66235 (12)	0.4428 (2)	0.58775 (10)	0.0186 (3)
C6	0.73266 (11)	0.6514 (2)	0.62775 (10)	0.0188 (3)
C7	0.94884 (12)	0.6136 (3)	0.62770 (11)	0.0231 (3)
H7A	0.9786	0.6027	0.703	0.028*
H7B	0.926	0.4484	0.5982	0.028*

Longueurs de liaison (Å) à 180 K

C11—C7	1.770 (14)	C2—C3	1.382 (2)
S1—O1	1.490 (10)	C2—H2	0.95
S1—C6	1.819 (14)	C3—C4	1.385 (2)
S1—C7	1.823 (14)	C3—H3	0.95
O11—N1	1.227 (15)	C4—C5	1.383 (19)
O12—N1	1.223 (15)	C4—H4	0.95
N1—C5	1.461 (17)	C5—C6	1.395 (18)
C1—C2	1.386 (2)	C7—H7A	0.99
C1—C6	1.386 (19)	C7—H7B	0.99
C1—H1	0.95		

Angles de liaisons (°) à 180 K

O1—S1—C6	104.99 (6)	C5—C4—C3	118.91 (13)
O1—S1—C7	105.15 (6)	C5—C4—H4	120.5
C6—S1—C7	93.53 (6)	C3—C4—H4	120.5
O12—N1—O11	123.31 (12)	C4—C5—C6	122.02 (12)
O12—N1—C5	118.97 (11)	C4—C5—N1	117.44 (12)
O11—N1—C5	117.72 (11)	C6—C5—N1	120.53 (12)
C2—C1—C6	120.49 (14)	C1—C6—C5	117.97 (13)
C2—C1—H1	119.8	C1—C6—S1	115.84 (11)
C6—C1—H1	119.8	C5—C6—S1	126.16 (10)
C3—C2—C1	120.60 (13)	C11—C7—S1	107.62 (7)
C3—C2—H2	119.7	C11—C7—H7A	110.2
C1—C2—H2	119.7	S1—C7—H7A	110.2
C2—C3—C4	119.97 (13)	C11—C7—H7B	110.2
C2—C3—H3	120	S1—C7—H7B	110.2
C4—C3—H3	120	H7A—C7—H7B	108.5

2-(2-Nitrophenylsulfinyl)acétonitrile (2)

Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale à 295 K

Formule	C ₈ H ₆ N ₂ O ₃ S
Masse	210.21
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	5.4114 (2)
b(Å)	10.7602 (4)
c(Å)	15.1837 (5)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
V(Å ³)	884.11 (5)
Z	4
F(000)	432
μ(cm ⁻¹)	0.35
Temperature(K)	295
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Limites hkl	-6→7 / -14→14 / -20→20
Limites en 2θ (°)	4.0 - 29.1
Nombre de réflexions mesurées	8401
Nombre de réflexions uniques	2348
R _{int}	0.016
Nombre de réflexions > 2σ(I)	2222
Nombre de paramètres affinés	128
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.027
wR(F ²)	0.070
G.O.F	1.05
Δρmax / Δρmin (eÅ ⁻³)	0.21 / -0.18

Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotrope (Å²) à 295 K

Atomes	x	y	z	Uiso*/ Ueq
S2	0.53769 (6)	0.02767 (3)	0.15053 (2)	0.02770 (9)
O2	0.5137 (2)	-0.06613 (11)	0.22173 (7)	0.0395 (3)
O11	0.4219 (4)	0.16230 (15)	-0.12118 (8)	0.0678 (5)
O12	0.5834 (2)	0.17541 (11)	0.00821 (9)	0.0453 (3)
N1	0.4351 (3)	0.13166 (12)	-0.04412 (9)	0.0352 (3)
N8	-0.0001 (3)	0.12996 (17)	0.28063 (10)	0.0515 (4)
C1	0.2643 (3)	0.03718 (13)	-0.01153 (9)	0.0263 (3)
C2	0.2906 (2)	-0.01016 (12)	0.07377 (8)	0.0235 (2)
C3	0.1293 (3)	-0.10289 (13)	0.10054 (10)	0.0294 (3)
H3	0.1443	-0.137	0.1566	0.035*

C4	-0.0546 (3)	-0.14513 (14)	0.04407 (11)	0.0357 (3)
H4	-0.1622	-0.2071	0.0628	0.043*
C5	-0.0795 (3)	-0.09610 (15)	-0.03950 (11)	0.0376 (3)
H5	-0.2034	-0.125	-0.0767	0.045*
C6	0.0809 (3)	-0.00355 (14)	-0.06796 (9)	0.0343 (3)
H6	0.0651	0.0304	-0.124	0.041*
C7	0.4040 (3)	0.17220 (14)	0.19493 (11)	0.0341 (3)
H7A	0.5225	0.2113	0.234	0.041*
H7B	0.3711	0.2292	0.1468	0.041*
C8	0.1763 (3)	0.14879 (15)	0.24274 (10)	0.0330 (3)

Longueurs de liaison (Å) à 295 K

S2—O2	1.484 (11)	C5—C4	1.381 (2)
S2—C2	1.819 (13)	C5—C6	1.390 (2)
S2—C7	1.842 (15)	C5—H5	0.93
C1—C6	1.382 (2)	N1—O11	1.217 (17)
C1—C2	1.398 (18)	N8—C8	1.133 (2)
C1—N1	1.460 (18)	C4—H4	0.93
C3—C2	1.386 (19)	C6—H6	0.93
C3—C4	1.390 (2)	C8—C7	1.452 (2)
C3—H3	0.93	C7—H7A	0.97
O12—N1	1.223 (19)	C7—H7B	0.97

