



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



UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :103\D3C\2021
Série :16\CH\2021

THÈSE

Présentée pour l'Obtention du **Doctorat LMD** en **Chimie Inorganique**

Par :

M^{elle}. DRIDI Rawiya

Intitulée

Synthèse, caractérisation et réactivité thermique de nouveaux composés à base d'acide glutarique avec les métaux alcalino-terreux.

Devant la commission d'examen:

Mr. MERAZIG Hocine

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1

Mr. BOUDAREN Chaouki

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1

Mr. CHAGUETMI Salem

Professeur à l'Université 8 mai 1945 Guelma

Mr. BOUDINE Boubakeur

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1

Président

Directeur de thèse

Examineur

Examineur

Je dédie mon travail

Á Ma mère que dieux le protège

Á la mémoire de mon père

Á mes frères et sœurs

Á mes amis et mes collègues

Et à toutes les personnes qui m'ont aidé pour la réalisation de cette thèse

Remerciement

Avant tout, je tiens à remercier mon dieu qui m'a donnée le pouvoir à rester fermement attaché à mes rêves et ne pas les abandonner dans tous les cas.

Ce travail a été effectué à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale, CHEMS Université de Frères MENTOURI Constantine 1.

*Je tiens à remercier monsieur **BOUDAREN Chaouki** Professeur à l'université de Constantine 1 pour m'avoir dirigé tout au long de la réalisation de ce travail ;*

*J'exprime toute ma gratitude à monsieur **MERAZIG Hocine**, Professeur à l'université de Constantine 1, pour sa patience et son temps précieux pour les analyses de diffraction des rayons X par monocristal, et dont sa présidence du jury me sera d'un grand honneur ;*

*Mes remerciements à monsieur **BOUDINE Boubakeur** professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1, et à monsieur **CHAGUETMI Salem** Professeur à l'Université 8 mai 1945 Guelma, pour avoir accepté de juger ce travail, et de m'orienter par leurs remarques pour une éventuelle amélioration de ma thèse.*

*Je remercie le Docteur **BOUHALI Amira**, maître de Conférences B à l'université des frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir suivie comme Co-encadreur au cours de ces années, pour la réalisation de la thèse et de l'article publié ainsi que pour son aide morale et ses conseils tout au long de ce travail.*

*Mes francs remerciements au Docteur **BOURAIYOU Abdelmalek**, maître de Conférences A à l'université des frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir suivie dans une période extrêmement difficile, et dont son assistance a été vraiment d'une grande influence dans la réalisation de cette thèse ainsi que pour le bon choix du journal de l'article publié. Je le remercie aussi pour son soutien moral sa sympathie, sa patience, son encouragement infini, son grand dévouement et ses conseils ;*

*Mes profonds remerciements à madame **BOULAKROUN Mina** pour sa gentillesse et patience lors de la réalisation de la partie "inhibition de corrosion" en m'aidant à effectuer les tests au sein du laboratoire " corrosion et environnement " à (URCHEMS), sans oublier mes sincères remerciements à monsieur **CHIBANI Aissa** qui m'a accepté au sein de son laboratoire ;*

*Je voudrais également remercier monsieur **BOUDRAA Mohamed**, monsieur **BEGHIDJA Adel**, madame **BENDJEDDOU Lamia**, professeurs à l'université Constantine 1,*

docteur **BOUTEBJA Mahdi**, docteur **TRIFA Chahrazed**, pour la réalisation des analyses de diffraction des rayons X, ainsi que pour les conseils et informations qu'ils m'ont données.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance au professeur Monsieur **BOUDINE Boubekeur** du laboratoire de Cristallographie, Département de Physique de l'Université des frères Mentouri-Constantine1, pour sa présence et son aide à réaliser l'analyse infra rouge ;

Mes remerciements vont également aux docteurs **CHOUITER Mohamed Imed**, **BOUCHEOUIT Mahdi** et monsieur **BENLATRECH Tarek**, pour leurs disponibilités, leurs précieux conseils et leurs aides pour la résolution structurale ;

Ma gratitude particulière à ma meilleur amie, mon âme sœur **HABILA Imane** qui as toujours été là pour me soutenir tout le temps et dans toutes les situations merci d'être à mes côtés ;

Je tiens à remercier vivement tous les membres de l'unité de recherche (URCHEMS) de l'université des frères MENTOURI Constantine 1, et à toutes personnes m'ayant aidé de près ou de loin à réaliser cet humble travail.

Sommaire

Introduction générale	1
RÈFÈRENCES	4
<i>Chapitre I : Généralités</i>	5
1 GÉNÉRALITÉ SUR LES ACIDES CARBOXYLIQUES:	6
1.1 Propriétés physiques des acides carboxyliques :	7
1.2 Acidité des acides carboxylique :	7
1.3 Application des acides carboxylique :	7
2 L'ACIDE GLUTARIQUE:	8
2.1 Définition :	8
2.2 Applications :	9
3 GÉNÉRALITÉ SUR LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX :	10
3.1 Définition :	10
3.2 Propriétés :	11
3.3 Applications :	13
4 GÉNÉRELITÉ SUR LES AMINES :	14
4.1 Définition :	14
4.2 Propriétés :	14
4.3 Applications :	15
5 LA CHIMIE DE COORDINATION :	16
5.1 La classification des ligands selon :	16
5.2 Les polyèdres de coordination des complexes :	18
5.3 Polymère de coordination :	19
5.4 Les polymères de coordination à base du ligand glutarate avec les métaux alcalino-térreux :	21
RÈFÈRENCES	24
<i>Chapitre II : Techniques Expérimentales utilisées</i>	26
1 INTRODUCTION :	27
2 LES TECHNIQUES UTILISÈES POUR LA RÈSOLUTION STRUCTURALE ET LA COMPOSITION CHIMIQUE DES COMPOSÉS :	27
2.1 Les analyses par diffraction des rayons X :	27
2.1.1 La Diffraction des rayons X sur monocristal (SCDRX) :	27
2.1.2 La diffraction des rayons X sur poudre:	29
2.2 La Spectroscopie infra rouge (IR) :	32
2.3 Les analyses thermiques :	34
3 LES MÈTHODES D'ÈTUDE DES LIAISONS DANS LES COMPLEXES :	35

3.1	La théorie de graphe :	35
3.2	L'Analyse de la surface de Hirshfeld :	36
RÈFÈRENCES.....		38
Chapitre III : Polymères de coordination ionique à base de strontium		40
1	INTRODUCTION :.....	41
2	LE COMPLEXE: [Sr(C₅H₆O₄)(NO₃)(C₃H₅N₂)(H₂O)]_n (1)	41
2.1	Préparation :.....	41
2.2	La diffraction des rayons X sur monocristal :	41
2.2.1	Résolution et affinement de la structure :	41
2.2.2	La description structurale :	43
2.2.3	Les liaisons hydrogène :	49
2.3	Analyse de la surface de Hirshfeld :.....	58
2.4	Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :	62
2.5	Caractérisations par spectroscopie infrarouge :.....	65
2.6	Analyse thermogravimétrique (ATG):	66
3	LE COMPLEXE: [SrOCl(C₃H₅N₂)(C₅H₆O₄)(H₂O)₂]_n (2).....	67
3.1	Préparation :.....	67
3.2	La diffraction des rayons X sur monocristal :	67
3.2.1	Résolution et affinement de la structure :	67
3.2.2	La description structurale :	69
3.2.3	Les liaisons hydrogène :	75
3.3	Analyse de la surface de Hirshfeld :.....	79
3.4	Caractérisations par spectroscopie infrarouge :.....	83
4	CONCLUSION :.....	84
RÈFÈRENCES.....		85
Chapitre IV : Polymères de coordination à base de strontium et baryum		86
1	INTRODUCTION :.....	87
2	LE COMPLEXE : [Sr(C₅H₇O₄)₂(H₂O)₂]_n (1)	87
2.1	Préparation :.....	87
2.2	La diffraction des rayons X sur monocristal :	87
2.2.1	Résolution et affinement de la structure :	87
2.2.2	La description structurale :	89
2.2.3	Les liaisons hydrogène :	95
2.3	Analyse de la surface de Hirshfeld :.....	105
2.4	Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :	108
2.5	Caractérisations par spectroscopie infrarouge :.....	111
2.6	Analyse thermogravimétrique (ATG):	112

3	LE COMPLEXE: [Ba₂(C₅H₆O₄)(C₅H₇O₄)(H₂O)₂Cl]_n (2)	113
3.1	Préparation :.....	113
3.2	La diffraction des rayons X sur monocristal :	113
3.2.1	Résolution et affinement de la structure :	113
3.2.2	La description structurale :	115
3.2.3	Les liaisons hydrogène :	121
3.3	Caractérisations par spectroscopie infrarouge :.....	127
3.4	Analyse thermogravimétrique (ATG):	128
4	CONCLUSION :	129
	RÈFÈRENCES	130
	<i>Chapitre V : Application des nouveaux composés synthétisés sur l'inhibition de la corrosion. ...</i>	131
1	INTRODUCTION :	132
2	PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE :	132
2.1	Définition de la corrosion :.....	132
2.2	Définition des inhibiteurs :	133
2.2.1	Les classes des inhibiteurs :.....	133
2.2.2	L'efficacité inhibitrice :.....	136
2.3	Les inhibiteurs spécifiques aux métaux d'aluminium :	136
2.4	Les méthodes d'étude :	137
3	CONDITIONS EXPÉRIMENTALES :	138
4	RÉSULTATS ET DISCUSSION :	139
4.1	L'effet de la concentration du composé (1) sur la corrosion de (Al) en milieu acide chlorhydrique :	139
4.1.1	Suivi du potentiel libre :	139
4.1.2	Les courbes de polarisation :	140
4.2	L'effet de la température sur l'efficacité du composé (1) sur la corrosion de (Al) en milieu acide chlorhydrique avec la concentration (5×10 ⁻³ M) :	142
4.2.1	Les courbes de polarisation :	142
4.3	Isothermes d'adsorption :	144
4.4	Détermination des énergies d'activation E _a :.....	147
5	CONCLUSION :	148
	RÈFÈRENCES	150
	Conclusion Générale et perspectives :	151
	ANNEXES:	153
	PUBLICATION:	174
	RÉSUMÉ:	178

Liste des figures :

Chapitre I

Figure 1: Représentations équivalentes des acides carboxyliques.	6
Figure 2: Les formes mésomères de l'acide carboxylique.	6
Figure 3: Le dimère de l'acide carboxylique.	7
Figure 4: Les distances des liaisons (Å), et les angles(°) de l'acide glutarique.	9
Figure 5: L'aspect des métaux alcalino-terreux.	11
Figure 6: Les trois classes des amines.	14
Figure 7: Le comportement du doublet d'électrons de l'azote des amines.	14
Figure 8: la structure de la pyridine.	15
Figure 9: La structure de l'imidazole.	15
Figure 10: Quelques exemples des ligands bidentates.	17
Figure 11: Quelques modes de coordination du ligand glutarate	18
Figure 12: Représentations schématiques de polymères de coordination 1-D, 2-D et 3-D, mettant en évidence les structures répétitives régulières. Une seule section en forme de cage est mise en évidence dans l'assemblage 3-D, indiquant le type d'espace poreux offert.	20

Chapitre II

Figure 1: Diffractomètre Bruker APEX II.	29
Figure 2: Diffractomètre Bruker D8 Advenced.	32
Figure 3: Spectromètre de type JASCO FT/IR-6300	34
Figure 4: Thermoanalyseur de type NETZSCH.	35

Chapitre III

Figure 1: L'unité asymétrique de la structure (1).	43
Figure 2: Le mode de coordination du cation strontium.	44
Figure 3: Mode de coordination du ligand dans le composé (1)	44
Figure 4: Le polyèdre de coordination (SrO ₉), antiprisme d'Archimède monocapé déformé.	46
Figure 5: Une petite partie du solide tridimensionnel du composé (1).	46
Figure 6: L'interaction π - π stacking entre l'imidazolium des couches voisines dans le composé (1).	47
Figure 7: Le dimère [Sr ₂ (glu) ₂].	47
Figure 8: La projection de la structure sur le plan (bc).	47
Figure 9: La projection de la structure sur le plan (ac).	48
Figure 10: La projection de la structure sur le plan (ab).	48
Figure 11: (a) Les deux liaisons hydrogène de type O-H...O, (b) leur emplacement dans l'empilement.	50
Figure 12: (a) Les trois liaisons hydrogène de type C-H...O, (b) leur emplacement dans l'empilement.	50
Figure 13: (a) Les trois liaisons hydrogène de type N-H...O, (b) leur emplacement dans l'empilement.	50
Figure 14: Modèles de motifs R du graphe unitaire des deux liaisons hydrogène de type O-H...O dans la structure [R ² ₂ (8), R ² ₂ (8)].	51
Figure 15: Modèles de motifs C ² ₂ (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type N-H...O dans la Structure suivant l'axe c.	52
Figure 16: Modèles de motifs R ² ₁ (5) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type N-H...O dans la Structure suivant l'axe c.	53
Figure 17: Modèles de motifs C ² ₂ (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O dans la Structure suivant l'axe b.	53
Figure 18: Modèles de motifs C ² ₂ (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O dans la Structure suivant l'axe c.	54

Figure 19: Modèles de motifs C^2_2 (9) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O dans la Structure suivant l'axe c.	54
Figure 20: Modèles de motifs R du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe b.	55
Figure 21: Modèles de motifs C^2_2 (7) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe b.	56
Figure 22: Modèles de motifs C^2_2 (9) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe b.	56
Figure 23: Modèles de motifs C^2_2 (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe c.	57
Figure 24: Modèles de motifs C^2_2 (10) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe c.	57
Figure 25: La Surface de Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (1).	58
Figure 26: Les tracés d'empreintes digitales 2D des interactions (O...H et H...H) les plus significatifs dans le composé (1).	59
Figure 27: Les tracés d'empreintes digitales 2D des différentes interactions dans ce composé.	59
Figure 28: L'empreinte digitale 2D complète du composé (1) et son graphique cyclique.	61
Figure 29: Le mode shape index de la surface de hirshfeld du composé (1).	62
Figure 30: Diagramme de poudre expérimentale du composé (1).	63
Figure 31: Diagramme de poudre expérimentale et théorique du composé (1).	64
Figure 32: Spectre IR du Composé (1).	65
Figure 33: Analyse thermogravimétrique (ATG) issue de la décomposition thermique.	66
Figure 34: L'unité asymétrique de la structure (2).	69
Figure 35: La liaison entre les deux atomes d'oxygène dans le composé (2)	69
Figure 36: Le mode de coordination du cation strontium.	70
Figure 37: Mode de coordination du ligand dans le composé (2).	70
Figure 38: Le polyèdre de coordination (SrO ₉), Antiprisme d'Archimède monocapé déformé du composé (2).	72
Figure 39: Une petite partie du solide tridimensionnel du composé (2).	72
Figure 40: L'interaction π - π stacking entre l'imidazolium des couches voisines dans le composé (2).	73
Figure 41: La chaîne polymérique dans le composé (2).	73
Figure 42: La chaîne formée par le dimère [Sr ₂ (glu) ₂].	73
Figure 43: La projection de la structure sur le plan (bc).	74
Figure 44: La projection de la structure sur le plan (ac).	74
Figure 45: La projection de la structure sur le plan (ac).	75
Figure 46: (a) Les liaisons hydrogène intramoléculaire, (b) leur emplacement dans l'empilement.	76
Figure 47: (a) La liaison hydrogène intermoléculaire de type C-H...Cl, (b) leur emplacement dans l'empilement.	76
Figure 48: Les modèles de motifs S du graphe unitaire (a) : S^4_4 (22), (b) : S^1_2 (9), (c) : S^1_1 (4) dans le composé (2).	77
Figure 49: Modèles de motifs R^2_4 (10) de la liaison C-H...Cl dans la structure qui se développe le long de l'axe b.	78
Figure 50 : Modèles de motifs R^3_2 (7) du graphe binaire des deux liaisons hydrogène intramoléculaire donnée par O1WB et se développe suivant l'axe b.	78
Figure 51: Modèles de motifs R^6_8 (28) du graphe binaire des deux liaisons hydrogène intramoléculaire de type N-H...O avec O-H...Cl se développe suivant l'axe b.	79
Figure 52: La Surface de Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (2).	79
Figure 53: Les tracés d'empreintes digitales 2D des interactions (H...H et Cl...H) les plus significatifs dans le composé (2).	80

Figure 54: Les tracés d'empreintes digitales 2D pour les interactions où l'oxygène est impliqué (Sr...O et O...O et O...H) dans le composé (2).	81
Figure 55: Les tracés d'empreintes digitales 2D pour les interactions où le carbone est impliqué (C...H et C...C et C...N) dans le composé (2).	82
Figure 56: L'empreinte digitale 2D complète du composé (2) et son graphique cyclique.	82
Figure 57: Spectre IR du Composé (2).....	83

Chapitre IV

Figure 1: L'unité asymétrique de la structure (1).	89
Figure 2: Le mode de coordination du cation strontium.	90
Figure 3: Mode de coordination des ligands monoanions glutarates dans le composé (1).	91
Figure 4: Le polyèdre de coordination (SrO ₉), antiprisme d'Archimède monocapé déformé.	92
Figure 5: Une petite partie du solide tridimensionnel du composé (1).	93
Figure 6: La chaîne polymérique dans le composé (1).	93
Figure 7: La projection de la structure sur le plan (bc).	94
Figure 8: La projection de la structure sur le plan (ac).	94
Figure 9: La projection de la structure sur le plan (ab).	95
Figure 10: (a) Les deux liaisons hydrogène données par la première molécule d'eau (O1W), (b) leur emplacement dans l'empilement.	96
Figure 11: (a) Les deux liaisons hydrogène données par la deuxième molécule d'eau (O2W), (b) leur emplacement dans l'empilement.	96
Figure 12: (a) Les deux liaisons hydrogène données par les deux groupements monoanion glutarate, (b) leur emplacement dans l'empilement.	97
Figure 13: Modèles de motifs S du graphe unitaire S ² ₂ (3) dans la structure.	98
Figure 14: Le graphe unitaire R ² ₂ (20) des trois liaisons hydrogène qui se développe suivant l'axe c (a), (b), et (c) le long de l'axe a.	99
Figure 15: La liaison hydrogène qui se développe le long de l'axe a avec un graphe unitaire R ² ₂ (8).	100
Figure 16: La liaison hydrogène qui se développe le long de l'axe b avec un graphe unitaire de R ¹ ₁ (5).	100
Figure 17: Modèles de motifs C ² ₂ (18) du graphe binaire des liaisons hydrogène données par les deux groupements (glut ⁻¹) dans la Structure suivant l'axe c.	101
Figure 18: Modèles de motifs R ² ₂ (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène données par (O1W) dans la Structure le long de l'axe a.	101
Figure 19: Modèles de motifs R ² ₁ (10) du graphe binaire des liaisons hydrogène données par (O2W) dans la Structure suivant l'axe a.	102
Figure 20: Modèles de motifs R ⁴ ₄ (16) du graphe binaire des liaisons hydrogène O1W-H1WA...O7 avec O8-H8...O2vii, dans la Structure le long l'axe a.	102
Figure 21: Modèles de motifs R ² ₂ (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène O1W-H1WA...O7vii avec O8-H8...O2vii, dans la Structure le long de l'axe a.	103
Figure 22: Modèles de motifs R ⁴ ₄ (20) et C ² ₂ (14) du graphe binaire des liaisons O2W-H2WA...O1ii avec O3-H3...O2Wvi (a) le long de l'axe a et O2W-H2WA...O1ii avec O8-H8...O2vii (b) suivant l'axe a.	104
Figure 23: Modèles de motifs R ⁴ ₄ (20) et C ¹ ₂ (12) du graphe binaire des liaisons O2W-H2WB...O2iv avec O3-H3...O2Wvi (a) le long de l'axe a et O2W-H2WB...O2iv avec O8-H8...O2vii (b) suivant l'axe c.	105
Figure 24: La Surface de Hirshfeld en mode d _{norm} du composé (1).	106
Figure 25: Les tracés d'empreintes digitales 2D des interactions (O...H et H...H) les plus significatif dans le composé (1).	107
Figure 26: Les tracés d'empreintes digitales 2D des différentes interactions dans ce composé.	107
Figure 27: L'empreinte digitale 2D complète du composé (1) et son graphique cyclique.	108
Figure 28: Diagramme de poudre expérimentale du composé (1).	109
Figure 29: Diagramme de poudre expérimentale et théorique du composé (1).	110

Figure 30: Spectre IR du Composé (1).....	111
Figure 31: Analyse thermogravimétrique (ATG) issue de la décomposition thermique de composé (1).	112
Figure 32: L'unité asymétrique de la structure (2).	115
Figure 33: Le mode de coordination des deux cations baryum (a) pour Ba1, (b) pour Ba2.	116
Figure 34: Mode de coordination du groupement glutarate (a) et (b) dans le composé (2).	117
Figure 35: Les polyèdres de coordination, antiprisme d'Archimède monocapé déformé (a) pour (Ba1O9) et (b) pour (Ba2(O8,Cl)).....	119
Figure 36: Une petite partie du solide tridimensionnel du composé (2).....	119
Figure 37: La chaîne polymérique suivant l'axe b ou l'axe a.	120
Figure 38: La projection de la structure sur le plan (ab).	120
Figure 39: La chaîne polymérique suivant l'axe c	121
Figure 40: La projection de la structure sur le plan (ac).....	121
Figure 41: (a) Les quatre liaisons hydrogène de type O-H...O (b) leur emplacement dans l'empilement. ...	123
Figure 42: La liaison hydrogène de type C-H...Cl (a) intermoléculaire (b) intramoléculaire (c) leur emplacement dans l'empilement.	124
Figure 43: Modèles de motifs S du graphe unitaire S^1_1 (6) dans la structure.	125
Figure 44: Les Modèles de motifs S du graphe unitaire S^1_1 (3) dans la structure.	126
Figure 45: Le Modèle de motif R du graphe unitaire R^1_1 (8), qui se développe le long de l'axe a.	126
Figure 46: Le Modèle de motif D du graphe unitaire D^1_1 (3), qui se développe le long de l'axe b.	126
Figure 47: Le Modèle de motif D du graphe unitaire D^1_1 (3), qui se développe le long de l'axe c.	127
Figure 48: Spectre IR du Composé (2).....	128
Figure 49: Analyse thermogravimétrique (ATG) issue de la décomposition thermique.....	129

Chapitre V

Figure 1: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques (GAMRY Reference 3000). ..	138
Figure 2: Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion dans HCl 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur à 25°.	139
Figure 3: Courbes de tafel de l'aluminium dans HCl (0,5M) sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur.	140
Figure 4: L'évolution du pourcentage d'inhibition et la densité du courant de corrosion en fonction des concentrations de l'inhibiteur dans HCl 0,5M à 25°C.....	141
Figure 5: Courbes de polarisation de l'aluminium dans HCl (0,5M) en absence et en présence de $5 \times 10^{-3}M$ de l'inhibiteur à différentes températures.	142
Figure 6: La variation de la densité du courant de corrosion ainsi que le pourcentage de l'inhibition en fonction de la température.	143
Figure 7: Isotherme d'adsorption (Langmuir) de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium dans HCl 0,5M à 25°C.....	145
Figure 8: Isotherme d'adsorption (Temkin) de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium dans HCl 0,5M à 25°C.....	145
Figure 9: Isotherme d'adsorption (Frumkin) de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium dans HCl 0,5M à 25°C.....	145
Figure 10: La Variation du logarithme de la densité du courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température.	148

Liste des tableaux :

Chapitre I

Tableau 1: L'abondance terrestre des métaux alcalino-terreux et son nombre atomique	10
Tableau 2: Les propriétés physique des métaux alcalino-terreux.	12
Tableau 3: Les propriétés chimique des métaux alcalino-terreux.	12
Tableau 4: Les propriétés électronique des métaux alcalino-terreux	12
Tableau 5: Les géométries les plus rencontrées dans les complexes.	19
Tableau 6: L'unité asymétrique des polymères de coordination à base du glutarate avec les métaux alcalino-terreux.....	21

Chapitre III

Tableau 1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$	42
Tableau 2: La liste des liaisons hydrogène existant dans ce polymère	49
Tableau 3: Les données cristallographique de la poudre du composé (1).....	64
Tableau 4: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	67
Tableau 5: La liste des liaisons hydrogène existant dans ce polymère.	75

Chapitre IV

Tableau 1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	88
Tableau 2: Les angles de torsion et les conformations du ligand dans le composé (1) et [1].	91
Tableau 3: La liste des liaisons hydrogène existant dans ce polymère.	95
Tableau 4: Les données cristallographique de la poudre du composé (1).....	110
Tableau 5: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$	113
Tableau 6: La liste des liaisons hydrogène existant dans ce polymère.	122

Chapitre V

Tableau 1: Quelques inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium.....	137
Tableau 2: Les paramètres de corrosion de l'inhibiteur en milieu HCl 0,5M à 25°C.....	141
Tableau 3: Les paramètres de corrosion de l'aluminium dans HCl 0,5 M en absence et en présence de $5 \times 10^{-3}\text{M}$ de l'inhibiteur et l'efficacité inhibitrices calculé à différentes (T).	143
Tableau 4: Valeurs du taux de recouvrement obtenues pour les différentes concentrations de l'inhibiteur..	144
Tableau 5: Les coefficients de détermination (R2) calculés pour les isothermes d'adsorption.	146

Introduction Générale

Introduction Générale

Les polymères sont définis comme des molécules de poids élevé formées par la répétition des monomères liés par des liaisons covalentes. En comparaison, les polymères de coordination [1] sont des systèmes infinis constitués d'ions métalliques et de ligands organiques comme unités élémentaires principales liées par des liaisons de coordination et d'autres liaisons chimiques faibles. Ces composés sont également appelés réseaux de coordination organométalliques ou « metal organic framework (MOF) » [2].

Pour le chimiste, les synthèses de réseaux de coordination polymériques pourraient être considérées comme des « jeux de construction » : l'architecture finale dépend des modules de construction (ligands organiques, centres métalliques, leurs contre-ions et molécules de solvant) et de leurs compatibilités. Les analyses des géométries finales, des diverses interactions et l'optimisation des processus de croissance sont qualifiées d'ingénierie cristalline [3]. Car les composés résultants sont donnés sous forme de solide (cristaux) et la caractérisation de ces structures ne peuvent jusqu'à présent être déterminée que par des méthodes cristallographiques aux rayons X [4].

L'incorporation d'ions métalliques dans des réseaux supramoléculaires permet de contrôler les positions des atomes métalliques dans le matériau final et ajoute des propriétés au matériau qui ne reposent pas seulement sur les ions métalliques, mais aussi sur l'interaction entre les deux partenaires de liaison. Les types de centres métalliques et les distances entre eux peuvent être choisis afin que des matériaux solides fonctionnels stables puissent être réglés.

La variété « des métaux et des ligands » offre aux chimistes des possibilités infinies pour construire de nouvelles espèces avec des architectures et des topologies fascinantes [5], et montre des capacités intéressantes dans des différentes applications [6,7].

La chimie de coordination des métaux alcalino-terreux est un domaine de recherche fascinant et difficile en raison du fait que les ions métalliques à coque fermée ne montrent pas de préférences pour des géométries de coordination spécifiques. Des études indiquent une contribution des orbitales d , conduisant à l'hybridation des orbitales ns et $(n-1)d$ qui peuvent expliquer la géométrie courbée [8]. Ainsi que leur faible stabilité thermique ajoute une source de complexité [9].

Les ions de métaux alcalino-terreux possèdent de nombreux avantages incomparables dans différentes applications, pour ses grands rayons atomiques, faible densité, non toxicité, réserves abondantes et faible coût.

Les métaux alcalino-terreux peuvent être considérés comme des candidats potentiels pour des matériaux non-linéaire optique hautes performances [10], qui induit à différents applications tel que

Introduction Générale

dans le stockage des données optiques, la thérapie du cancer, ...etc.[11] ainsi que les sels des métaux alcalino-terreux sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans des compositions de revêtement pour protéger des surfaces métalliques [12]. Ensuite lorsque ces métaux se coordonnent avec une partie organique et forment des (MOFs), les composés résultants sont respectueux à l'environnement [13].

Les acides carboxyliques sont disponibles dans le commerce dans une grande variété structurelle. Ils sont faciles à stocker, simples à manipuler et, si nécessaire, accessibles de manière préparatoire au moyen d'un grand nombre de méthodes bien établies [14]. La réactivité des acides carboxyliques est déterminée par les deux atomes d'oxygène voisins, à savoir l'atome d'oxygène carbonyle et celui du groupe hydroxy acide. Dans des conditions basiques, le groupe acide carboxylique est déprotoné en carboxylate stabilisé par résonance, ce qui altère considérablement l'attaque nucléophile de l'atome de carbone carbonyle [15]. Les acides carboxyliques et ces dérivés à de larges applications dans divers produits chimiques, alimentaires, industriels et pharmaceutiques, et montre une importance croissante dans le domaine de la médecine, notamment en oncologie [16,17].

Une partie bibliographique concernant la famille des acides carboxyliques ainsi que le ligand utilisé et les métaux alcalino-terreux, pointant aussi les différentes applications issues par ces réactifs et ces combinaisons, ont été présentées dans le **chapitre I**.

Le chapitre II cite les différents appareils utilisés pour la caractérisation structurale et l'étude du comportement thermique ainsi que les logiciels nécessaires pour l'étude des nouveaux composés.

Les deux **chapitres III et IV** sont consacrés à la synthèse, l'étude structurale et le comportement thermique de quatre nouveaux polymères de coordination : $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ et $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$, où l'acide glutarique a été utilisé comme un ligand avec les métaux alcalino-terreux ainsi que les amines (imidazole et pyridine) comme des co-ligands.

Le chapitre V présente trois parties : une partie bibliographique, les conditions expérimentales et enfin les résultats obtenus au cours de l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'un seul composé contre la corrosion de l'aluminium.

En conclusion, des principaux résultats obtenus et interprétés ont été cités dans cette thèse, et quelques perspectives ont été indiquées.

Introduction Générale

RÉFÉRENCES:

- [1] J.C. Bailar Jr., *Prep. Inorg. React.* 1 (1964) 1.
- [2] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2003) 2781.
- [3] B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1629
- [4] S. Kitagawa, S. Noro, *Compreh. Coord. Chem.* 7 (2004) 231.
- [5] Adeline Y. Robin , Katharina M. Fromm *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 2127–2157
- [6] Long Pan, Thomas Frydel, Michelle B. Sander, Xiaoying Huang, and Jing Li* The Effect of pH on the Dimensionality of Coordination Polymers, *Inorg. Chem.* 40, (2001), 1271-1283.
- [7] Christopher J. Sumby, *Aust. J. Chem.* 66, (2013), 397–400.
- [8] Katharina M. Fromm, *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 408, 1 April (2020), 213193
- [9] Erwann Le Coz. *Chimie de coordination du baryum : synthèse et applications en catalyse. Chimie de coordination.* Université Rennes 1, (2019). Français.
- [10] Faizan Ullah, Naveen Kosar, Asghar Ali, Maria, Tariq Mahmood, Khurshid Ayub, *Optik*, (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163792>
- [11] Naveen Kosar, Saman Gul, Khurshid Ayub, Ali Bahader, Mazhar Amjad Gilani, Muhammad Arshad, Tariq Mahmood, *Materials Chemistry and Physics* 242, (2020), 122-507.
- [12] William P. Armstrong, Adalbert Braig, Markus Frey, Andreas Kramer, 5, (1995), 458-678.
- [13] Yang Liu, Li-Na Ma, Wen-Juan Shi , Yu-Ke Lu , Lei Hou , Yao-Yu Wang , *Journal of Solid State Chemistry* 277, (2019), 636–647.
- [14] (a) J. March in *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, (1992), pp. 1183 – 1184; b) Hudlicky´ in *Oxidation in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, (1990), pp. 105 – 109; c) K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, (2000) , pp. 1081 – 1087.
- [15] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, (2000) , pp. 893 – 952.
- [16] Kailas L. Wasewar, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 3, (2012), No. 4.
- [17] Muhammad Sirajuddin, Saqib Ali, Vickie McKee, Hameed Ullah Wazir, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2014).

Chapitre I : Généralités

1 GÉNÉRALITÉ SUR LES ACIDES CARBOXYLIQUES :

Les acides carboxyliques sont des composés organiques avec une ou plusieurs fonctions acides (COOH) [1]. L'atome de carbone carboxyle est hybridé sp^2 , et trois de ses électrons de valence forment trois liaisons σ avec des angles de 120° les uns par rapport aux autres (**Figure 1**). L'une des liaisons σ est un atome d'hydrogène ou un atome de carbone d'un groupe alkyle, aromatique ou hétérocyclique, les deux autres liaisons sont liées à des atomes d'oxygène: une à l'atome d'oxygène hydroxyle et l'autre à l'atome d'oxygène carbonyle. L'atome de carbone carbonyle du groupe carboxyle a également un électron dans une orbitale 2p formant une liaison π avec un électron dans une orbitale 2p de l'atome d'oxygène carbonyle [2].

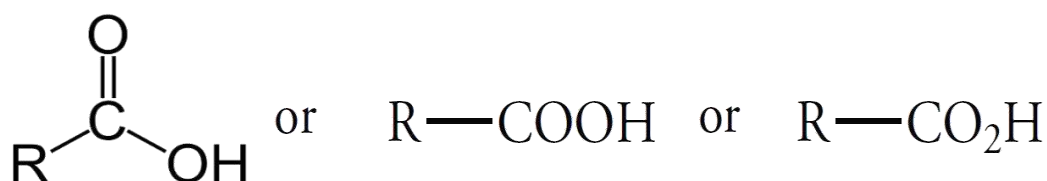


Figure 1: Représentations équivalentes des acides carboxyliques.

La réactivité du groupe carboxyle dépend de l'interaction de ses électrons π , de ses paires d'électrons non liés et du groupe hydroxyle. Le groupe carboxyle est stabilisé par résonance, avec deux structures de résonance dipolaire contributives. Les électrons à paire unique de l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle sont donnés à l'atome de carbone déficient en électrons dans une structure de résonance dipolaire (**Figure 2**).

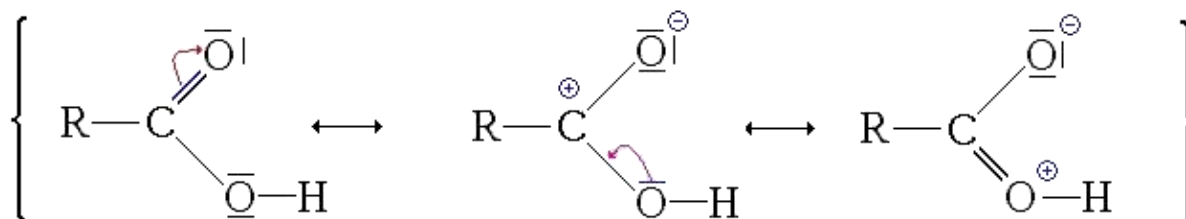


Figure 2: Les formes mésomères de l'acide carboxylique.

1.1 Propriétés physiques des acides carboxyliques :

Les molécules d'acide carboxylique forment des liaisons hydrogène intermoléculaires, où les acides carboxyliques existent sous forme de dimères (**Figure 3**), par conséquent, ils ont des points d'ébullition plus élevés que d'autres hydrocarbures de poids moléculaire similaire.

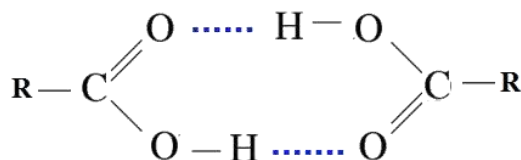


Figure 3: Le dimère de l'acide carboxylique

Le groupe carboxyle forme des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau et Cela explique la solubilité parfaite des acides carboxyliques de faible poids moléculaire [3].

Leurs propriétés varient considérablement en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée, de leur structure moléculaire et de la présence de groupes fonctionnels supplémentaires [1].

1.2 Acidité des acides carboxylique :

Les acides carboxyliques sont plus acides que les alcools. La perte d'un proton du groupe carboxyle laisse l'anion carboxylate, qui est stabilisé par la délocalisation des deux paires d'électrons sur l'atome de carbone et deux atomes d'oxygène. La formation de bases conjuguées stables améliore l'acidité des acides carboxyliques. Les groupes électronégatifs attachés à l'atome de carbone éloignent la densité électronique du groupe carboxyle. Cet effet inductif augmente l'acidité des acides carboxyliques. Une acidité accrue augmente la constante d'ionisation de l'acide K_a , et diminue le pK_a [3].

1.3 Application des acides carboxyliques :

Les acides carboxyliques ont plusieurs applications :

- L'acide carboxylique à de larges applications dans diverses industries chimiques, alimentaires et pharmaceutiques. Une demande croissante de polymères biodégradables, de substituts à la fois aux matières plastiques conventionnelles et aux nouveaux matériaux à usages spécifiques tels que la distribution contrôlée de médicaments ou les prothèses artificielles. La raison pour

Chapitre I : Généralités

laquelle on attire l'attention sur le besoin d'améliorer les procédés conventionnels de production d'acides carboxyliques [4].

- Les composés classés comme acides carboxyliques et dérivés ont montré une bonne activité inhibitrice avec IE jusqu'à 99,9% (ou IE est l'efficacité d'inhibition). Ensuite, des chercheurs ont réalisé des études des effets exercés par les acides carboxyliques aromatiques et aliphatiques sur la diminution de la vitesse de corrosion en utilisant l'aluminium en solutions acides et basiques. Leurs résultats suggèrent que l'efficacité de ces composés dépend de différents facteurs. Dans le cas des composés aromatiques, cela dépend principalement du nombre et de la position du groupe carboxyle et de la présence d'autres substituants du cycle aromatique. Et pour les acides carboxyliques aliphatiques, la chaîne hydrocarbonée est la partie chimique la plus importante qui joue un rôle dans l'effet anticorrosion, qui est directement proportionnel à la longueur de la chaîne [5]. Les acides carboxyliques peuvent également être utilisés avec une base organique, typiquement une amine, l'inhibiteur de corrosion résultant, constitué d'un couple acide/base [6].
- La fabrication de motifs électriquement conducteurs à l'aide de technologies d'écriture directe utilisant des acides carboxyliques à chaîne courte comme agents de recouvrement et préparés comme encre conductrice (les encres à nanoparticules d'argent recouvertes avec les acides carboxyliques) [7].
- Dans la littérature il a été prouvé qu'une fixation adéquate de la fonction acide (COOH) dans les complexes de coordination pourrait moduler la solubilité du complexe, le transport cellulaire et l'activité biologique, à savoir les activités antioxydant, anticancéreux, et cytotoxicité [8].
- Cis-vaccenic acid, c'est un acide carboxylique qui joue le rôle d'un antivirus qui inactive le poliovirus, le virus Sindbis, quelques virus de poisson et des coliphages, sans endommager les cellules hôtes [9].