Angles de liaisons (°) à 295 K

O2—S2—C2	104.49 (6)	C3—C2—S2	115.83 (10)
O2—S2—C7	105.84 (7)	C1—C2—S2	125.91 (10)
C2—S2—C7	97.74 (7)	C5—C4—C3	120.78 (15)
C6—C1—C2	122.12 (13)	C5—C4—H4	119.6
C6—C1—N1	117.72 (12)	C3—C4—H4	119.6
C2—C1—N1	120.16 (12)	C1—C6—C5	118.86 (13)
C2—C3—C4	120.35 (13)	C1—C6—H6	120.6
C2—C3—H3	119.8	C5—C6—H6	120.6
C4—C3—H3	119.8	N8—C8—C7	179.36 (19)
C4—C5—C6	119.90 (15)	C8—C7—S2	111.69 (11)
C4—C5—H5	120	C8—C7—H7A	109.3
C6—C5—H5	120	S2—C7—H7A	109.3
O11—N1—O12	123.94 (15)	C8—C7—H7B	109.3
O11—N1—C1	118.48 (15)	S2—C7—H7B	109.3
O12—N1—C1	117.58 (12)	H7A—C7—H7B	107.9
C3—C2—C1	117.97 (13)		

Acide 2-nitrophényl sulfonylacétique (3)

Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale à 296 K

Formule	2(C ₈ H ₇ NO ₄ S)
Masse	424.40
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /C
a(Å)	7.9701(13)
b(Å)	31.912(5)
c(Å)	7.5016(12)
α(°)	90
β(°)	113.938(8)
γ(°)	90
V(Å ³)	1743.8(5)
Z	4
F(000)	872
μ(cm ⁻¹)	0.357
Temperature(K)	296
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Agilent Xcalibur (Eos, Gemini ultra)
Limites hkl	-10→9 / -36→40 / -8→8
Limites en 2θ (°)	2.796- 26.996
Nombre de réflexions mesurées	11437
Nombre de réflexions uniques	3323
R _{int}	0.0921
Nombre de réflexions > 2σ(I)	1989
Nombre de paramètres affinés	253
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.015
wR(F ²)	0.026
G.O.F	1.032
Δρmax / Δρmin (eÅ ⁻³)	1.25 / -0.493

Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotrope (Å²) à 296 K

Atomes	x	y	z	Uiso*/ Ueq
S1	0.6972(2)	0.71765(4)	0.5979(2)	0.0273(5)
S2	0.95366(19)	0.99343(4)	-0.2585(2)	0.0254(5)
O2	0.4294(6)	0.65361(12)	0.5355(7)	0.0356(11)
O1	0.5476(6)	0.60648(13)	0.3989(7)	0.0429(12)
H1	0.4467	0.5955	0.3688	0.064
O3	0.6473(6)	0.79898(13)	0.6064(7)	0.0393(12)
O4	0.7913(6)	0.84835(13)	0.5306(7)	0.0441(13)
O5	1.2230(6)	0.93009(13)	-0.1841(6)	0.0351(11)
O6	1.1060(6)	0.88162(12)	-0.0529(6)	0.0338(11)

H11	1.2028	0.8696	-0.0334	0.051
O7	0.9912(6)	1.07142(13)	-0.3389(7)	0.0427(13)
O8	0.7932(7)	1.12080(13)	-0.4385(8)	0.0499(14)
N1	0.7803(7)	0.81208(15)	0.5806(8)	0.0293(12)
N2	0.8384(7)	1.08549(15)	-0.3765(7)	0.0285(12)
C1	0.5564(8)	0.64111(18)	0.4986(9)	0.0294(15)
C2	0.7355(8)	0.66267(18)	0.5600(10)	0.0305(15)
H3	0.7827	0.6600	0.4600	0.037
H2	0.8237	0.6505	0.6798	0.037
C3	0.9075(7)	0.73980(17)	0.6234(8)	0.0212(13)
C4	0.9311(8)	0.78312(17)	0.6121(8)	0.0229(13)
C5	1.0944(8)	0.8009(2)	0.6260(9)	0.0300(15)
H5	1.1041	0.8298	0.6161	0.036
C6	1.2417(8)	0.7754(2)	0.6546(9)	0.0325(16)
H6	1.3521	0.7870	0.6640	0.039
C8	1.0636(8)	0.71536(18)	0.6542(9)	0.0278(14)
H8	1.0569	0.6864	0.6647	0.033
C7	1.2266(8)	0.7332(2)	0.6693(9)	0.0328(15)
H7	1.3274	0.7162	0.6898	0.039
C11	1.1003(8)	0.91743(18)	-0.1416(9)	0.0261(14)
C12	0.9265(8)	0.94112(18)	-0.1815(9)	0.0275(14)
H12	0.9028	0.9424	-0.0646	0.033
H13	0.8238	0.9272	-0.2830	0.033
C13	0.7487(7)	1.01785(17)	-0.2774(8)	0.0213(13)
C14	0.7087(7)	1.05950(16)	-0.3359(8)	0.0204(12)
C15	0.5429(8)	1.07858(17)	-0.3599(9)	0.0250(14)
H15	0.5192	1.1061	-0.4042	0.030
C16	0.4154(8)	1.05669(19)	-0.3179(8)	0.0282(14)
H16	0.3058	1.0693	-0.3305	0.034
C17	0.4528(8)	1.01548(18)	-0.2563(9)	0.0266(14)
H17	0.3670	1.0004	-0.2277	0.032
C18	0.6132(8)	0.99647(18)	-0.2367(8)	0.0260(14)
H18	0.6335	0.9687	-0.1955	0.031

Longueurs de liaison (Å) à 296 K

S1—C2	1.823(6)	C6—C7	1.359(9)
S1—C3	1.757(5)	C7—C8	1.381(8)
S2—C12	1.808(6)	C2—H2	0.970
S2—C13	1.763(5)	C2—H3	0.970
O1—C1	1.320(7)	C5—H5	0.930

O2—C1	1.219(7)	C6—H6	0.930
O3—N1	1.226(6)	C7—H7	0.930
O4—N1	1.231(6)	C8—H8	0.930
O1—H1	0.820	C11—C12	1.498(8)
O5—C11	1.214(7)	C13—C18	1.411(7)
O6—C11	1.314(7)	C13—C14	1.395(8)
O7—N2	1.219(6)	C14—C15	1.399(7)
O8—N2	1.217(6)	C15—C16	1.371(8)
O6—H11	0.820	C16—C17	1.386(8)
N1—C4	1.457(7)	C17—C18	1.368(8)
N2—C14	1.450(7)	C12—H12	0.970
C1—C2	1.480(8)	C12—H13	0.970
C3—C4	1.402(8)	C15—H15	0.930
C3—C8	1.406(8)	C16—H16	0.930
C4—C5	1.384(8)	C17—H17	0.930
C5—C6	1.372(8)	C18—H18	0.930

Angles de liaisons (°) à 296 K

C2—S1—C3	101.0(3)	H2—C2—H3	108.5
C12—S2—C13	101.9(3)	S1—C2—H3	110.3
C1—O1—H1	109.5	S1—C2—H2	110.3
C11—O6—H11	190.5	C4—C5—H5	120.4
O3—N1—C4	117.9(5)	C6—C5—H5	120.4
O4—N1—C4	119.3(5)	C5—C6—H6	119.9
O3—N1—O4	122.8(5)	O6—C11—C12	112.3(5)
O7—N2—C14	118.1(5)	O5—C11—O6	123.8(5)
O8—N2—C14	119.0(5)	S2—C12—C11	108.0(4)
O7—N2—O8	122.9(5)	S2—C13—C18	122.3(4)
O2—C1—C2	124.2(5)	C14—C13—C18	115.6(5)
O1—C1—O2	123.0(5)	S2—C13—C14	122.1(4)
O1—C1—C2	112.8(5)	N2—C14—C15	116.1(5)
S1—C2—C1	107.1(4)	C13—C14—C15	122.5(5)
S1—C3—C8	122.4(4)	N2—C14—C13	121.3(5)
S1—C3—C4	122.4(4)	C14—C15—C16	119.9(5)
C4—C3—C8	115.2(5)	C15—C16—C17	118.7(5)
N1—C4—C3	120.9(5)	C16—C17—C18	121.5(5)
C3—C4—C5	123.0(5)	C13—C18—C17	121.7(6)
N1—C4—C5	116.1(5)	S2—C12—H12	110.1
C4—C5—C6	119.1(6)	S2—C12—H13	110.1
C5—C6—C7	120.1(6)	C11—C12—H12	110.1

C6—C7—C8	120.9(6)	C11—C12—H13	110.1
C3—C8—C7	121.7(5)	H12—C12—H13	108.4
C1—C2—H2	110.3	C14—C15—H15	120.1
C1—C2—H3	110.3	C16—C15—H15	120.1
C7—C6—H6	119.9	C15—C16—H16	120.6
C8—C7—H7	119.6	C17—C16—H16	120.6
C6—C7—H7	119.6	C16—C17—H17	119.3
C7—C8—H8	119.2	C18—C17—H17	119.3
C3—C8—H8	119.2	C13—C18—H18	119.1
O5—C11—C12	123.9(5)	C17—C18—H18	119.1

Annexe II

Données Cristallographiques des Complexes de Sulfanilamide

Bis (4-aminobenzenesulfonamide- κN^4) dichlorido zinc



Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale à 150 K

Formule	ZnCl ₂ (NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NH ₂) ₂
Masse	480.68
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Aba2</i>
a(Å)	7.7957 (15)
b(Å)	27.916 (6)
c(Å)	8.2701 (17)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V(Å ³)	1799.8 (6)
Z	4
F(000)	976
μ (cm ⁻¹)	1.92
Temperature(K)	150
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Limites hkl	-10→10 / -36→35 / -10→10
Limites en 2 θ (°)	2.9 - 27.4
Nombre de réflexions mesurées	6151
Nombre de réflexions uniques	2051
R _{int}	0.075
Nombre de réflexions > 2 σ (I)	1563
Nombre de paramètres affinés	2051
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.040
$wR(F^2)$	0.067
G.O.F	1.00
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0.38 / -0.40

Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotrope (Å²) à 150 K

Atomes	x	y	z	<i>U</i> _{iso} * / <i>U</i> _{eq}
C1	0.1797 (7)	0.0904 (2)	-0.0925 (8)	0.0181 (15)
C2	0.1224 (6)	0.1288 (2)	-0.0041 (9)	0.0202 (13)
H2	0.0028	0.1339	0.0093	0.024*
C3	0.2387 (8)	0.1598 (2)	0.0653 (8)	0.0205 (15)
H3	0.2002	0.1866	0.1263	0.025*
C4	0.4132 (7)	0.1514 (2)	0.0446 (8)	0.0182 (14)
C5	0.4705 (7)	0.1121 (2)	-0.0415 (9)	0.0214 (16)