2 L'ACIDE GLUTARIQUE:

2.1 Définition :

L'acide glutarique ou acide pentanedioïque est un composé organique qui possède cinq atomes de carbone (qui se lient entre eux avec une seule liaison covalente) et deux fonctions acide avec une formule semi-développée de $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$ avec ($n = 3$). Donc c'est un acide dicarboxylique aliphatique avec un nombre de carbone impair. L'acide glutarique est le premier membre vraiment représentatif de la série bien définie "impaire" des acides dicarboxyliques aliphatiques normaux [10].

Chapitre I : Généralités

La structure, Les distances des liaisons et les angles de l'acide glutarique sont présentés dans la (Figure 4).

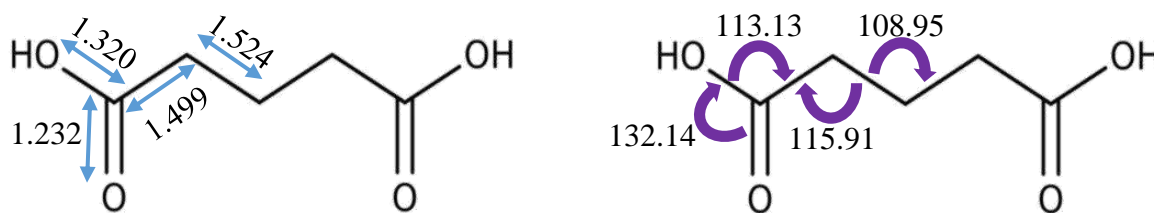


Figure 4: Les distances des liaisons (Å), et les angles (°) de l'acide glutarique.

L'acide glutarique peut être trouvé dans l'organisme humain qui se produit naturellement lors du métabolisme de certains acides aminés, dont la lysine et le tryptophane ; et dans de nombreux produits végétaux, en particulier dans le sucre de betterave non purifié.

L'acide glutarique peut être utilisé dans les synthèses comme un agent spécial dans diverses applications, cela signifie que l'incorporation de l'acide glutarique dans les structures des composés forment des liaisons H entre eux sans avoir perdu les atomes H de l'acide [11], ou bien il forme deux types d'anion avec perte d'un seul atome H devient $C_5H_7O_4^-$ et $C_5H_6O_4^{2-}$ lors d'une perte de deux atomes H pour coordonner avec des métaux ou d'autres composés organiques.

Le squelette carboné aliphatique de ce ligand peut se présenter sous trois conformations : anti-anti, anti-gauche et gauche-gauche, et cela dépend de l'angle de torsion des atomes de carbone (C1-C2-C3-C4) et (C2-C3-C4-C5).

Donc si :

- ✓ Les deux angles sont à environ de 180° , c'est la conformation anti-anti.
- ✓ Les deux angles sont à environ de 60° , c'est la conformation gauche-gauche.
- ✓ Un angle à 180° et l'autre à 60° c'est la conformation anti-gauche.

2.2 Applications :

L'acide glutarique possède plusieurs propriétés physicochimiques intéressantes. Par conséquent, il est souvent utilisé pour cocristalliser des ingrédients pharmaceutiques actifs (API) afin de modifier les propriétés physiques des médicaments, telles que la solubilité, la vitesse de dissolution, la stabilité, l'hygroscopicité et la compressibilité, mais sans modifier leur comportement pharmacologique [11].

Chapitre I : Généralités

L'acide glutarique lui-même a été utilisé dans la production de polymères tels que les polyesters polyols, les polyamides. Le nombre impair d'atomes de carbone (c'est-à-dire 5) est utile pour diminuer l'élasticité du polymère. Le 1,5-pentanediol, un plastifiant et précurseur courant des polyesters, est fabriqué par hydrogénation de l'acide glutarique et de ses dérivés [12], utilisé aussi dans la formation de fibres, les matériaux à changement de phase, les dispositifs photoniques, les supraconducteurs, les semi-conducteurs et dans les matériaux biodégradables thermiquement stables ou inhibiteur de corrosion [13].

La propriété de l'acide glutarique en tant que substance virucide était jusqu'ici inconnue. La présente invention reflète la découverte de cette propriété, leur aspect concerne un procédé de neutralisation ou de destruction d'un virus sensible qui comprend la mise en contact du virus avec une quantité virucidiquement efficace d'acide glutarique, tel que les rhinovirus [14].

3 GÉNÉRALITÉ SUR LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX :

3.1 Définition :

Les métaux alcalino-terreux constituent un groupe d'éléments dans la 2^{ème} colonne principale du tableau périodique, qui sont : (Be) béryllium, (Mg) magnésium, (Ca) Calcium, (Sr) strontium, (Ba) Baryum, (Ra) Radium, ou le radium est un élément radioactif, l'appellation donc des alcalino-terreux est également liée au fait que la position de ces éléments est comprise entre celle des alcalins et celle des terre-rares (**Tableau 1**).

Tableau 1: L'abondance terrestre des métaux alcalino-terreux et son nombre atomique

Elément	Symbole	Z	Abondance (%)
Béryllium	Be	4	2×10^{-4}
Magnésium	Mg	12	2,76
Calcium	Ca	20	4,66
Strontium	Sr	38	0,0384
Baryum	Ba	56	0,390
Radium	Ra	88	10^{-10}

3.2 Propriétés :

- L'aspect des métaux alcalino-terreux se diffère les uns des autres. Pour le Be et Mg ce sont des métaux grisâtres car ils se recouvrent d'une pellicule d'oxyde BeO et MgO protectrice passivante. Les autres métaux présentent un éclat argenté, ils sont malléables, ductiles et assez cassants (**Figure 5**).

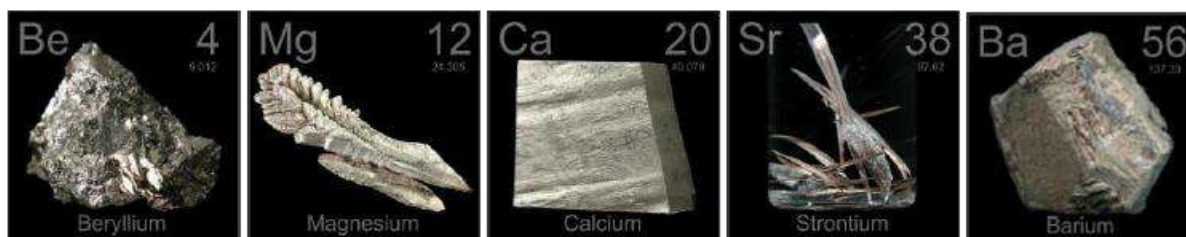


Figure 5: L'aspect des métaux alcalino-terreux.

- La forme pure de ces éléments est très électropositive et ont une très grande réactivité c'est pour cela qu'ils n'apparaissent jamais sous forme élémentaire (M) dans la nature, mais seulement sous forme ionique (M^{2+}).
- Les métaux alcalino-terreux sont les plus volumineux après les métaux alcalins à cause de ces grands rayons atomiques et ioniques.
- Avec le test d'émission de flamme, les métaux Ca, Sr et Ba émettent des couleurs présentées dans le (**Tableau 2**).
- Les alcalino-terreux sont des éléments faiblement électronégatifs, et ayant une faible énergie de 1^{re} et de 2^{ème} ionisation donc sont des réducteurs forts (**Tableau 3**).
- Les métaux alcalino-terreux ont une couche de valence de (ns^2). [15-17]
- Leurs énergies de 1^{re} et 2^{ème} ionisation sont du même ordre et relativement faibles. Ils donnent facilement leurs 2 électrons de valence pour former des cations divalents (M^{+2}) (**Tableau 4**).

Tableau 2: Les propriétés physique des métaux alcalino-terreux.

Métal	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Rayon atomique (pm)	105	150	180	200	215
Rayon ionique (pm)	47	72	100	118	135
Mass atomique	9,01	24,31	40,08	8762	137,33
Densité	1,85	1,738	1,54	2,64	3,594
Point de fusion (°C)	1278	651	843	769	725
Point d'ébullition (°C)	2970	1107	1487	1366	1637
Emission de flamme	-	-	Rouge orangé	Pourpre	Vert pomme

Tableau 3: Les propriétés chimique des métaux alcalino-terreux.

Métal	Electronégativité de pauling	Le nombre d'oxydation	Potentiel standard de réduction (V), oxydation (+2)
Be	1,57	+1 et +2	-1,85
Mg	1,31	+1 et +2	-2,37
Ca	1	+1 et +2	-2,87
Sr	0,96	+1 et +2	-2,89
Ba	0,89	+1 et +2	-2,90

Tableau 4: Les propriétés électronique des métaux alcalino-terreux

Métal	Configuration électronique	Ei ₁ (KJ/mol) (M/M ⁺)	Ei ₂ (KJ/mol) (M ⁺ /M ⁺²)
Be	[He] 2S ²	899,5	1757,1
Mg	[Ne] 3S ²	737,7	1450,7
Ca	[Ar] 4S ²	589,8	1145,4
Sr	[Kr] 5S ²	549,5	1064,2
Ba	[Xe] 6S ²	502,9	965,2

3.3 Applications :

En fait, les ions de métaux alcalino-terreux possèdent de nombreux avantages incomparables dans les applications, pour ses grands rayons, faible densité, non toxicité, réserves abondantes et faible coût. Lorsque les métaux alcalino-terreux se coordonnent avec une partie organique et forment des (MOFs), les composés résultants sont respectueux à l'environnement et pourraient effectivement éviter la pollution secondaire causée par les ions de métaux lourds lorsqu'ils sont utilisés comme sonde fluorescente dans les systèmes biologiques [18].

L'adsorption des métaux alcalino-terreux peut modifier la fonction de travail et les propriétés optiques des matériaux 2D, et améliorer encore ses caractéristiques d'émission de champ, ce qui a un impact considérable sur les dispositifs d'affichage à émission de champ, tels que le graphène semi-métallique devient métallique après adsorption de métaux alcalino-terreux [19].

Il y a plusieurs années qu'on a découvert que les sels de métaux alcalino-terreux sont particulièrement appropriés pour une utilisation comme inhibiteurs de corrosion dans des compositions de revêtement pour protéger des surfaces métalliques [20].

Le carbonate de strontium (SrCO_3) est un réactif très important et a de nombreuses applications dans l'industrie: comme constituant d'aimants en ferrite pour petits moteurs à courant continu, comme additif dans la production de verre pour les tubes de télévision couleur et dans la production d'iridescent et verres spéciaux, pigments, sécheurs, peintures, pièces pyrotechniques [21].

Le dopage des métaux alcalino-terreux dans des complexes de nitrure d'aluminium donne un spectre d'absorption. Ce spectre a révélé que les complexes dopés présentent une transparence sous la lumière ultraviolette profonde. Cela montre que les métaux alcalino-terreux peuvent être considérés comme des candidats potentiels pour des matériaux non-linéaire optique hautes performances [22], et ces matériaux qui ont des propriétés NLO, ont des applications dans le traitement d'image dynamique, le calcul optique, le stockage de données optiques, la communication optique, la détection, la micro fabrication et la thérapie du cancer [23].

4 GÉNÉRALITÉ SUR LES AMINES :

4.1 Définition :

Les amines furent initialement appelées alcaloïdes artificiels, et ont été découvertes par Wurtz en 1849. Ce sont des composés organiques azotés, dérivant de l'ammoniac par remplacement d'un de deux ou de trois atomes d'hydrogène par autant de groupes hydrocarbonés (alkyl, aryle) et désignés respectivement par amine primaire, secondaire ou tertiaire (**Figure 6**). On remarque que la classe de l'amine est relative au degré de substitution de l'azote, et non (comme le cas des alcools) à celui du carbone qui porte la fonction.

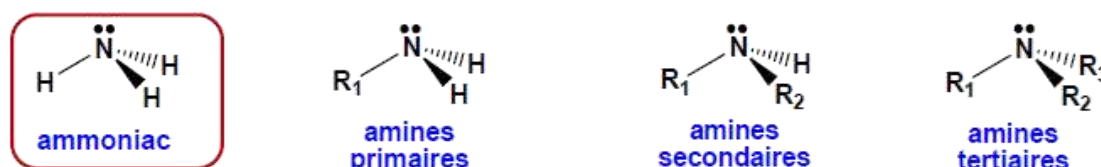


Figure 6: Les trois classes des amines.

4.2 Propriétés :

La chimie des trois classes d'amines est caractérisée par son doublet non partagé sur l'atome d'azote, qui confère à la molécule des propriétés basiques et une réactivité nucléophile. Les amines primaires et secondaires présentent en outre une réactivité particulière, liée à la présence d'un atome d'hydrogène acide sur le groupe fonctionnel. Ces propriétés sont qualitativement voisines de celles des alcools mais d'intensité différente, comme les amines sont plus basiques et plus nucléophiles (**Figure 7**). Le doublet des amines III est difficile à approcher par certains réactifs du fait de l'encombrement stérique ainsi que Le caractère basique des amines III [24, 25].

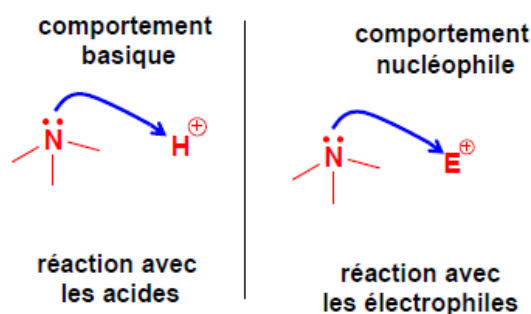


Figure 7: Le comportement du doublet d'électrons de l'azote des amines.

Chapitre I : Généralités

Pour les amines Hétérocycles on peut trouver deux types :

- ✓ Les amines Hétérocycles monoazotés, elles contiennent un seul atome d'azote donc elles ne peuvent être que des amines secondaires ou bien tertiaires exemple la pyridine comme une amine hétérocyclique monoazoté tertiaire (**Figure 8**).

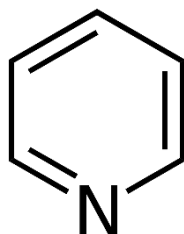


Figure 8: la structure de la pyridine.

- ✓ les amines Hétérocycles polyazotés, elles contiennent plus qu'un atome d'azote, donc elles peuvent jouer toutes les deux le rôle d'une amine tertiaire mais d'autre part il y a des amines comme l'imidazole qui a été formée avec deux types d'amine dans une seule structure, notons que l'azote (1) comme une amine secondaire et (2) comme une amine tertiaire à la fois (**Figure 9**).

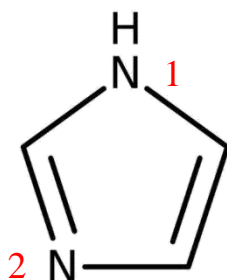


Figure 9: La structure de l'imidazole.

4.3 Applications :

L'industrie chimique et l'industrie pharmaceutique sont d'importants utilisateurs puisque les amines constituent souvent les seules bases organiques disponibles pour les synthèses. Il en est de même pour l'industrie des polymères et du caoutchouc qui utilise largement les polyamines comme monomères réactionnels. Les industries des peintures et adhésifs de même que le textile sont également d'importants consommateurs qui utilisent les amines comme solvants, agents dispersants ou réactifs. Enfin, l'agriculture regroupe certaines amines utilisées à grande échelle comme pesticides et insecticides. L'exposition professionnelle à diverses amines est donc possible dans plusieurs secteurs industriels. En raison de leurs différentes propriétés physico-chimiques et de leur utilisation dans

Chapitre I : Généralités

divers procédés, les amines peuvent se retrouver dans l'air ambiant des milieux de travail aussi bien sous forme vapeur qu'aérosol [26].

5 LA CHIMIE DE COORDINATION :

Les pères de la chimie de coordination sont Alfred werner (chimiste suisse prix Nobel de chimie 1913) et Jorgensen [27], ils se sont aperçus 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).

Le terme de valence secondaire a maintenant été remplacé par coordinence, ou ce nom est lié à la nature de la liaison dans les composés formés appelé liaison de coordination.

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire qui a une formule générale $[ML_n]$ ou il est formé d'un centre métallique (**M**) qui est l'accepteur d'électrons, entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands (**L**), et le (**n**) le nombre de ligand liée au métal.

La charge de complexe dépend de la charge de ces composants, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé), les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules, sont soit neutres, soit chargés (négativement ou positivement).[28]

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes peuvent s'organiser autour d'un seul ion central, ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires), et si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire) [29].

5.1 La classification des ligands selon :

✓ **Leur charge :**

- Anionique (F^- , Cl^- , CN^- , $R-COO^-$, etc)
- Neutre (H_2O , NH_3 , CO , etc)

✓ **Le type d'atomes donneurs :** les atomes de ligand qui sont lié directement au métal

- **O** : H_2O , OH^- , $R-COO^-$, etc
- **N** : NH_3 , C_6H_5N (pyridine), $H_2N-CH_2-CH_2-H_2N$ (éthylenediamine), etc
- **S** : SCN^- , R_2S , etc
- **C** : CO , CN^- , etc

Chapitre I : Généralités

- X^- : F^- , Cl^- , Br^- , I^- .
- π : $H_2C=CH_2$ (alcènes), $HC\equiv CH$ (alcynes), hydrocarbures aromatiques, etc

✓ Le nombre d'atomes donneurs :

- **Monodentates** : n'engage qu'une seule liaison avec le métal (**M**) : H_2O , NH_3 , X^- , OH^- , etc
- **Polydentates** : engagent plusieurs liaisons de plusieurs atomes avec le même métal (**M**) → les édifices complexes obtenus sont **des chélates**

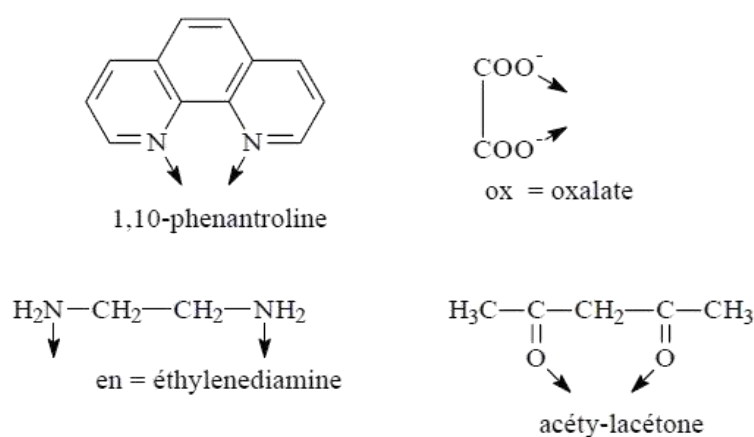


Figure 10: Quelques exemples des ligands bidentates.

✓ Le nombre d'électron donné :

- **Ligand de type (L)** : un ligand qui se lie au métal avec un doublet : (NH_3 , H_2O , 1.10 Phenanthroline, etc)
- **Ligand de type (X)** : un ligand qui se lie au métal avec un seul électron : (Cl^- , F^- , CN^- , etc)
- **Il y a des ligands qui peuvent être une fois de type L et d'autre fois de type X** : ($R-COO^-$, etc)

Dans ce présent travail l'acide glutarique déprotoné a été utilisé comme un ligand $\{C_5H_8O_4 \rightarrow (C_5H_7O_4^- \text{ ou } C_5H_6O_4^{2-})\}$, Le ligand glutarate peut être trouvé dans plusieurs types (un ligand de type : X, X2, L, L2, LX, LX2, L2X, L2X2), et qui a donnée plusieurs mode de coordination avec quel soit l'élément a coordonné (**Figure 11**).

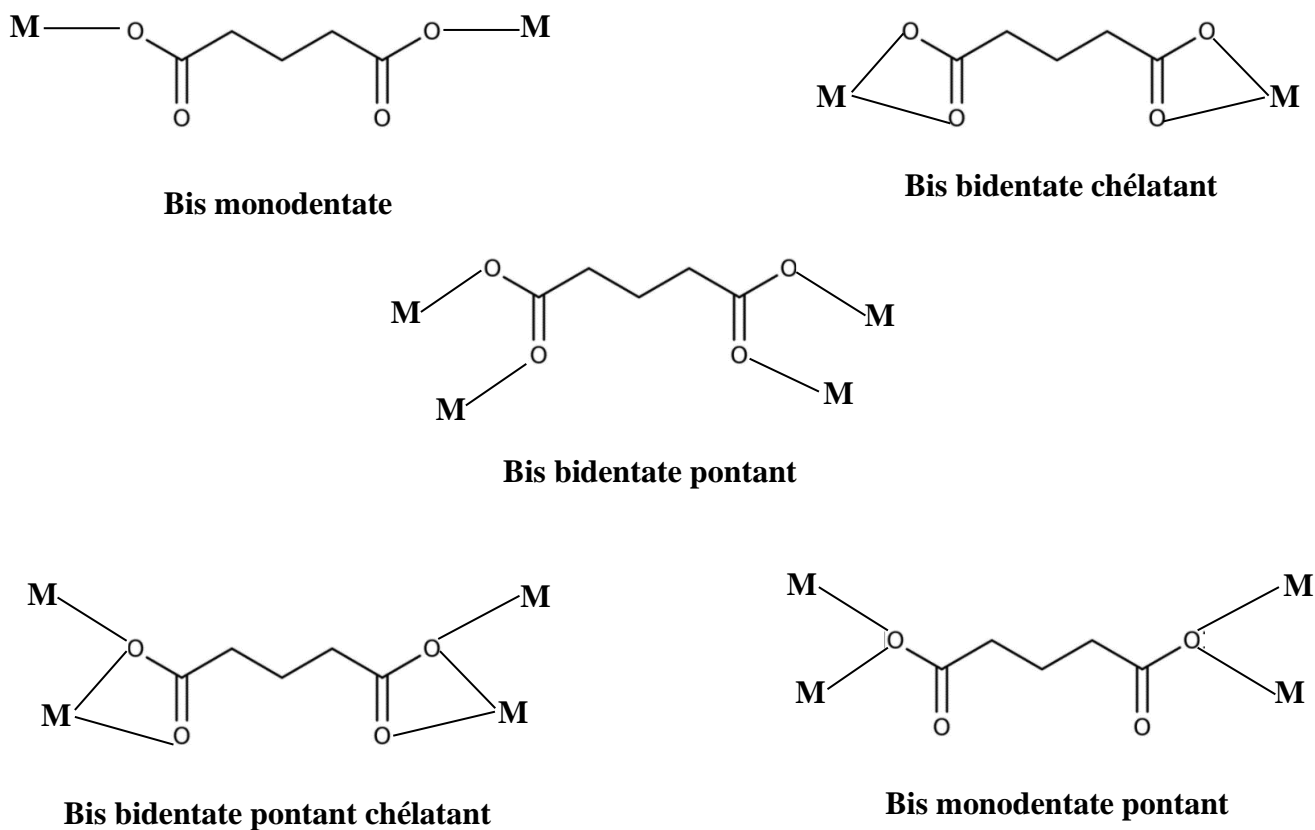


Figure 11: Quelques modes de coordination du ligand glutarate

5.2 Les polyèdres de coordination des complexes :

Werner a été le premier à montrer que l'une des caractéristiques d'un composé de coordination c'est le nombre des ligands directement liés à l'atome central. Il a appelé ce nombre « valence secondaire » de l'atome central, qu'on appelle maintenant coordinence, celle-ci n'a pas de valeur unique pour un ion métallique particulier, elle peut prendre plusieurs valeurs par exemple le strontium et le baryum qui peuvent atteindre des grandes valeurs de coordination comme 8 ou 9 à l'aide des orbital p et d vides (pour le strontium : $5p^05d^0$, et le baryum : $6p^06d^0$).

Le nombre de coordination (NC) indique le nombre de liaisons auquel participe le métal d'un complexe et aussi la forme géométrique du polyèdre. Ce nombre peut varier de 2 à 12.

Ainsi que toutes les géométries peuvent présenter des déformations dans sa forme. Le (Tableau 5) suivant montre quelques géométries des complexes [28].

Tableau 5: Les géométries les plus rencontrées dans les complexes.

N.C	Hybridation	Géométrie
2	sp	Linéaire
3	sp ²	Trigonale plan
4	sp ³	Tétraédrique
4	dsp ²	Plan - carrée
5	dsp ³ , d ³ sp	Bipyramide - trigonale
5	d ² sp ² , d ⁴ s	Pyramide à base carré
6	d ² sp ³ , sp ³ d ²	Octaédrique
7	sp ³ d ³	Octaèdre à face centrée
7	sp ³ d ³	trigonal prismatique a une face centrée
7	sp ³ d ³	bipyramide pentagonale
8	sp ³ d ⁴	antiprisme carré
8	sp ³ d ⁴	dodécaèdre
8	sp ³ d ⁴	bipyramide hexagonale
9	sp ³ d ⁵	neuf-prisme trigonal à trois faces centrées
9	sp ³ d ⁵	antiprisme carré à face carrée coiffée

Le complexe dans un réseau cristallin se répète suivant un seul axe est donc il prend le nom d'un monomère unidimensionnel, mais dans le cas où le complexe se répète en plusieurs axes et liés entre eux avec des liaisons covalentes suivant un, deux ou trois axes, il prend donc le nom d'un polymère de coordination unidimensionnel, bidimensionnel ou tridimensionnel.

5.3 Polymère de coordination :

Les polymères de coordination en général sont limités uniquement à une ou deux dimensions [30], et les polymères de coordination tridimensionnelle largement connus sous le nom metal organic framwork (MOF), sont des réseaux à l'état solide infinis qui peuvent être synthétisés à partir de la combinaison des entités organiques et des métaux, par un choix judicieux des deux (le sel de métal précurseur et le ligand organique), cela donne des matériaux avec diverses topologies 1-D, 2-D et

3-D (**Figure 12**), ainsi que des tailles de pores adaptées, (formes de pores et chimie des pores internes). La recherche dans le domaine des polymères de coordination et des MOF semble ne connaître aucune limite.

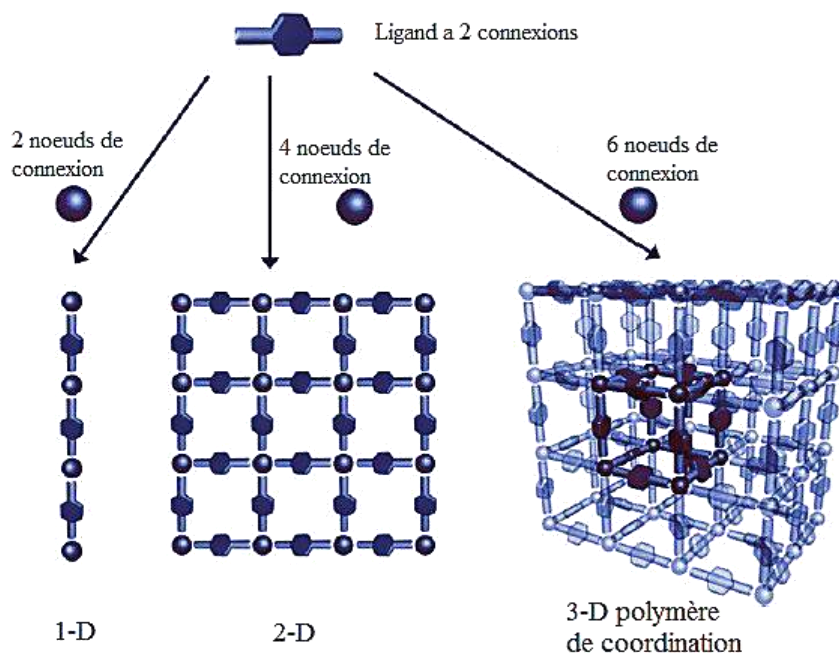


Figure 12: Représentations schématiques de polymères de coordination 1-D, 2-D et 3-D, mettant en évidence les structures répétitives régulières. Une seule section en forme de cage est mise en évidence dans l'assemblage 3-D, indiquant le type d'espace poreux offert.

En modifiant les matrices de structure d'un lien ou d'un ligand, on peut montrer que la taille et la chimie des pores pourraient être systématiquement manipulées pour générer des matériaux souhaitables. Une vague d'activité dans le domaine a élucidé de nombreux matériaux structurellement nouveaux à partir d'une vaste gamme de combinaisons de métaux et de ligands, ainsi que l'observation de divers phénomènes fondamentaux tels que l'interverrouillage mécanique caténation ou interpénétration des structures des polymères, et les propriétés physiques intrinsèques des cadres, par exemple : le magnétisme et l'optique non linéaire.

L'appréciation que de tels matériaux pourraient être rendus poreux en permanence a modifié la focalisation du champ sur les propriétés des polymères de coordination qui tirent parti des surfaces élevées et des grands volumes de pores ; par exemple au stockage de gaz embarqué initialement et donc aux séparations, catalyse, détection, et livraison.

L'identification d'une troisième classe de polymères de coordination, à savoir les matériaux avec des structures dynamiques, a ajouté une attention supplémentaire au domaine avec la capacité de lier les changements dans les propriétés d'un matériau aux changements structurels qui se produisent dans le cadre.

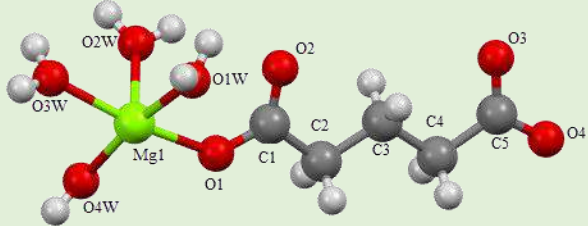
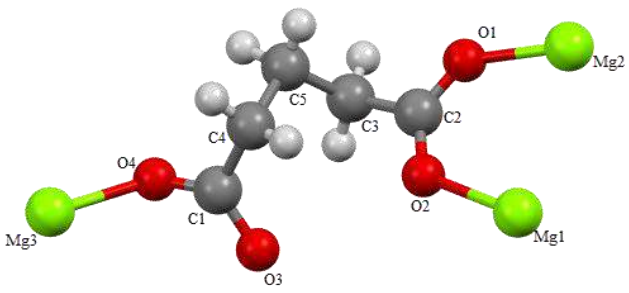
Chapitre I : Généralités

Comme indiqué, les cadres robustes obtenus à partir de combinaisons d'ions métalliques ou d'amas d'oxyde de métal et de ligands organiques possèdent des surfaces élevées et de grands volumes de pores qui les rendent aptes au stockage de gaz [31].

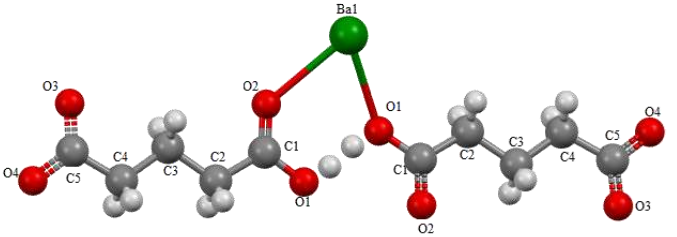
5.4 Les polymères de coordination à base du ligand glutarate avec les métaux alcalino-terreux :

Il y a quelques polymères de coordination obtenu par la combinaison d'une entité organique (acide glutarique) avec l'un des métaux alcalino-terreux dans la littérature (**Tableau 6**), (Où, **NC** : le nombre de coordination). Le grand nombre de ligands de pontage organique conduit à une variété de topologies structurales obtenues, d'après le tableau le même métal et ligand donne plusieurs formes topologiques, donc la sélection appropriée des ligands organiques est également vitale afin d'obtenir les propriétés physiques souhaitées du produit synthétisé.

Tableau 6: L'unité asymétrique des polymères de coordination à base du glutarate avec les métaux alcalino-terreux.

La formule	L'unité asymétrique	NC	Références
$[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\text{n}$		6	[32]
$[\text{Mg}_3(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)]\text{n}$		Mg1 :6 Mg2 :6 Mg3 :6	[33]

La formule	L'unité asymétrique	NC	Références
[Ca(C₅H₆O₄).H₂O]_n		7	[34]
[Ca(C₅H₆O₄)_n		7	[35]
[Sr(C₅H₆O₄).5(H₂O)]_n		8	[36]
[Sr(C₅H₇O₄)₂(H₂O)₂]_n		9	[37]
[Ba(C₅H₆O₄)(H₂O)₄H₂O]_n		9	[38]

La formule	L'unité asymétrique	NC	Références
[Ba(C ₅ H ₇ O ₄) ₂] _n		8	[39]

L'utilisation des sels du groupe des métaux alcalino-terreux Jusqu'à présent, étaient considérés comme moins intéressants, et étaient beaucoup moins étudiés, principalement en raison des nombreux nombres de coordination possibles et des problèmes de contrôle de la structure finale [36].

Dans ce modeste travail, le choix du ligand glutarate a été basé sur le nombre de site de coordination et qui est aussi utilisé dans la polymérisation, ainsi que le choix des métaux alcalino-terreux qui ont un grand nombre de coordination possible. Alors, la combinaison de ce ligand et métal pourrait être utile dans la conception de nouveaux matériaux tels que MOF, qui peuvent impliquer plusieurs propriétés intéressantes dans des domaines différents [39]. D'autre part lorsqu'on trouve plusieurs entités dans le même composé il révèle la diversité des propriétés, dont l'utilisation d'un co-ligand comme : les amines, l'imidazole ou bien la pyridine, afin d'avoir plus de topologie dans les structures pour être coordonnées ou co-cristallisées, et donc donne naissance à d'autre propriétés.

RÉFÉRENCES

- [1] Shang-Tian Yang, Hanjing Huang, Abdullatif Tay, Wei Qin, Lucita De Guzman, and Ellen C. San Nicolas, *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, (2007) Elsevier.
- [2] Author links open overlay panel Robert J. Ouellette, J. David Rawn, *Principles of Organic Chemistry*, (2015), Pages 287-314.
- [3] Author links open overlay panel Robert J. Ouellette, J. David Rawn, *Organic Chemistry Study Guide, Key Concepts, Problems, and Solutions*, (2015), Pages 361-384.
- [4] Kailas L. Wasewar, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 3, August (2012), No. 4.
- [5] Natalya V. Likhanova, Paulina Arellanes-Lozada, Octavio Olivares-Xometl, Irina V. Lijanova, Janette Arriola-Morales, José Carlos Mendoza-Hernández, Grisel Corro, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 2655 – 2671.
- [6] P. Kern, *D. Landolt, Electrochimica Acta* 47 (2001) 589–598.
- [7] Krishnamraju Ankireddy, Swathi Vunnam, Jon Kellara and William Cross, *J. Mater. Chem. C*, 1, (2013), 572.
- [8] Thangavel Sathiya Kamatchi, Nataraj Chitrapriya, Seog K. Kim, Frank R. Fronczek, Karuppanan Natarajan, *European Journal of Medicinal Chemistry* 59 (2013) 253-264.
- [9] H. Hirotsu, H. Ohgashi, M. Kobayashi, K. Koshimizu and E. Takahashi *FEMS Microbiology Letters* 77, (1991), 13-18.
- [10] By J. D. MORRISON and J. MONTEATH ROBERTSON, (1949), *The Crystal and Molecular Structure*, etc. Part VII.
- [11] Philippe Espeau, Philippe Négrier, and Yohann Corvis, *Cryst. Growth Des.* 13, (2013), 723–730.
- [12] Yeong hoon Han, Ye Lim Park, Soo-Yeon Yang, Hye-Rim Jung, Jeong-Chan Joo, Bong-Keun Song, Sang-Hyun Lee, Kyungmoon Park, Jung-Oh Ahn, Yung-Hun Yang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 82, (2020), 98-104.
- [13] Manawwer Alam, Naser M. Alandis, Naushad Ahmad, Eram Sharmin, Mukhtar Ahmed, *Journal of Polymers and the Environment*, Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature (2020).
- [14] Dominic Diana Guy, *Application EP79102884A events* (1980).
- [15] saliha guermouche, chérifa rabia (USTHB), *cours chimie minéral descriptive, métaux alcalino-terreux*.
- [16] ATKINS Peter William, JONES Loretta. *Chimie : molécules, matière, métamorphoses*. De Boeck Supérieur, (1998), 1018 p.
- [17] I. Fuks-Janczarek, R. Miedzinska, M. Rebenb, El Sayed Yousef, *Optics and Laser Technology* 111, (2019), 184–190.
- [18] Yang Liu, Li-Na Ma, Wen-Juan Shi, Yu-Ke Lu, Lei Hou, Yao-Yu Wang, *Journal of Solid State Chemistry* 277, (2019), 636–647.

Chapitre I : Généralités

- [19] Zhen Cui, Xia Wangc, Meiqin Lia, Jiangshan Zhenga, Yingchun Ding, Tong Liue, *Solid State Communications* 296, (2019), 26–31.
- [20] William P. Armstrong, Adalbert Braig, Markus Frey, Andreas Kramer, 5, (1995), 458-678.
- [21] Arineh Tahmasian, Vahid Safarifard, Ali Morsali, Sang Woo Joo, *Polyhedron* 67 (2014) 81–88.
- [22] Faizan Ullah, Naveen Kosar, Asghar Ali, Maria, Tariq Mahmood, Khurshid Ayub, *Optik*, (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163792>
- [23] Naveen Kosar, Saman Gul, Khurshid Ayub, Ali Bahader, Mazhar Amjad Gilani, Muhammad Arshad, Tariq Mahmood, *Materials Chemistry and Physics* 242, (2020), 122-507. [24] Jacques METZGER, « AMINES », *Encyclopædia Universalis*.
- [25] Professeur Ahcène BOUMENDJEL, Chapitre 5 : Amines, Université Joseph Fourier de Grenoble (2011).
- [26] Mathieu Fournier, Claude Ostiguy, Jacques Lesage, Huu Van Tra, Abonnement : 1-877-221-7046, (2007).
- [27] A.Z.Werner, *Anorg Chem* 3, (1893), 267.
- [28] OUIS Sakina, magister, *Chimie fine structurale*, (2005).
- [29] B. Faure, *chimie inorganique*, (2014).
- [30] kumar biradha, arunachlam ramanan and jagadese j. vital. *Crystal growth and design* 9, 7, (2009), 2969-2970.
- [31] Christopher J. Sumby, *Aust. J. Chem.*, 66, (2013), 397–400.
- [32] J.Baier, U.Thewalt, *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 628, (2002), 315-321.
- [33] Z.Hulvey, A.K.Cheatham, *Solid State Sciences* 9, (2007), 137.
- [34] M.Mathew, S.Takagi, *Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials*, 210, (1995), 199-201.
- [35] S.R.Miller, P.Horcajada, C.Serre, *CrystEngComm* 13, (2011), 1894-1898.
- [36] M. Grzesiak-Nowak, W. Nitek, A. Rafalska-Lasocha, W. Lasocha, *Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials*, 228, (2013), 590-597.
- [37] K.Aliouane, K.Taibi, A.Guehria-Laidoudi, S.Dahaoui, C.Lecomte, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62, (2006), 2316-2318.
- [38] M.Grzesiak, W.Nitek, A.Rafalska-Lasocha, W.Lasocha, *Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials*, 227, (2012), 629-634.
- [39] K. Aliouane, A. Djeghri, A. Guehria-Laidoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, *Journal of Molecular Structure* 832, (2007), 150–155.

Chapitre II : Techniques Expérimentales utilisées

1 INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous allons décrire les différents appareils utilisés pour la caractérisation structurale et la confirmation de la composition chimique des polymères de coordination obtenus, tel que : la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, la spectroscopie IR, l'analyses thermiques (ATG). Et l'utilisation du programme Crystal explorer qui permet d'étudier les différentes liaisons dans ces composés.