H5	0.5901	0.1065	-0.0532	0.026*
C6	0.3546 (7)	0.0811 (2)	-0.1103 (7)	0.0188 (15)
H6	0.3928	0.0539	-0.1689	0.023*
N1	0.0594 (5)	0.05705 (19)	-0.1656 (7)	0.0221 (13)
H1A	0.1090	0.0447	-0.2676	0.026*
H1B	-0.0475	0.0744	-0.1929	0.026*
N2	0.6629 (6)	0.21766 (18)	-0.0154 (9)	0.0267 (12)
H1N	0.591 (6)	0.235 (2)	-0.069 (7)	0.032*
H2N	0.712 (7)	0.1973 (18)	-0.079 (7)	0.032*
O1	0.6944 (5)	0.15998 (16)	0.2073 (6)	0.0275 (12)
O2	0.4808 (6)	0.22535 (16)	0.2260 (6)	0.0312 (12)
S1	0.56714 (18)	0.18997 (6)	0.1307 (2)	0.0204 (3)
Cl1	-0.22591 (17)	0.02497 (6)	0.1242 (2)	0.0273 (4)
Zn1	0.0000	0.0000	-0.01787 (14)	0.0176 (2)

Longueurs de liaison (Å) à 150 K

C1—C2	1.371 (8)	N1—Zn1	2.060 (5)
C1—C6	1.396 (7)	N1—H1A	0.9900
C1—N1	1.454 (7)	N1—H1B	0.9900
C2—C3	1.380 (8)	N2—S1	1.617 (6)
C2—H2	0.9500	N2—H1N	0.86 (3)
C3—C4	1.391 (8)	N2—H2N	0.86 (3)
C3—H3	0.9500	O1—S1	1.444 (4)
C4—C5	1.382 (8)	O2—S1	1.432 (5)
C4—S1	1.763 (6)	Cl1—Zn1	2.2288 (16)
C5—C6	1.374 (8)	Zn1—N1 ⁱ	2.060 (5)
C5—H5	0.9500	Zn1—Cl1 ⁱ	2.2288 (16)
C6—H6	0.9500		

Angles de liaisons (°) à 150 K

C2—C1—C6	121.3 (6)	Zn1—N1—H1A	108.9
C2—C1—N1	120.8 (5)	C1—N1—H1B	108.9
C6—C1—N1	117.9 (6)	Zn1—N1—H1B	108.9
C1—C2—C3	119.9 (5)	H1A—N1—H1B	107.8
C1—C2—H2	120.1	S1—N2—H1N	110 (4)
C3—C2—H2	120.1	S1—N2—H2N	110 (4)
C2—C3—C4	119.0 (6)	H1N—N2—H2N	110 (7)
C2—C3—H3	120.5	O2—S1—O1	118.8 (3)
C4—C3—H3	120.5	O2—S1—N2	107.4 (3)

C5—C4—C3	120.9 (6)	O1—S1—N2	106.7 (3)
C5—C4—S1	118.2 (4)	O2—S1—C4	108.9 (3)
C3—C4—S1	120.8 (5)	O1—S1—C4	106.9 (3)
C6—C5—C4	120.0 (5)	N2—S1—C4	107.7 (3)
C6—C5—H5	120.0	N1 ⁱ —Zn1—N1	107.2 (3)
C4—C5—H5	120.0	N1 ⁱ —Zn1—Cl1 ⁱ	104.38 (14)
C5—C6—C1	118.8 (6)	N1—Zn1—Cl1 ⁱ	112.14 (13)
C5—C6—H6	120.6	N1 ⁱ —Zn1—Cl1	112.14 (13)
C1—C6—H6	120.6	N1—Zn1—Cl1	104.38 (14)
C1—N1—Zn1	113.2 (4)	Cl1 ⁱ —Zn1—Cl1	116.38 (11)
C1—N1—H1A	108.9		

Nitro (4-aminobenzenesulfonamide) molybdène



Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale à 293 K

Formule	$[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2]^{+2} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$
Masse M	997.33
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>P b c a</i>
a(Å)	13.9041(5)
b(Å)	13.2572(7)
c(Å)	18.7436(8)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V(Å ³)	3455.0 (3)
Z	4
F(000)	2016
μ (mm ⁻¹)	0.928
Temperature(K)	293(2)
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Limites hkl	-17→16 / -16→16 / -23→23
Limites en 2 θ (°)	3.07 - 26.90
Nombre de réflexions mesurées	18914
Nombre de réflexions uniques	3737
R _{int}	0.0300
Nombre de réflexions > 2 σ (I)	3307
Nombre de paramètres affinés	3737
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0528
$wR(F^2)$	0.1761
G.O.F	1.076
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	2.549 / -1.282

Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotrope (Å²) à 293 K

Atomes	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}
Mo1	-0.09072(3)	0.18171(3)	0.20262(2)	0.0185(2)
S1	0.11504(8)	0.01752(9)	0.14954(6)	0.0260(3)
S2	0.00367(8)	0.38595(9)	-0.14226(6)	0.0269(3)
O1	0.0667(3)	0.1116(3)	0.1573(2)	0.0389(9)
O2	0.0735(3)	-0.0718(3)	0.1788(2)	0.0408(9)
O3	0.0952(2)	0.4294(3)	-0.1558(2)	0.0340(8)
O4	-0.0796(3)	0.4352(3)	-0.1694(2)	0.0402(9)