2 LES TECHNIQUES UTILISÉES POUR LA RÉOLUTION STRUCTURALE ET LA COMPOSITION CHIMIQUE DES COMPOSÉS :

2.1 Les analyses par diffraction des rayons X :

L'étude des structures cristallines est effectuée sur des échantillons monocristallins, par contre pour la caractérisation des matériaux on utilise plus souvent des échantillons polycristallins ou des poudres. De nombreuses applications ont ainsi été développées permettant, par exemple, d'identifier les formes cristallographiques ou phases, de déterminer les contraintes internes et les textures, ou encore de caractériser la surface d'un matériau [1].

L'utilisation de la DRX sur poudre a permis de confirmer les résultats obtenus par la diffraction des rayons x sur monocristal et d'assurer la monophasé des composés.

2.1.1 La Diffraction des rayons X sur monocristal (SCDRX) :

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. Un monocristal est composé d'un seul arrangement périodique du même motif [2]. Pour obtenir une structure bien résolue à partir d'un monocristal il faut passer par plusieurs étapes :

a) Choix du monocristal :

C'est l'étape la plus délicate pour obtenir une bonne résolution structurale, il faut donc l'utilisation d'un bon microscope qui permet d'observer : la taille, la forme, la couleur des cristaux, s'il est sans fissure avec des contours nets, sans macle (puisque lors de la croissance cristalline, il arrive que deux ou plusieurs individus monocristallins se développent simultanément autour d'un axe commun ou d'un plan commun). En effet, les cristaux de très petites tailles produisent des intensités de diffraction très faibles alors que les cristaux de grande taille peuvent entraîner des sérieux problèmes

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

de facteur d'échelle ou des problèmes liés à une grande absorption, spécialement les cristaux contenant des atomes lourds [3].

b) Indexation :

La première étape après le montage du cristal est l'indexation des pics de diffraction qui va montrer les paramètres de maille, le groupe d'espace et le système cristallin..., afin de confirmer l'originalité du cristal, ensuite, il faut choisir l'une des deux stratégies pour faire la collecte des données. Lors de l'intégration des réflexions, une correction de Lorentz-polarisation a été appliquée.

c) La résolution de la structure :

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de l'intermédiaire de l'interface WinGX [4]. Les premières solutions ont été proposées par le programme Sir92 [5] et SHELXS-92 [6]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par l'analyse des cartes de Fourier par différence ou alors calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [7]. Les représentations graphiques ont été effectuées par les deux programmes : Mercury [8] et Diamond [9].

Les principaux facteurs permettant de valider les résultats obtenus sont :

- ✓ Facteurs de fiabilité **R** (reliability factor) :

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|}$$

- ✓ Facteurs de pondération **wR** (weighted R-factor) :

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}$$

Où : $w = \frac{4F_{obs}^2}{\sigma^2(I) + (p|F_{obs}|^2)^2}$ et $0.02 < p < 0.08$

$\sigma(I)$: l'écart-type sur l'intensité observée.

- ✓ Goodness of fit (GooF) une estimé de variance: $G.O.F = S = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{(N_{obs} - N_{var})} \right]^{1/2}$

N_{obs} : est le nombre de réflexions indépendantes.

N_{var} : le nombre de paramètres affinés.

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de **S** doit être voisine de 1 [10].

d) L'étude d'un monocristal par Bruker APEX II :

Les analyses par diffraction des rayons X sur monocristal utilisées dans ce modeste travail ont été effectuées à l'unité de recherche chimie de l'environnement et moléculaire structurale (URCHEMS) à l'université des frères Mentouri Constantine 1. Utilisant un diffractomètre à 4 cercles Bruker APEX II (**Figure 1**) avec des radiations $K\alpha$ du Molybdène monochromatique ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), équipé par un détecteur bidimensionnel de type CCD (APEX II), Une canne de réfrigération c'est un système basse température qui permet de maintenir le cristal à la température désirée et peut aller jusqu'à 90 K. on a aussi effectué quelques analyses de (SCDRX) sur un diffractomètre de type D8 Venture Bruker AXS à l'institut des sciences chimique de Rennes UMR CNRS 6226 Université de Rennes 1.



Figure 13: Diffractomètre Bruker APEX II

2.1.2 La diffraction des rayons X sur poudre :

Cette méthode utilise des échantillons polycristallins, pour des applications traditionnelles, comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil des raies de diffraction.

On peut donc comparer le diagramme de poudre enregistré à l'aide d'un diffractomètre automatique, avec ceux de la base de données ou bien d'un diagramme théorique d'une structure résolu par la diffraction des rayons x sur monocristal d'un composé ou un mélange de composés [11].

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

a) Préparation de l'échantillon :

La diffraction des rayons x sur poudre est la même que sur monocristal concernant la préparation de l'échantillon, en effet tous les résultats dépendent de la qualité du polycristallin, en plus il y a des étapes à respecter pour avoir un bon diagramme :

- ✓ **La statistique de comptage** : c'est à dire la quantité de poudre mise en jeux, l'utilisation d'une grande bonne quantité améliore les statistiques.
- ✓ **La taille des grains** : il faut utiliser une poudre homogène ayant des grains de petite taille afin d'éviter les problèmes micro-absorption, mais en même temps l'utilisation des grains trop petits engendre, un élargissement de la raie de diffraction, phénomène préjudiciable à l'évaluation précise des positions de raies, donc en général une taille inférieure ou égale à 10 μm est bonne surtout pour les échantillons moyennement absorbants.
- ✓ **L'orientation des grains** : pour minimiser les orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction, il faut soigneusement broyer et tamiser la poudre ensuite la-lissée dans le port échantillon pour avoir une surface fine bien distribuée [10].

b) Indexation :

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination des paramètres de maille ainsi que le volume et les indices de Miller hkl de chaque réflexion, et aussi de démontrer que ce composé est pur cela veut dire monphasé.

Le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale Q_{hkl} suivante, exprimée en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et les indices de Miller où, d^*_{hkl} sont les modules des vecteurs :

$$Q_{hkl} = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* + 2lhc^*a^* + 2hka^*b^*$$

Il y a Plusieurs méthodes d'indexation sont utilisées par divers logiciels :

- ✓ **La méthode de Runge- Ito - de Wolff [12,13]** : basée sur la recherche de relations particulières dans le réseau réciproque. Le programme (ITO15 est la version récente) utilisant ces principes a été écrit par Visser [14]. Il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

- ✓ **La méthode de Werner [15]** : fondée sur la permutation des indices de Miller des premières raies du diagramme. Il s'agit d'une méthode semi-exhaustive d'essais-erreurs, pour laquelle il existe plusieurs programmes comme TREOR90 [16].
- ✓ **La méthode dichotomique** : fondée sur la variation des paramètres de maille sur des domaines finis, suivie d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives. Cette méthode exhaustive a été développée par D. Louër et M. Louër [17] utilisant le programme DICVOL91 écrit par Boultif et Louër [18]. Dans ce présent travail le DICVOL04 [19] a été utilisé.

Une erreur de 0,03 (2θ) est exigée dans les 20 premières raies du diagramme de poudre lors de l'indexation avec le programme DICVOL04 [19], la fiabilité du résultat obtenu est jugée à partir des facteurs de qualité ou figures de mérite M_N [20] et F_N (Smith et Synder) [21] dont les expressions sont les suivantes :

$$M_N = \frac{Q_N}{2\langle\Delta Q_N\rangle N_{POSS}} \quad F_N = \frac{N}{\langle\Delta(2\theta)\rangle N_{POSS}}$$

Où :

- ✓ Q_N : est la valeur de $Q(=1/d^2)$ pour la $N^{\text{ième}}$ raie observée
- ✓ N_{poss} : le nombre de raies théoriques possibles jusqu'à la $N^{\text{ième}}$ observée
- ✓ $\langle\Delta Q\rangle$: l'écart absolu moyen entre Q_{obs} et Q_{calc}
- ✓ $\langle\Delta(2\theta)\rangle$: l'écart absolu moyen entre $2\theta_{\text{obs}}$ et $2\theta_{\text{calc}}$

La probabilité pour qu'une solution soit correcte augmente avec la croissance des facteurs de qualité, et dans la suite de ce travail le facteur F_N sera noté :

$$F_N = \text{valeur} (\langle\Delta(2\theta)\rangle ; N_{\text{poss}}).$$

Les solutions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les valeurs de facteurs de qualités étaient supérieures à vingt.

L'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme NBS*AIDS83 [22] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Le groupe d'espace possible est déduit à partir des extinctions systématiques.

A la fin, la consultation des bases de données NIST-CDF (ICDD) [23] permet ensuite de détecter l'existence d'un composé iso-structural qui servirait alors de modèle de départ pour l'affinement par

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

la méthode de Rietveld, ou bien confirmer nos résultats trouvés par l'analyse du monocristal avec celle enregistrée par la diffraction sur poudre.

c) L'étude d'une poudre par diffractomètre Bruker D8 Advenced :

L'analyse par diffraction des rayons x sur poudre a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advenced (**Figure 2**) au département de physique à l'université des frères Mentouri Constantine 1, avec des radiations $K\alpha$ de cuivre monochromatique ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). L'échantillon plan est placé au centre du goniomètre qui a deux cercles avec moteurs pas à pas indépendants et encodeurs optiques, LYNXEYE XE-T détecteur pour l'acquisition des données comportant une discrimination énergétique exceptionnelle toujours active sans perte de signal des monochromateurs secondaires traditionnels. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire bien défini avec un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique.



Figure 2: Diffractomètre Bruker D8 Advenced.

2.2 La Spectroscopie infra rouge (IR) :

a) Principe :

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules ont des fréquences spécifiques auxquelles elles tournent ou vibrent correspondant à des niveaux d'énergie discrets. Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle moléculaire, les masses des atomes et par le couplage vibrationnel associé. Néanmoins, les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liée à la force de la liaison et à la masse des atomes à chaque extrémité

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

[24] d'une part, la fréquence diminue avec l'augmentation du poids atomique, d'autre part la fréquence augmente avec l'augmentation de l'énergie de liaison.

Le spectre infrarouge est divisé en trois parties :

- ✓ **Proche infrarouge** : ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$) permet l'étude des harmoniques et des vibrations harmoniques ou combinées.
- ✓ **Moyen infrarouge** : ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) consiste à étudier les vibrations fondamentales et la structure rotation-vibration de petites molécules.
- ✓ **Infrarouge lointain** : ($400-10\text{ cm}^{-1}$) destinée aux faibles vibrations des atomes lourds (vibrations métal-ligand ou réseau) [25].

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée dans la recherche et l'industrie en tant que technique simple et fiable pour la mesure, l'identification structurale, le contrôle de qualité et la mesure dynamique.

b) L'étude spectroscopique par FT/IR-6300 JASCO :

Les analyses spectroscopiques IR ont été effectuées au département de physique à l'université des frères Mentouri Constantine 1, à l'aide d'un spectromètre JASCO FT/IR-6300 (**Figure 3**), équipé avec un diviseur faisceau utilisé le Ge/KBr comme matériau du substrat, et un système de verrouillage du séparateur de faisceau à verrouillage sécurisé comme Méthode de remplacement. Le FT / IR-6300 inclut la fonction Rapide Scan (20 Hz) en standard pour suivre les réactions chimiques à grande vitesse et d'autres processus. Le spectre enregistré par cet appareil présente la transmittance en fonction de la longueur d'onde (cm^{-1}), dans la zone de 500 à 4000 cm^{-1} .



Figure 3: Spectromètre de type JASCO FT/IR-6300

2.3 Les analyses thermiques :

a) Principe :

L'analyse thermique est l'un des critères essentiels pour examiner la stabilité thermique, la décomposition, le changement de masse et le point de fusion du matériau [26]. L'analyse thermique utilisée dans ce présent travail est (ATG).

✓ L'analyse thermogravimétrique (ATG) :

Cette technique adaptée à l'étude des variations de masse en fonction de la température, l'allure d'une courbe thermogravimétrie dépend largement de la cinétique de mesure (vitesse d'échauffement ou de refroidissement) [27].

b) L'étude des analyses thermiques par NETZSCH :

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au département de physique à l'université des frères Mentouri Constantine 1, utilisant un thermo-analyseur NETZSCH, Environ 6,91 mg de l'échantillon est déposé dans un creuset en alumine (Al_2O_3). L'échantillon subit une montée en température de 25 à 800 °C avec un débit de chauffage entre 10 à 25 k/min. Les analyseurs

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

thermogravimétriques de la série 400 peuvent être équipés à tout moment de porte-échantillons DSC et / ou DTA afin de former des instruments TGA-DSC ou TGA-DTA (**Figure 4**).



Figure 4: Thermoanalyseur de type NETZSCH.

3 LES MÉTHODES D'ÉTUDE DES LIAISONS DANS LES COMPLEXES :

3.1 La théorie de graphe :

Les liaisons hydrogène assure la cohésion de l'empilement dans la structure cristalline, et pour bien étudier ce comportement on a utilisé la méthode de graphe qui a été proposée en premier lieu par Etter [28], puis développée en 1990 par Etter, McDonald et Bernstein [29] ensuite par Etter [30] et Bernstein [31] en 1991, Bernstein et ces collaborateurs en 1995 [32] en étudiant de nombreuses structures.

Un graphe est une organisation des différentes liaisons hydrogène présentes dans le composé, s'écrit donc par la combinaison de plusieurs notations et prend la forme $G^a_d(n)$.

- ✓ **G** : le types de liaisons hydrogène dans un cristal il peut être (**C** : chaine infini, **D** : chaine fini, **R** : cycle, **S** : liaison intramoléculaire)
- ✓ **d** : nombre des atomes donneurs
- ✓ **a** : nombre des atomes accepteurs
- ✓ **n** : le degré du modèle ou le nombre des atomes de la liaison hydrogène

Pour éviter toute confusion due à l'application de cette approche sur les modèles de liaison hydrogène, des niveaux plus hauts doivent être obtenus en combinant les différentes liaisons.

Ces niveaux sont définit par des symboles : $N_n(a,b,c...)$ où n est le niveau ou le nombre des liaisons engagées, et a, b, c , dénotent les différents types des liaisons hydrogène [33].

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

Dans ce présent travail on a identifié le graphe unitaire ainsi que le graphe binaire a fin de montrer la voie d'enchaînement des liaisons hydrogène dans l'édifice cristallin.

3.2 L'Analyse de la surface de Hirshfeld :

La surface de Hirshfeld est un outil puissant pour élucider les structures des cristaux moléculaires, obtenir des informations supplémentaires sur la comparaison des polymorphes et identifier les caractéristiques communes et les tendances dans des classes spécifiques de composés.

La surface de Hirshfeld est une construction de partitionnement de l'espace qui résume l'empilement cristallin en une seule surface tridimensionnelle (3D), et la surface peut être réduite à un tracé d'empreintes digitales bidimensionnel (2D), qui résume les informations des complexes sur les interactions intermoléculaires présentes dans les cristaux moléculaires [34].

La surface de Hirshfeld est définie par la molécule et la proximité de ses plus proches voisins, et encode donc des informations sur les interactions intermoléculaires [35]. Les distances d_e et d_i cartographiées sur la surface de Hirshfeld fournissent une image tridimensionnelle des contacts étroits intermoléculaires dans un cristal, où d_i représente les distances de la surface de Hirshfeld au noyau le plus proche à l'intérieur de la surface et d_e à l'extérieur de la surface. Ils sont également utilisés pour générer un tracé d'empreintes digitales et un résumé bidimensionnel concis des interactions intermoléculaires dans le cristal.

La distance de contact normalisée d_{norm} , où r^{vdw} est le rayon de van der Waals de l'atome approprié, interne ou externe à la surface.

$$d_{norm} = \frac{(d_i - r_i^{vdw})}{r_i^{vdw}} + \frac{(d_e - r_e^{vdw})}{r_e^{vdw}}$$

d_{norm} est affiché en utilisant un schéma de couleurs rouge-blanc-bleu, où le rouge met en évidence les contacts plus courts, le blanc est utilisé pour les contacts autour de la séparation vdw, et le bleu est pour les contacts plus longs. Nous nous concentrons bien sûr sur les contacts plus courts, qui deviennent des points rouges plus brillants et plus gros à mesurer [36]. Nous pouvons décomposer les tracés d'empreintes digitales pour mettre en évidence des contacts proches particuliers.

L'indice de forme (Shape index) sur la surface de Hirshfeld peut être utilisé pour identifier les creux complémentaires (rouge) et les bosses (bleu) où deux surfaces moléculaires se touchent telles que les interactions π - π staking... [35]

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

Dans notre travail on a utilisé le programme Crystal- Explorer 3.1 [37] pour l'étude de la surface de Hirshfeld.

RÉFÉRENCES

- [1] Joel KRIER et Norbert BROLL, Janvier (1996) - n°4.
- [2] Christophe Aronica, Diffraction des rayons X, *culture science physique*, (2009).
- [3] Kenfack tsohnang patrice, En Physico - Chimie des Matériaux, thèse de doctorat, (2014).
- [4] Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* 32, (1999), 837–838.
- [5] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 27, (1994), 435.
- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 64, (2008), 112-122.
- [7] M. Nardelli *J. Appl. Cryst.* 32, (1999), 563-571.
- [8] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, Towler and van der Streek, *J. Appl. Crystallogr.* 39, (2006), 453-457.
- [9] Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, *J. Appl. Cryst.* 32, (1999), 1028-1029.
- [10] Bouhali amira, chimie inorganique, thèse de doctorat, (2014).
- [11] LIFA SAID, cristalochimie, thèse de Magister, (2009).
- [12] Runge, C., *Phys.Z*, 18, (1917), 509.
- [13] De Wolff, P.M., *Acta Cryst*, 10, (1957), 590.
- [14] Visser, J.W., *J.Appl.Cryst.*, 2, (1969), 89.
- [15] Werner, P.E., *Zeits.Krist.*, 120, (1964), 375.
- [16] Werner, P.E.; Erikson, L. & Westdahl, M., *J.Appl.Cryst*, 18, (1985), 367.
- [17] Louër, D. & Louër, M., *J.Appl.Cryst.*, 5, (1972), 271.
- [18] Boultif, A. & Louër, D., *J.Appl.Cryst.*, 24, (1991), 987.
- [19] Boultif, A. & Louër, D., *J.Appl.Cryst.*, 37, (2004), 724-731.
- [20] DeWolff, P.M., *J.Appl.Cryst.*, 1, (1968), 108.
- [21] Smith, G.S. & Synder, R.L., *J.Appl.Cryst*, 12, (1979), 60.
- [22] Mighell, A.D.; Hubbard, C.R. & Stalick, J.K., 1981. NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [23] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffr. File, Newtown Square, P.A. (USA), (1994).
- [24] Infra-red spectroscopy, Martin Chaplin (2013), www.ifsc.usp.br-pdf
- [25] Theophile Theophanides. Infrared Spectroscopy. Materials Science, Engineering and Technology. ISBN: 978-953-51-4300-0, (2012).
- [26] C. Rathika Thaya Kumari, S. Sudha, G. Vinitha, M. Nageshwari, M. Lydia Caroline, G. Mathubala, A. Manikandan. *Physica B: Physics of Condensed Matter*. PHYSB 411804, (2019).
- [27] R.Makhloufi, Sciences des Matériaux, Thèse de magister, (2000).
- [28] Etter, M.C, *Accts. Chem. Res* 23, (1990), 120-26.
- [29] M. C. Etter, J. C. MacDonald and J. Bernstein. *Acta Cryst.* B46, (1990), 256-262.