N1	0.1784(3)	-0.0479(3)	-0.1604(2)	0.0320(9)
H1A	0.2413	-0.0597	-0.1679	0.038*
H1B	0.1621	0.0080	-0.1848	0.038*
N2	0.2168(3)	0.0319(4)	0.1862(2)	0.0356(10)
H2A	0.2089	0.0420	0.2328	0.053*
H2B	0.2465	0.0848	0.1670	0.053*
H2C	0.2522	-0.0232	0.1794	0.053*
N3	-0.0410(3)	0.3416(3)	0.1702(2)	0.0311(9)
H3A	-0.0838	0.3871	0.1864	0.037*
H3B	0.0160	0.3547	0.1910	0.037*
N4	0.0064(4)	0.2760(3)	-0.1793(2)	0.0399(11)
H4A	-0.0236	0.2290	-0.1527	0.048*
H4B	0.0669	0.2558	-0.1888	0.048*
C1	0.1816(3)	-0.1095(4)	-0.0387(3)	0.0314(10)
H1	0.2040	-0.1713	-0.0553	0.038*
C2	0.1671(3)	-0.0950(4)	0.0333(3)	0.0310(10)
H2	0.1807	-0.1465	0.0654	0.037*
C3	0.1320(3)	-0.0035(4)	0.0574(2)	0.0261(9)
C4	0.1100(4)	0.0734(4)	0.0097(3)	0.0307(10)
H4	0.0850	0.1342	0.0261	0.037*
C5	0.1253(4)	0.0586(4)	-0.0616(3)	0.0323(10)
H5	0.1104	0.1098	-0.0936	0.039*
C6	0.1628(3)	-0.0313(4)	-0.0868(2)	0.0274(9)
C7	-0.1107(3)	0.3754(4)	0.0537(3)	0.0321(10)
H7	-0.1707	0.3843	0.0747	0.038*
C8	-0.1005(3)	0.3853(4)	-0.0185(3)	0.0320(10)
H8	-0.1535	0.4019	-0.0464	0.038*
C9	-0.0122(3)	0.3708(3)	-0.0500(2)	0.0250(9)
C10	0.0672(3)	0.3462(4)	-0.0087(3)	0.0305(10)
H10	0.1269	0.3360	-0.0299	0.037*
C11	0.0567(3)	0.3371(4)	0.0639(3)	0.0305(10)
H11	0.1096	0.3208	0.0920	0.037*
C12	-0.0317(3)	0.3521(3)	0.0955(2)	0.0264(9)
O5	0.2709(4)	0.2576(4)	0.1974(3)	0.0601(13)
O6	0.1611(3)	0.3633(3)	0.2285(3)	0.0501(11)
O7	0.2207(4)	0.2603(4)	0.3054(3)	0.0625(13)
N5	0.2175(3)	0.2930(3)	0.2432(3)	0.0372(10)

Longueurs de liaison (Å) à 293 K

Mo1—N1	2.293(4)	N4—H4B	0.900
Mo1—N3	2.310(4)	C1—C2	1.377(7)
Mo1—O1	2.526(4)	C1—C6	1.398(7)
Mo1—N4	2.652(5)	C1—H1	0.930
S1—O1	1.424(4)	C2—C3	1.384(7)
S1—O2	1.427(4)	C2—H2	0.930
S1—N2	1.584(4)	C3—C4	1.391(7)
S1—C3	1.764(5)	C4—C5	1.366(7)
S2—O3	1.420(3)	C4—H4	0.930
S2—O4	1.424(4)	C5—C6	1.384(7)
S2—N4	1.616(5)	C5—H5	0.930
S2—C9	1.756(4)	C7—C8	1.366(7)
N1—C6	1.415(6)	C7—C12	1.385(7)
N1—Mo1	2.293(4)	C7—H7	0.930
N1—H1A	0.900	C8—C9	1.376(6)
N1—H1B	0.900	C8—H8	0.930
N2—H2A	0.890	C9—C10	1.387(7)
N2—H2B	0.890	C10—C11	1.374(7)
N2—H2C	0.890	C10—H10	0.930
N3—C12	1.413(6)	C11—C12	1.378(7)
N3—H3A	0.900	C11—H11	0.930
N3—H3B	0.900	O5—N5	1.228(7)
N4—Mo1	2.652(5)	O6—N5	1.249(6)
N4—H4A	0.900	O7—N5	1.245(7)

Angles de liaisons (°) à 293 K

N1— Mo1— N3	141.08(15)	Mo1— N4— H4B	112.0
N1— Mo1— O1	93.44(14)	H4A— N4— H4B	109.7
N3— Mo1— O1	89.39(15)	C2— C1— C6	120.0(5)
N1— Mo1— N4	136.23(15)	C2— C1— H1	120.0
N3— Mo1— N4	82.69(14)	C6— C1— H1	120.0
O1— Mo1— N4	85.27(14)	C1— C2— C3	119.7(5)
O1— S1— O2	119.8(2)	C1— C2— H2	120.2
O1— S1— N2	105.8(3)	C3— C2— H2	120.2
O2— S1— N2	107.1(3)	C2— C3— C4	120.6(4)
O1— S1— C3	107.5(2)	C2— C3— S1	120.4(4)
O2— S1— C3	107.4(2)	C4— C3— S1	119.0(4)
N2— S1— C3	108.9(2)	C5— C4— C3	119.3(4)

O3— S2— O4	118.6(2)	C5— C4— H4	120.3
O3— S2— N4	105.6(2)	C3— C4— H4	120.3
O4— S2— N4	106.2(3)	C4— C5— C6	121.0(5)
O3— S2— C9	109.6(2)	C4— C5— H5	119.5
O4— S2— C9	107.6(2)	C6— C5— H5	119.5
N4— S2— C9	108.9(2)	C5— C6— C1	119.3(4)
S1— O1— Mo1	139.9(2)	C5— C6— N1	121.6(4)
C6— N1— Mo1	112.1(3)	C1— C6— N1	119.0(4)
C6— N1— H1A	109.2	C8— C7— C12	120.0(4)
Mo1— N1— H1A	109.2	C8— C7— H7	120.0
C6— N1— H1B	109.2	C12— C7— H7	120.0
Mo1— N1— H1B	109.2	C7— C8— C9	120.2(4)
H1A— N1— H1B	107.9	C7— C8— H8	119.9
S1— N2— H2A	109.5	C9— C8— H8	119.9
S1— N2— H2B	109.5	C8— C9— C10	120.3(4)
H2A— N2— H2B	109.5	C8— C9— S2	121.2(4)
S1— N2— H2C	109.5	C10— C9— S2	118.5(4)
H2A— N2— H2C	109.5	C11— C10— C9	119.3(4)
H2B— N2— H2C	109.5	C11— C10— H10	120.4
C12— N3— Mo1	112.2(3)	C9— C10— H10	120.4
C12— N3— H3A	109.2	C10— C11— C12	120.5(4)
Mo1— N3— H3A	109.2	C10— C11— H11	119.7
C12— N3— H3B	109.2	C12— C11— H11	119.7
Mo1— N3— H3B	109.2	C11— C12— C7	119.7(4)
H3A— N3— H3B	107.9	C11— C12— N3	119.6(4)
S2— N4— Mo1	99.0(2)	C7— C12— N3	120.7(4)
S2— N4— H4A	112.0	O5— N5— O7	120.1(5)
Mo1— N4— H4A	112.0	O5— N5— O6	120.7(5)
S2— N4— H4B	112.0	O7— N5— O6	119.3(5)