Chapitre II : Technique expérimentales utilisées

[30] Etter, M.C, *J.Phys.Chem.*95, (1991), 4610-10.

[31] Bernstein, J, *Acta Cryst B*74, (1991), 1004-10.

[32] Bernstein, J., R., E. Davis, L. Shimoni, and N-L. Chang, *Angew Chem Int. Ed. Engl.*, 34, (1995), 1555-73.

[33] Bensegueni Abdellatif, chimie d'analyse, synthèse et environnement, thèse de magister, (2007).

[34] Yang-Hui Luo and Bai-Wang Sun, *Cryst. Growth Des.* 13, (2013), 2098–2106.

[35] Mark A. Spackman* and Dylan Jayatilaka, *CrystEngComm*, 11, (2009), 19-32.

[36] Joshua J. McKinnon,* Dylan Jayatilaka and Mark A. Spackman, *Chem. Commun.*, 37, (2007), 3814–3816.

[37] Wolff S. K.; Grimwood D. J.; McKinnon J. J.; Turner M. J.; Jayatilaka D. et Spackman M. A. *Crystal Explorer*. Université de Western Australia, (2012).

*Chapitre III : Polymères de
coordination ionique à base de
strontium*

1 INTRODUCTION :

Le troisième chapitre de ce travail concerne la synthèse et les différentes analyses effectuées sur deux nouveaux composés à base de strontium, $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) et $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2), tels que : la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudres, la spectroscopie infra rouge, et enfin l'analyse thermogravimétrique (ATG), ainsi que l'étude de la surface d'hershefeld.

2 LE COMPLEXE : $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1)

2.1 Préparation :

Ce composé a été préparé par voie aqueuse. L'acide glutarique (132,1 mg, 1 mmol) a été ajouté à une solution de NaOH (40 mg, 1 mmol) dissoute dans (5 ml) d'eau distillée puis le nitrate de strontium (211,63 mg, 1 mmol) a été ajouté à la solution précédente. Enfin, l'imidazole (68,08 mg 1 mmol) a été ajouté à la solution incolore. Cette dernière a été agitée pendant 24h à température ambiante. Après 12 jours par évaporation lente, plusieurs cristaux incolores ont été obtenus et filtrés sous vide, lavés avec de l'eau froide distillée et puis séchés dans un système de dessiccation utilisant du CaCl_2 jusqu'à un poids constant (rendement 33,6%).

2.2 La diffraction des rayons X sur monocristal :

2.2.1 *Résolution et affinement de la structure :*

Un cristal de dimensions $0,12 \times 0,10 \times 0,08 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEXII.

Sur les 15520 réflexions enregistrées pour cette structure, seules 2823 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement ainsi que l'affinement sont présentées dans le **(Tableau 1)**.

Tableau 1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$.

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	$[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$
Masse molaire	366,83 g/mol
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Paramètres de maille	$a = 8,0945 (2) \text{ \AA}$ $b = 15,7091 (5) \text{ \AA}$ $c = 20,6169 (6) \text{ \AA}$ $\beta = 96,807 (2)^\circ$
Volume	$2603,11 (13) \text{ \AA}^3$
Z	8
Température	273 K
Longueur d'onde Mo Kα	$0,71073 \text{ \AA}$
Densité calculée	$1,872 \text{ Mg m}^{-3}$
Dimensions du cristal	$0,12 \times 0,10 \times 0,08 \text{ mm}^3$
Forme et couleur	Block, incolore
<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Bruker APEX II
Réflexions mesurées	15520
réflexions indépendantes	2983
réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	2823
R_{int}	0,021
Domaine de θ	$\theta_{\text{min}} = 5,1^\circ, \theta_{\text{max}} = 27,5$
Réflexions enregistrées	$10 \geq h \geq -10$ $20 \geq k \geq -20$ $26 \geq l \geq -26$

<i>Conditions d'affinement</i>	
Nombre de paramètres	189
R	0,021
wR	0,049
GooF	1,09
(Δ/σ)max	0,001
$\Delta\rho$ min	-0,29 e \AA^{-3}
$\Delta\rho$ max	0,45 e \AA^{-3}

2.2.2 La description structurale :

a) L'unité asymétrique :

L'unité asymétrique de ce composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ contient un cation strontium, une molécule d'eau et un anion nitrate coordonné, un dianion glutarate et une molécule d'imidazole protonée (**Figure 1**).

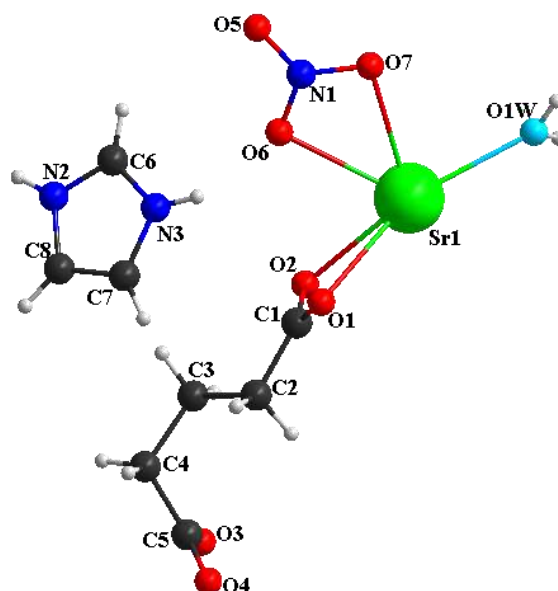


Figure 14: L'unité asymétrique de la structure (1).

b) La coordination du strontium :

La sphère de coordination de l'atome de strontium est constituée de neuf atomes d'oxygène appartenant à : deux dianions glutarate monodentés, un anion nitrate bidenté, une molécule d'eau et deux groupements glutarate bidentés (**Figure 2**).

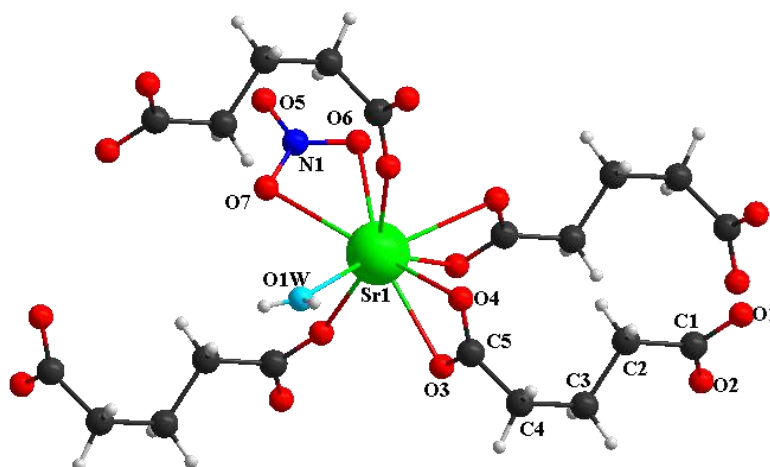


Figure 2: Le mode de coordination du cation strontium.

c) Le groupement glutarate :

Le groupement glutarate est constitué de cinq atomes de carbone (C1, C2, C3, C4, C5) et quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4). Les quatre liaisons C–O varient entre 1,2533(1) Å et 1,2736(1) Å. En mode de coordination, l'ion glutarate qui relie quatre atomes de Sr, se présente comme un ligand ($\mu 4, k^6, \eta^1 : \eta^2 : \eta^1 : \eta^2$) (**Figure 3**). Ainsi ce ligand présente une conformation (anti-gauche) avec des angles de torsion de 171,40° et 67,70°. [(I) $-1/2 x, 1/2-y, 1-z$; (II) $-1/2x, 1/2+y, z$; (III) $-x, 1-y, 1-z$.]

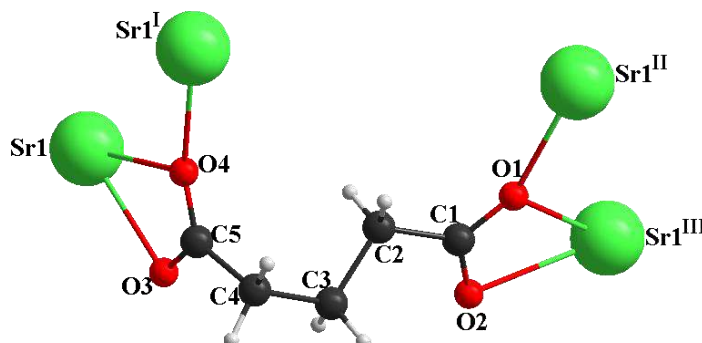


Figure 3: Mode de coordination du ligand dans le composé (1)

d) Le polyèdre de coordination :

Le polyèdre de coordination (SrO₉) peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé déformé (**Figure 4**), où la position capée est occupée par O₇ du groupement nitrate, qui est séparé de Sr par 2,6881 Å.

Premièrement, La déviation standard de planéité de la face [O₁^I, O₆, O₄^{III}, O_{1w}] capée par O₇ est de 0,3362 Å contre 0,1031 Å pour la deuxième face [O₁, O₂, O₄^{II}, O₃^{II}] (avec les codes de symétrie suivant : (I) 1/2-x, 1/2-y, 1-z ; (II) -x, 1-y, 1-z ; (III) -1/2+x, -1/2+y, z.). La déformation de deux carrés est également perceptible à partir des angles autour des atomes d'oxygène.

En particulier, la comparaison entre les deux d'angles de torsion confirme une torsion plus marquée pour la première face carrée coiffée de O₇ de [$\pm 22,776(55)^\circ$] et de [$\pm 10,647(85)^\circ$] pour l'autre plan. De plus, les distances entre l'atome central Sr et le centre de chaque face carrée est de 0,7882 Å avec le premier plan contre 1,8274 Å pour le deuxième plan. L'angle dièdre entre les deux plans est égal à 5,719(53)°.

Néanmoins, une telle distorsion de l'antiprisme peut être liée aux contraintes induites à la fois par la position de coiffage et les deux arêtes pyramidales O₇ – O₆ et O₇ – O_{1w} opposées [2,1590(25) Å et 3,4604(28) Å, respectivement]. La moyenne des distances entre l'atome central Sr et les neuf atomes d'oxygène est de 2,628 Å, en bon accord avec la valeur calculée avec le programme de VALENCE [1] pour le cation Sr²⁺ neuf fois coordonné, c'est-à-dire 2,672 Å. La valence de liaisons vaut respectivement 0,340, 0,214, 0,218, 0,259 et 0,336 unités de valence (u.v.) pour Sr – O₁, Sr – O₁^I, Sr – O₂, Sr – O₃^{II} et Sr – O₄^{III}, respectivement. La valence des liaisons Sr – O₄^{II}, Sr – O₆, Sr – O₇ et Sr – O_{1w} sont respectivement égales à 0,192, 0,234, 0,212 et 0,289 (u.v.). La somme des valences de liaison autour de l'atome de strontium soit 2,2 (u.v.), doit être comparée à l'état d'oxydation +2 de Sr.

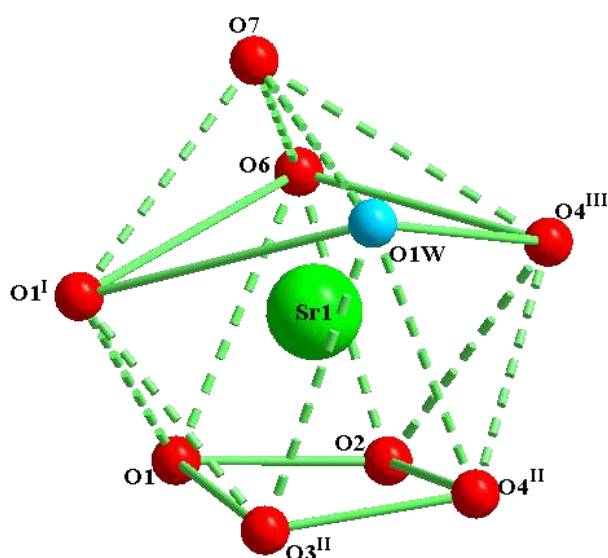


Figure 4: Le polyèdre de coordination (SrO9), antiprisme d'Archimède monocapé déformé.

e) **Les projections :**

En général les polymères de coordination sont limités uniquement à une ou deux dimensions [2], cette structure est un polymère de coordination unidimensionnel, cependant structurellement il s'agit d'un solide 3 D (**Figure 5**). Les couches sont empilées dans une structure tridimensionnelle et liées à une faible interaction $\pi - \pi$ stacking entre les cycles d'imidazolium des couches voisines Cg(1)-Cg(1) avec une distance de 4,146(18) Å et 3,968(18) Å (**Figure 6**).

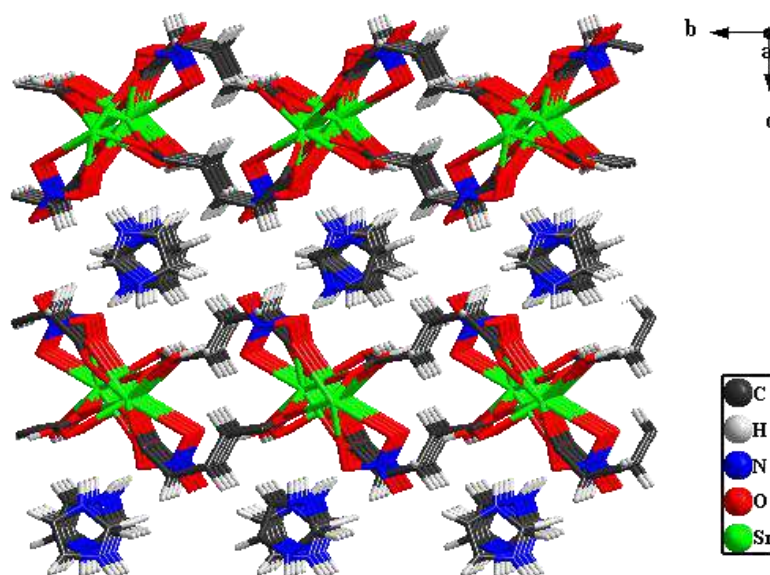


Figure 5: Une petite partie du solide tridimensionnel du composé (1).

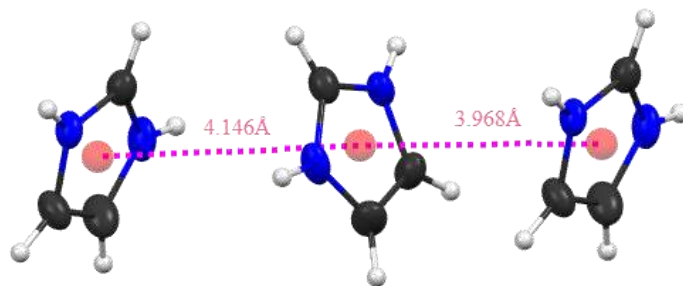


Figure 6: L'interaction π - π stacking entre l'imidazolium des couches voisines dans le composé (1).

La projection de la structure suivant le plan (bc), montre l'unidimensionalité de ce polymère où la chaîne polymérique se développe suivant l'axe b , et sont connectées par le ligand glutarate via le mode de coordination bidenté formant donc des dimères $[\text{Sr}_2(\text{glu})_2]$ (suivant le code de symétrie : (I) $-x, 1-y, 1-z$) avec une distance Sr... Sr de 9,0606 (3) Å. (**Figure 7,8**).

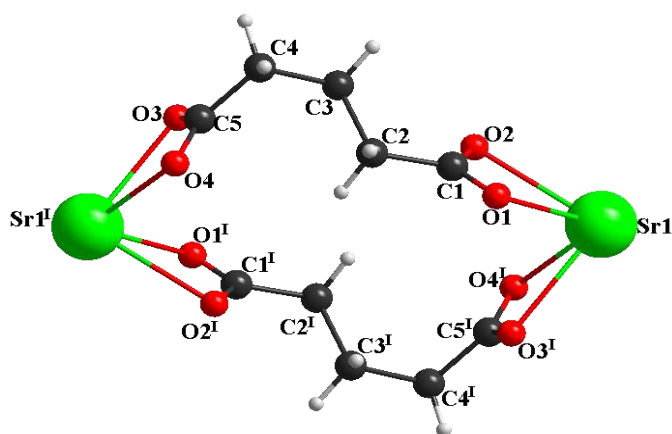


Figure 7: Le dimère $[\text{Sr}_2(\text{glu})_2]$.

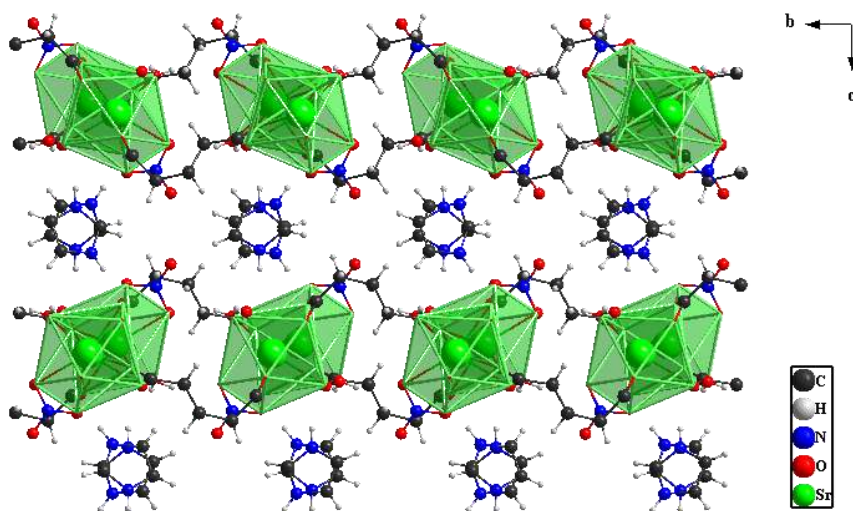


Figure 8: La projection de la structure sur le plan (bc).

La projection de la structure sur le plan (ac) montre la présence des couches bidimensionnelles, qui sont les sous couches cationiques de l'imidazolium et les sous couches anionique (**Figure 9**).

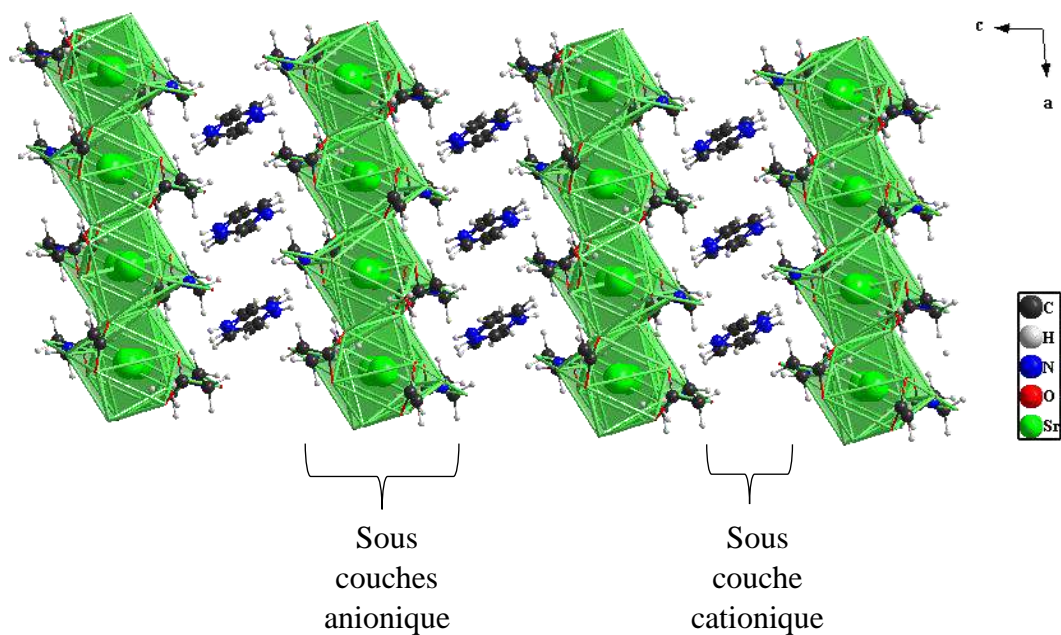


Figure 9: La projection de la structure sur le plan (ac).

La projection de la structure sur le plan (ab) donne la présence des sous couches organiques qui se situent alternativement dans l'empilement, par contre les sous couches hydratées mixtes sont continues (**Figure 10**).

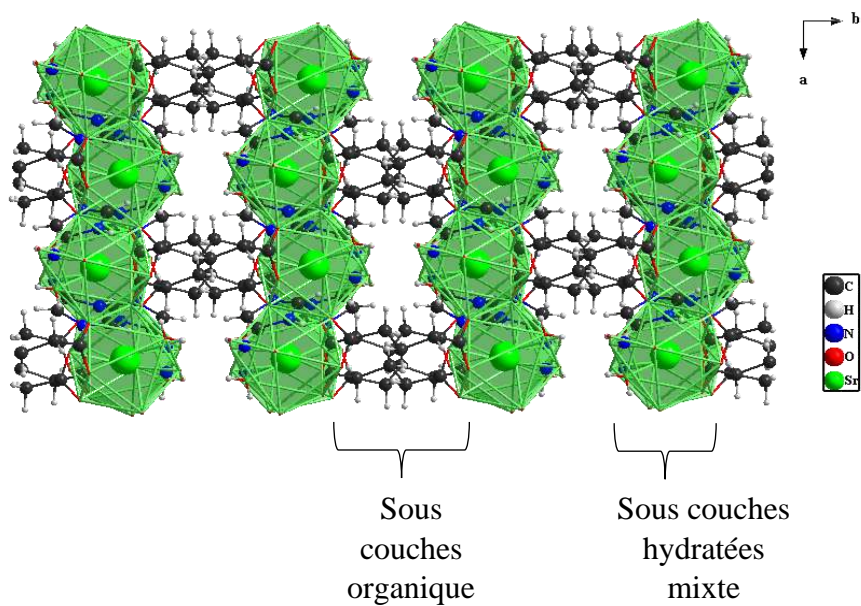


Figure 10: La projection de la structure sur le plan (ab).

2.2.3 Les liaisons hydrogène :

À l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi que par une variété de forces intermoléculaires, dont les premières sont les liaisons hydrogène [3]. Dans ce polymère, il existe deux catégories de liaisons hydrogène intermoléculaire : modérées et faibles [4] de type: O-H...O, C-H...O, N-H...O. (**Tableau 2**).

Tableau 2: La liste des liaisons hydrogène existant dans ce polymère.

D-H...A	Longueur de liaison (Å)			Angle (°)	Type
	D-H	H...A	D...A		
O1W-H1W...O7 ^v	0,75(4)	2,06(4)	2,774(2)	159(4)	Modérer
O1W-H2W...O2 ^{vi}	0,83(7)	2,07(7)	2,808(2)	149(7)	Modérer
N2-H2...O2 ⁱⁱ	0,86	1,99	2,816(3)	162	Modérer
N3-H4...O3 ⁱⁱⁱ	0,86	1,87	2,699(3)	162	Modérer
C8-H9...O5 ^{iv}	0,93	2,32	3,212(4)	162	Faible
C6-H10...O6 ⁱⁱ	0,93	2,52	3,068(3)	118	Faible
N2-H2...O6 ⁱⁱ	0,86	2,65	3,115(3)	115	Faible
C7-H7...O1W ⁱ	0,93	2,59	3,418(3)	148	Faible

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

Dans ce complexe il y a une seule molécule d'eau OW1 et cette dernière agit comme un atome donneur de deux liaisons hydrogène intermoléculaire de type O-H...O avec les atomes O2 de ligand glutarate et O7 du nitrate (**Figure 11**). D'autre part le même atome d'oxygène joue un rôle d'accepteur dans une liaison intermoléculaire de type C-H...O avec l'imidazolium qui a de plus deux autres liaisons intermoléculaires de type C-H ... O (**Figure 12**) et trois de type N-H ... O (**Figure 13**).

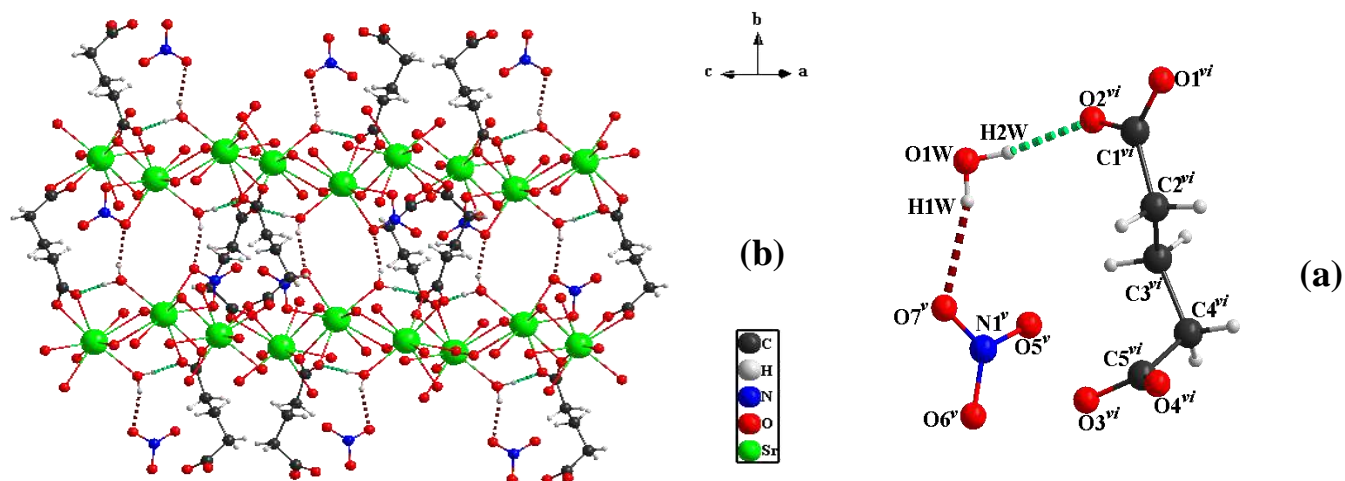


Figure 11: (a) Les deux liaisons hydrogène de type O-H...O, (b) leur emplacement dans l'empilement.

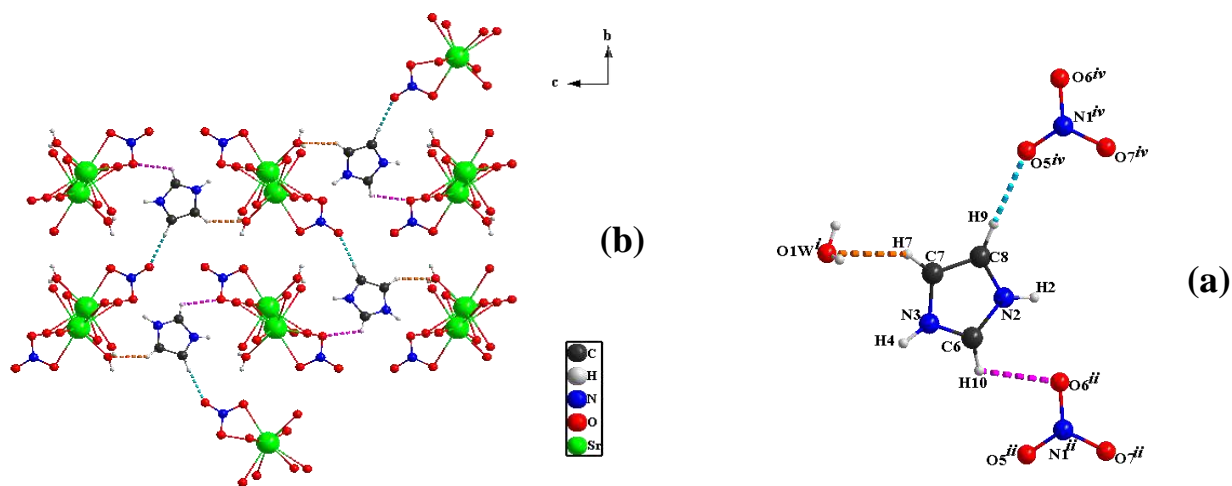


Figure 12: (a) Les trois liaisons hydrogène de type C-H...O, (b) leur emplacement dans l'empilement.

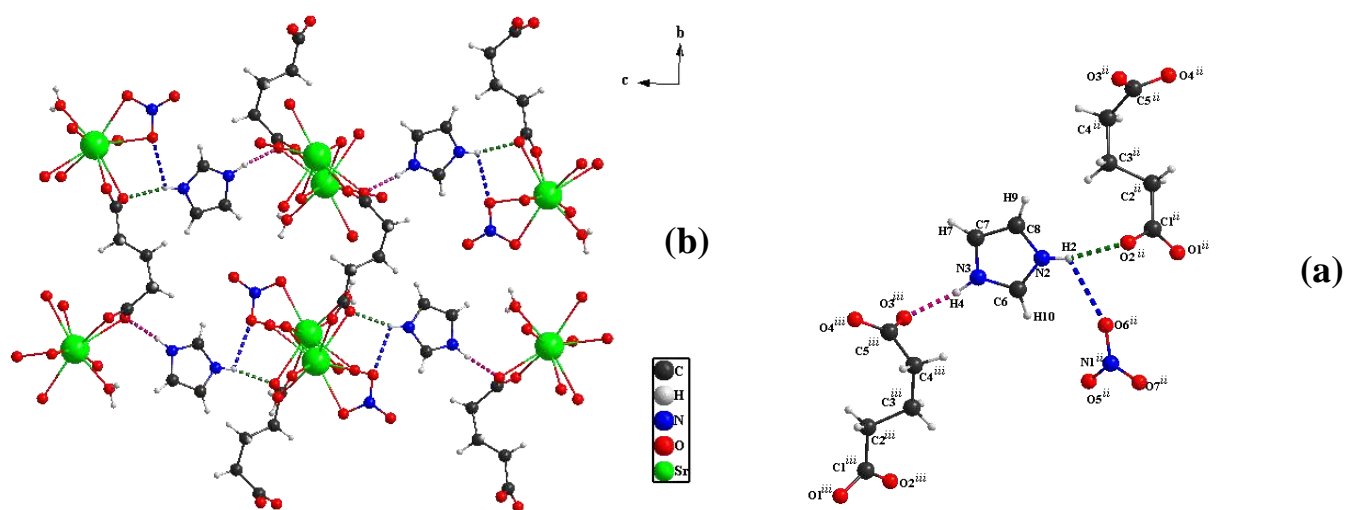


Figure 13: (a) Les trois liaisons hydrogène de type N-H...O, (b) leur emplacement dans l'empilement.

a) Les graphes de modèle des liaisons hydrogène :

Pour bien comprendre l'arrangement des différentes entités de cette structure cristalline via des liaisons hydrogène, la théorie des graphes [5] a été utilisée. Les modèles de graphes de liaisons hydrogène existant dans cette structure ont été réalisés par le programme Diamond version 3.2k [6]. Il y a deux modèles de motif (R et D) dans la structure comme suit : les deux liaisons O1W-H1W...O7^v et O1W-H2W...O2^{vi} présentent le même graphe unitaire $R^2_2(8)$ où la première liaison se développe suivant l'axe \vec{b} et la deuxième suivant l'axe \vec{a} (**Figure 14**). Le reste des liaisons hydrogène présente un graphe unitaire de type $D^1_1(3)$.

(Pour la clarté des figures quelques atomes ont été supprimés. Il y a quelques liaisons qui font plusieurs graphes unitaires mais uniquement un seul graphe pour chaque liaison a été présenté).

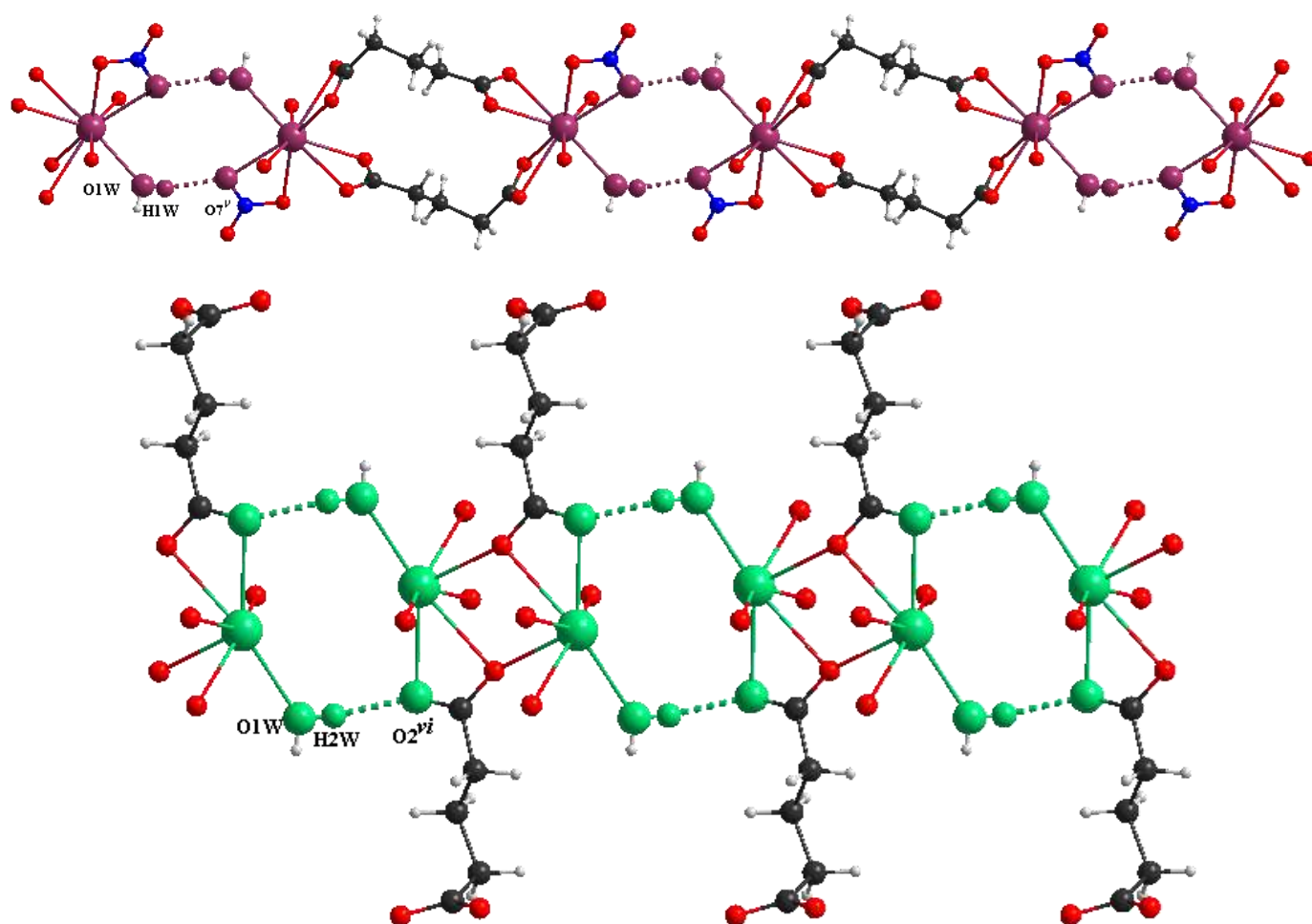


Figure 14: Modèles de motifs R du graphe unitaire des deux liaisons hydrogène de type O-H...O dans la structure [$R^2_2(8)$, $R^2_2(8)$].

b) Graphes binaires :

Les six dernières liaisons hydrogène qui forme des chaines finis dans le graphe unitaire, font des graphes binaires entre eux pour former des cycles et des chaines infinies :

1) Liaison hydrogène de type N-H...O :

N2-H2...O2ⁱⁱ avec N3-H4...O3ⁱⁱⁱ (a).

N2-H2...O6ⁱⁱ avec N3-H4...O3ⁱⁱⁱ (b).

La combinaison de ces liaisons hydrogène font une chaîne infinie $N_2 = C_2^2(8)$ (Figure 15).

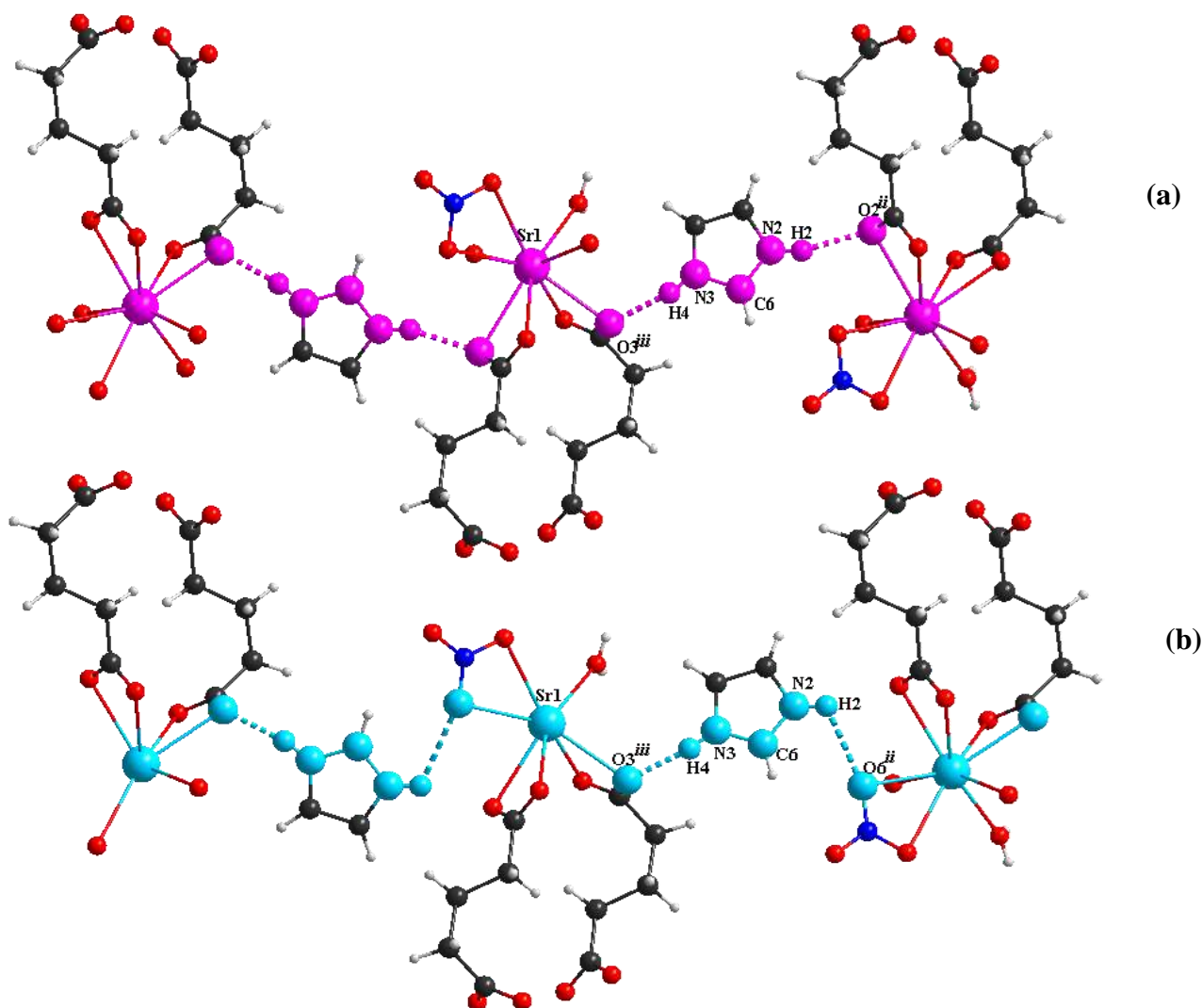


Figure 15: Modèles de motifs $C_2^2(8)$ du graphe binaire des liaisons hydrogène de type N-H...O dans la Structure suivant l'axe c .