Aqua thiocyanure(4-aminobenzenesulfonamide) cobalt



Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale à 293 K

Formule	K CoCl [(C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S)SCN. H ₂ O] ₂
Masse	391.80
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P1 21/m 1
a(Å)	5.8181(2)
b(Å)	19.4886(6)
c(Å)	10.9886(3)
α(°)	90
β(°)	91.7960(10)
γ(°)	90
V(Å ³)	1245.35(7)
Z	4
F(000)	990
μ (cm ⁻¹)	2.836
Temperature(K)	293(2)
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Limites hkl	-8→7 / -27→27 / -15→15
Limites en 2θ (°)	2.79 – 30.0
Nombre de réflexions mesurées	15325
Nombre de réflexions uniques	3731
R _{int}	0.0564
Nombre de réflexions > 2σ(I)	2486
Nombre de paramètres affinés	3731
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.041
wR(F ²)	0.089
G.O.F	0.988
Δρmax / Δρmin (eÅ ⁻³)	1.140 / -0.370

Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotrope (Å²) à 293 K

Atomes	x	y	z	Uiso*/Ueq
Co1	0.40637(7)	0.2500	0.19413(4)	0.02311(13)
S1	0.38783(11)	-0.11117(3)	0.24864(6)	0.03015(16)
Cl1	0.06541(14)	0.2500	0.04890(9)	0.0327(2)
S2	0.12810(13)	0.43098(4)	0.45401(7)	0.0439(2)
O1	0.1661(3)	-0.13302(11)	0.2038(2)	0.0462(5)
O2	0.5831(3)	-0.15283(11)	0.2206(2)	0.0455(5)
O4	0.7307(5)	0.2500	0.2850(3)	0.0432(7)

N1	0.5529(4)	0.17149(11)	0.0705(2)	0.0259(5)
N2	0.3797(5)	-0.11008(14)	0.3959(2)	0.0414(6)
C2	0.6421(4)	0.00537(14)	0.2265(2)	0.0304(6)
H2	0.7522	-0.0164	0.2760	0.037
C4	0.5182(4)	0.10274(12)	0.1088(2)	0.0237(5)
C1	0.4377(4)	-0.02792(12)	0.1954(2)	0.0248(5)
O5	0.7824(8)	0.2500	0.5373(3)	0.0675(10)
N3	0.2734(4)	0.32379(12)	0.3067(2)	0.0371(6)
C7	0.2124(4)	0.36739(14)	0.3680(2)	0.0298(6)
C6	0.2732(4)	0.00413(13)	0.1208(2)	0.0284(6)
H6	0.1359	-0.0182	0.1007	0.034
C3	0.6819(4)	0.07031(13)	0.1843(2)	0.0293(6)
H3	0.8181	0.0928	0.2060	0.035
C5	0.3138(4)	0.06891(13)	0.0766(2)	0.0286(6)
H5	0.2052	0.0901	0.0253	0.034
K1	0.91521(14)	-0.2500	0.24477(9)	0.0381(2)
H4A	0.756(6)	0.2500	0.3559(16)	0.035(12)
H4B	0.848(5)	0.2500	0.249(3)	0.067(17)
H5B	0.772(17)	0.2500	0.611(2)	2.0(10)
H5A	0.924(4)	0.2500	0.527(8)	0.14(4)
H1A	0.700(3)	0.1798(13)	0.063(2)	0.025(7)
H1B	0.484(4)	0.1794(14)	-0.0009(18)	0.031(8)
H2A	0.253(4)	-0.0862(15)	0.421(3)	0.050(10)
H2B	0.525(4)	-0.0981(19)	0.431(3)	0.073(12)

Longueurs de liaison (Å) à 293 K

Co1—N3	2.063(2)	N1—C4	1.421(3)
Co1—N3	2.063(2)	C2—C3	1.370(4)
Co1—O4	2.107(3)	C2—C1	1.388(3)
Co1—N1	2.233(2)	C4—C3	1.395(3)
Co1—N1	2.233(2)	C4—C5	1.396(3)
Co1—Cl1	2.5067(10)	C1—C6	1.389(3)
S1—O1	1.4311(19)	O5—K1	2.927(4)
S1—O2	1.438(2)	N3—C7	1.148(3)
S1—N2	1.621(3)	C6—C5	1.376(4)
S1—C1	1.752(2)	K1—O2	2.713(2)
Cl1—K1	3.2325(14)	K1—O1	2.752(2)
S2—C7	1.643(3)	K1—O1	2.752(2)
O1—K1	2.752(2)	K1—O5	2.927(4)
O2—K1	2.713(2)	K1—Cl1	3.2325(14)

Angles de liaisons (°) à 293 K

N3—Co1—N3	88.38(13)	C3—C4—C5	119.8(2)
N3—Co1—O4	93.61(9)	C3—C4—N1	120.2(2)
N3—Co1—O4	93.61(9)	C5—C4—N1	119.9(2)
N3—Co1—N1	92.56(8)	C2—C1—C6	120.3(2)
N3—Co1—N1	179.07(9)	C2—C1—S1	120.00(19)
O4—Co1—N1	86.28(8)	C6—C1—S1	119.69(18)
N3—Co1—N1	179.07(9)	C7—N3—Co1	175.4(2)
N3—Co1—N1	92.56(8)	N3—C7—S2	178.8(3)
O4—Co1—N1	86.28(8)	C5—C6—C1	119.9(2)
N1—Co1—N1	86.51(11)	C2—C3—C4	120.0(2)
N3—Co1—Cl1	94.44(7)	C6—C5—C4	119.9(2)
N3—Co1—Cl1	94.44(7)	O2—K1—O2	88.55(9)
O4—Co1—Cl1	168.77(9)	O2—K1—O1	160.43(7)
N1—Co1—Cl1	85.55(6)	O2—K1—O1	77.62(6)
N1—Co1—Cl1	85.55(6)	O2—K1—O1	77.62(6)
O1—S1—O2	117.90(14)	O2—K1—O1	160.43(7)
O1—S1—N2	107.08(13)	O1—K1—O1	111.88(10)
O2—S1—N2	105.63(14)	O2—K1—O5	119.22(7)
O1—S1—C1	108.51(12)	O2—K1—O5	119.22(7)
O1—S1—C1	108.11(12)	O1—K1—O5	79.96(7)
O2—S1—C1	109.38(13)	O1—K1—O5	79.96(7)
Co1—Cl1—K1	125.73(3)	O2—K1—Cl1	87.09(5)
S1—O1—K1	131.85(12)	O2—K1—Cl1	87.09(5)
S1—O2—K1	159.80(13)	O1—K1—Cl1	78.54(5)
C4—N1—Co1	113.91(15)	O1—K1—Cl1	78.54(5)
C3—C2—C1	120.1(2)	O5—K1—Cl1	141.08(10)

Chloro (4-aminobenzènesulfonamidechlorure) cuivre



Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale à 293 K

Formule	$[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]^+ \cdot \text{Cl}^-$
Masse	997.33
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P b c a$
a(Å)	13.9041(5)
b(Å)	13.2572(7)
c(Å)	18.7436(8)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V(Å ³)	3455.0 (3)
Z	4
F(000)	2016
μ (cm ⁻¹)	0.928
Temperature(K)	293
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Limites hkl	-17→16 / -16→16 / -23→23
Limites en 2 θ (°)	3.07 - 26.90
Nombre de réflexions mesurées	18914
Nombre de réflexions uniques	3737
R _{int}	0.0300
Nombre de réflexions > 2 σ (I)	3307
Nombre de paramètres affinés	3737
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0528
wR(F ²)	0.1761
G.O.F	1.076
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	2.549 / -1.282

Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotrope (Å²) à 293 K

Atomes	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cu1	0.25	0.25	0.25	0.1016(15)
Cl1	0.25	0.25	-0.25	0.0392(9)
N2	0.6247(3)	0.3559(3)	-0.1635(10)	0.0279(12)
Cl2	0.69050(9)	0.39508(12)	0.3300(3)	0.0444(6)
S1	0.32154(8)	0.42733(8)	0.0785(3)	0.0301(6)
O1	0.2961(2)	0.3708(3)	0.2288(9)	0.0381(12)
O2	0.3228(3)	0.4982(3)	0.1796(11)	0.0475(14)
C2	0.4428(4)	0.4359(4)	-0.2045(13)	0.0391(16)

H2	0.4167	0.4666	-0.3033	0.047
N1	0.2734(3)	0.4292(4)	-0.1554(14)	0.0466(16)
C3	0.5132(4)	0.4204(4)	-0.2587(13)	0.0369(16)
H3	0.5353	0.4406	-0.3927	0.044
C6	0.4492(3)	0.3602(3)	0.1473(11)	0.0313(14)
H6	0.4278	0.3405	0.2833	0.038
C4	0.5498(3)	0.3748(3)	-0.1111(11)	0.0260(13)
C5	0.5193(3)	0.3447(3)	0.0914(11)	0.0310(14)
H5	0.546	0.3142	0.1891	0.037
C1	0.4106(3)	0.4059(3)	-0.0026(11)	0.0259(13)
H14	0.267(4)	0.3882(16)	-0.211(11)	0.029(19)
H11	0.622(3)	0.3119(9)	-0.174(9)	0.016(15)
H12	0.635(3)	0.374(2)	-0.296(5)	0.014(15)
H13	0.647(3)	0.371(3)	-0.044(7)	0.032(19)
H15	0.295(4)	0.455(4)	-0.262(7)	0.13(6)

Longueurs de liaison (Å) à 293 K

Cu1—O1	2.415(5)	S1—C1	1.767(6)
Cu1—O1	2.415(5)	C2—C3	1.379(9)
Cu1—O1	2.415(5)	C2—C1	1.389(9)
Cu1—O1	2.415(5)	C2—H2	0.93
Cu1—Cl1	2.77770(10)	N1—H14	0.834(10)
Cu1—Cl1	2.77770(11)	N1—H15	0.86(2)
Cl1—Cu1	2.77770(11)	C3—C4	1.365(9)
N2—C4	1.471(8)	C3—H3	0.93
N2—H11	0.824(14)	C6—C5	1.376(9)
N2—H12	0.838(19)	C6—C1	1.392(9)
N2—H13	0.831(19)	C6—H6	0.93
S1—O1	1.426(5)	C4—C5	1.379(8)
S1—O2	1.437(5)	C5—H5	0.93
S1—N1	1.580(7)		

Angles de liaisons (°) à 293 K

O1—Cu1—O1	90.136(12)	O1—S1—C1	107.2(3)
O1—Cu1—O1	90.136(13)	O2—S1—C1	107.0(3)
O1—Cu1—O1	174.4(2)	N1—S1—C1	109.2(3)
O1—Cu1—O1	174.4(2)	S1—O1—Cu1	146.8(3)
O1—Cu1—O1	90.136(13)	C3—C2—C1	120.2(6)
O1—Cu1—O1	90.136(12)	C3—C2—H2	119.9

O1—Cu1—Cl1	87.21(12)	C1—C2—H2	119.9
O1—Cu1—Cl1	92.79(12)	S1—N1—H14	112(5)
O1—Cu1—Cl1 O1—	92.79(12)	S1—N1—H15	108(2)
Cu1—Cl1	87.21(12)	H14—N1—H15	109(5)
O1—Cu1—Cl1	92.79(12)	C4—C3—C2	118.4(6)
O1—Cu1—Cl1	87.21(12)	C4—C3—H3	120.8
O1—Cu1—Cl1	87.21(12)	C2—C3—H3	120.8
O1—Cu1—Cl1	92.79(12)	C5—C6—C1	119.0(5)
Cl1—Cu1—Cl1	180	C5—C6—H6	120.5
Cu1—Cl1—Cu1	180	C1—C6—H6	120.5
C4—N2—H11	101(4)	C3—C4—C5	122.6(6)
C4—N2—H12	108(4)	C3—C4—N2	120.3(5)
H11—N2—H12	111(4)	C5—C4—N2	117.1(6)
C4—N2—H13	104(5)	C6—C5—C4	119.4(6)
H11—N2—H13	115(4)	C6—C5—H5	120.3
H12—N2—H13	117(4)	C4—C5—H5	120.3
O1—S1—O2	117.2(3)	C2—C1—C6	120.4(6)
O1—S1—N1	108.0(4)	C2—C1—S1	121.4(5)
O2—S1—N1	108.1(4)	C6—C1—S1	118.1(5)

Résumés

Résumé

Étant donné la capacité des dérivés sulfonamides à se coordonner avec les atomes métalliques de différentes manières, un intérêt considérable pour la synthèse et les aspects de caractérisation structurels de nouveaux complexes a apparue.

Dans ce travail, on s'est basé sur la capacité chimique du ligand sulfamide à agir par ces deux fonctions : la fonction $-S(O)_2N(H)-$ et la fonction amino aromatique $-NH_2$ nous a mené à caractériser des complexes originaux à base de ligand sulfanilamide. Un complexe mononucléaire à base de zinc et un polymère à base de molybdène, caractérisés par diffractions des rayons X, spectroscopie infra rouge et l'analyse thermogravimétrique TG, ont été étudiés par l'étude des liaisons hydrogènes. Deux autres complexes polymères de cobalt et de cuivre, caractérisés par diffractions des rayons X, ont été étudiés par l'étude des liaisons hydrogènes. Trois autres composés organiques de nitro benzène sulfynyle en position *ortho*, ont été caractérisés par diffraction des rayons X engendrant l'étude des interactions, graphes et modèles des liaisons hydrogène.

Mots clés: Ligands sulfanilamide, solvant, co-ligand, complexe de métaux de transition, diffraction RX, décomposition thermique.

Abstract

Given to the ability of the derived sulfonamide to coordinate with the metal atoms in various ways, considerable interest in synthesis and structural characterization aspects of new complexes has appeared.

In this work, we based on the chemical ability of the sulfonamide ligand to act by these two functions: the function $-S(O)_2N(H)-$ and the aromatic amino function $-NH_2$ led us to characterize the original complexes based on sulfanilamide ligand. A zinc-based mononuclear complex and a molybdenum-based polymer, characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and TG thermogravimetric analysis, carried out by studying hydrogen bonds. Two other polymer complexes of cobalt and copper, characterized by X-ray diffraction, carried out by the study of hydrogen bonds. Three other organic compounds of nitro benzene sulphanyl in the ortho position have been characterized by X-ray diffraction, generates the study of the interactions, graphs and models of the hydrogen bonds.

Key words: Sulfanilamide ligands, solvent, co-ligand, transition metal complex, X-ray diffraction, thermal decomposition.

ملخص :

نظرا لقدرة مشتقات السلفوناميدات للتنسيق مع ذرات المعدنية بمختلف الطرق، فتبدو الفائدة في تركيب الجوانب الشكلية والمظاهر البنيوية للمعقدات الجديدة. وسوف نركز في هذا العمل على القدرة الكيميائية لسندات السلفوناميد، والتي تعمل على ثنائي الوظيفة: الوظيفة S(O) N2 (H) والوظيفة الأمينية العطرية NH2، ووصلنا لتمييز المعقدات الأصلية مبنية على قاعدة السند السلفونامينات معقد أحادي نووي يستند على الزنك و معقد بوليمار يستند على الموليبدان، ثم تمييزها بإنحرافات الأشعة السينية التحليل الطبقي الأشعة الحمراء والتحليل الحراري TG، ونكمل دراسة الروابط الهيدروجينية بمعقدين آخرين بوليمير بمعدن الكوبالت والنحاس، وميزت بإنحرافات الأشعة السينية مكملة بدراسة الروابط الهيدروجين ثلاث مركبات عضوية نيتو بنزات سولفونيلفي الموضع أورتو، تميزت بإنحراف الأشعة السينية التي ولدت دراسة الروابط، الرسوم البيانية ونماذج الروابط الهيدروجينية.

كلمات مفتاحية: سندات السلفوناميدات، مذيب، معقدات المعادن الإنتقالية، إنحراف الأشعة السينية، التفكك الحراري.