$N2-H2...O2^{ii}$ avec $N2-H2...O6^{ii}$, ces liaisons font un cycle $N_2= R^2_1(5)$ (**Figure 16**).

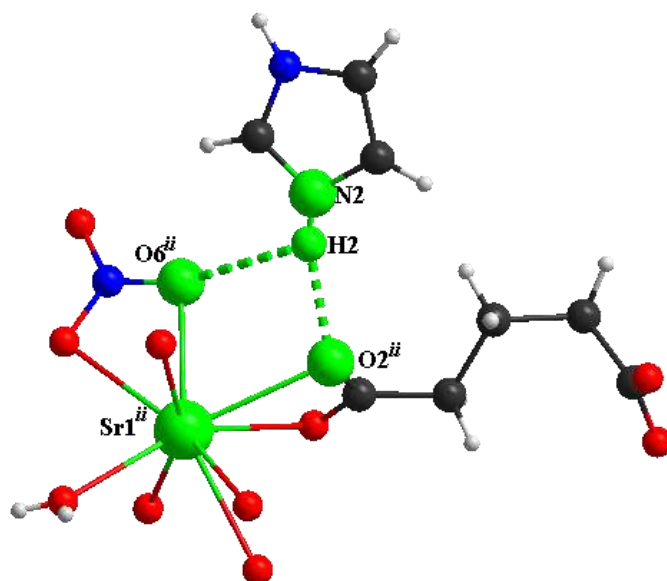


Figure 16: Modèles de motifs $R^2_1(5)$ du graphe binaire des liaisons hydrogène de type N-H...O dans la Structure suivant l'axe c .

2) Liaison hydrogène de type C-H...O :

Les graphes binaires de toutes les liaisons hydrogène de type C-H...O font des chaînes infinies entre elles comme suit :

$C8-H9...O5^{iv}$ avec $C6-H10...O6^{ii}$ $N_2= C^2_2(8)$ (**Figure 17**).

$C7-H7...O1W^i$ avec $C6-H10...O6^{ii}$ $N_2= C^2_2(8)$ (**Figure 18**).

$C8-H9...O5^{iv}$ avec $C7-H7...O1W^i$ $N_2= C^2_2(9)$ (**Figure 19**).

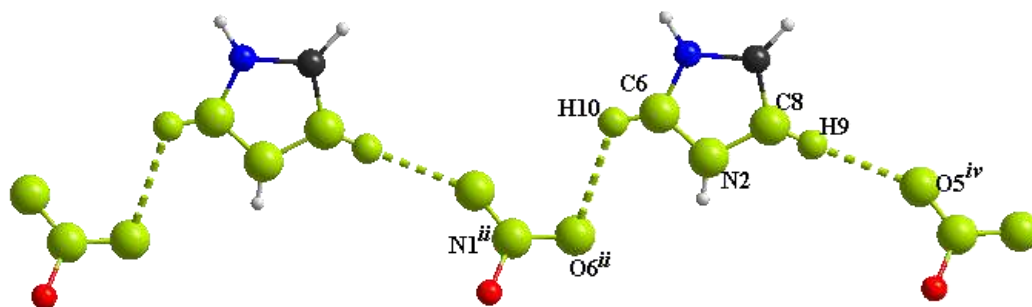


Figure 17: Modèles de motifs $C^2_2(8)$ du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O dans la Structure suivant l'axe b .

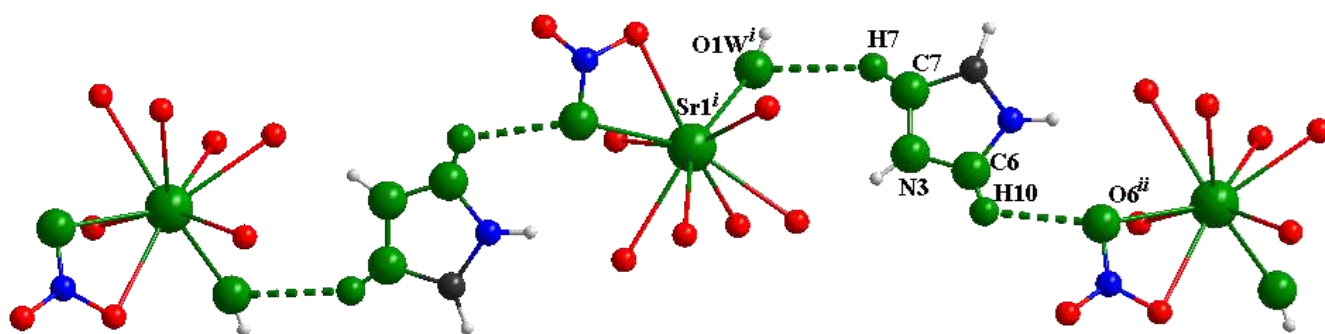


Figure 18: Modèles de motifs C^2_2 (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O dans la Structure suivant l'axe \vec{c} .

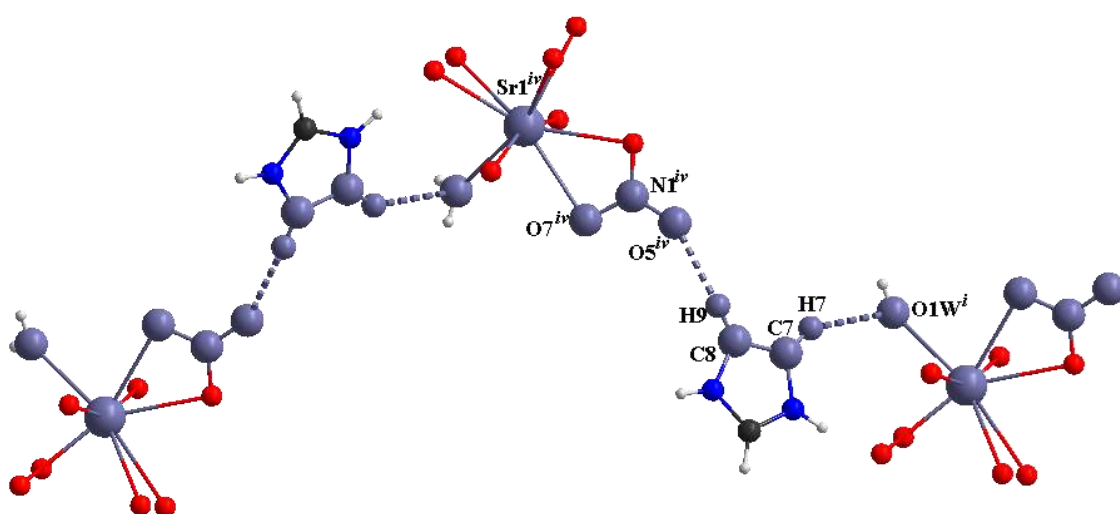


Figure 19: Modèles de motifs C^2_2 (9) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O dans la Structure suivant l'axe c .

c) Graphes binaires mixtes (C-H...O et N-H...O) :

Les deux types de liaison hydrogène font des graphes binaires sous forme de cycles Regroupés dans la (Figure 20).

C6-H10...O6ⁱⁱ avec N2-H2...O6ⁱⁱ : $N_2 = R^1_2(5)$ (a).

C6-H10...O6ⁱⁱ avec N2-H2...O2ⁱⁱ : $N_2 = R^2_2(7)$ (b).

C7-H7...O1Wⁱ avec N3-H4...O3ⁱⁱⁱ : $N_2 = R^2_2(7)$ (c).

C6-H10...O6ⁱⁱ avec N3-H4...O3ⁱⁱⁱ : $N_2 = R^4_4(18)$ (d).

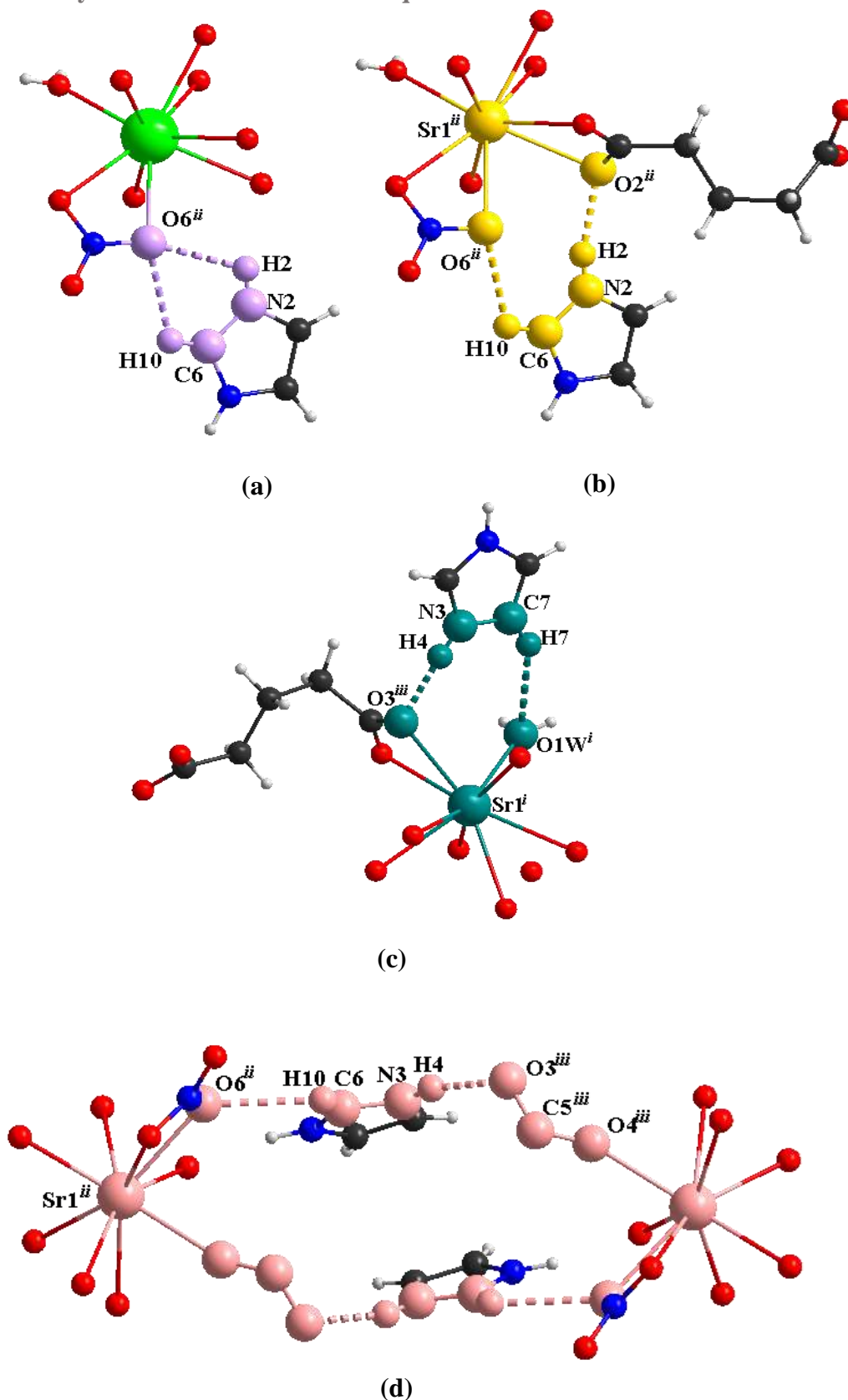


Figure 20: Modèles de motifs R du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe \vec{b} .

Chapitre III : Polymères de coordination ionique à base de strontium

Les deux types de liaison hydrogène C-H...O et N-H...O qui font des graphes binaires sous forme des chaînes infinies comme suit :

C8-H9...O5^{iv} avec N2-H2...O6ⁱⁱ N₂ = C²₂(7). (**Figure 21**)

C8-H9...O5^{iv} avec N2-H2...O2ⁱⁱ N₂ = C²₂(9). (**Figure 22**)

C7-H7...O1Wⁱ avec N2-H2...O2ⁱⁱ N₂ = C²₂(8) (a). (**Figure 23**)

C7-H7...O1Wⁱ avec N2-H2...O6ⁱⁱ N₂ = C²₂(8) (b). (**Figure 23**)

C8-H9...O5^{iv} avec N3-H4...O3ⁱⁱⁱ N₂ = C²₂(10). (**Figure 24**)

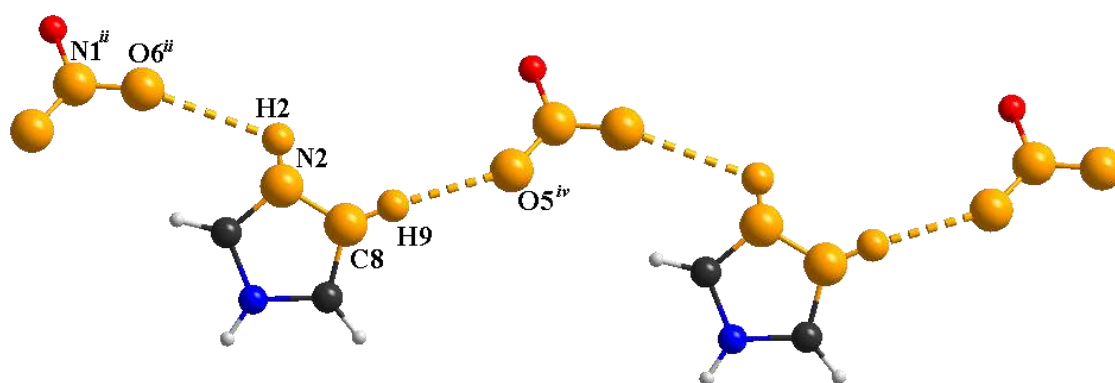


Figure 21: Modèles de motifs C²₂ (7) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe b.

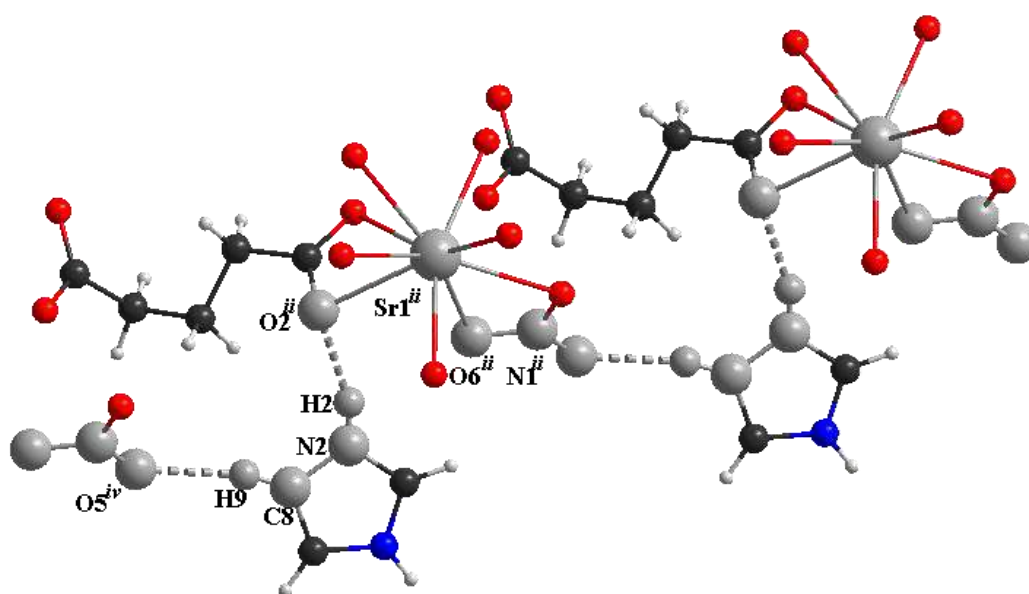


Figure 22: Modèles de motifs C²₂ (9) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe b.

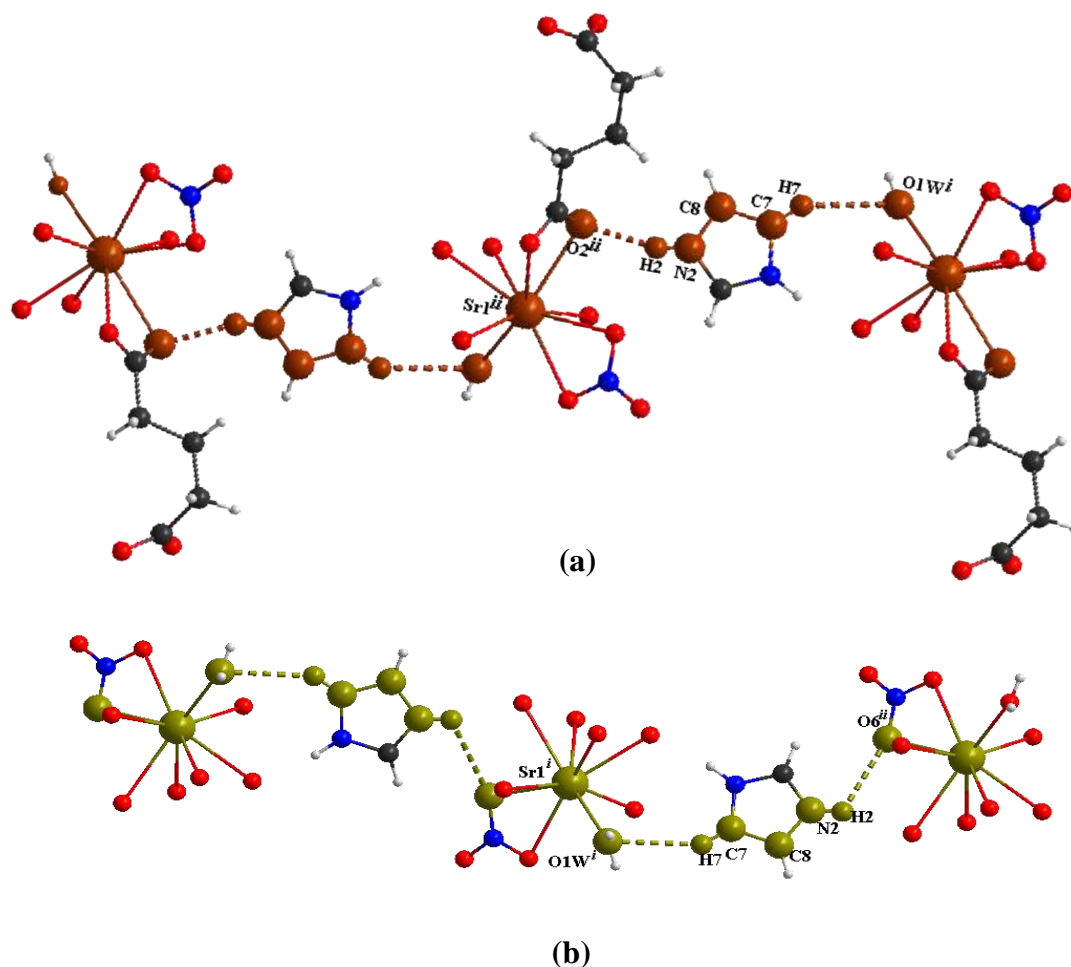


Figure 23: Modèles de motifs C_2^2 (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe \vec{c} .

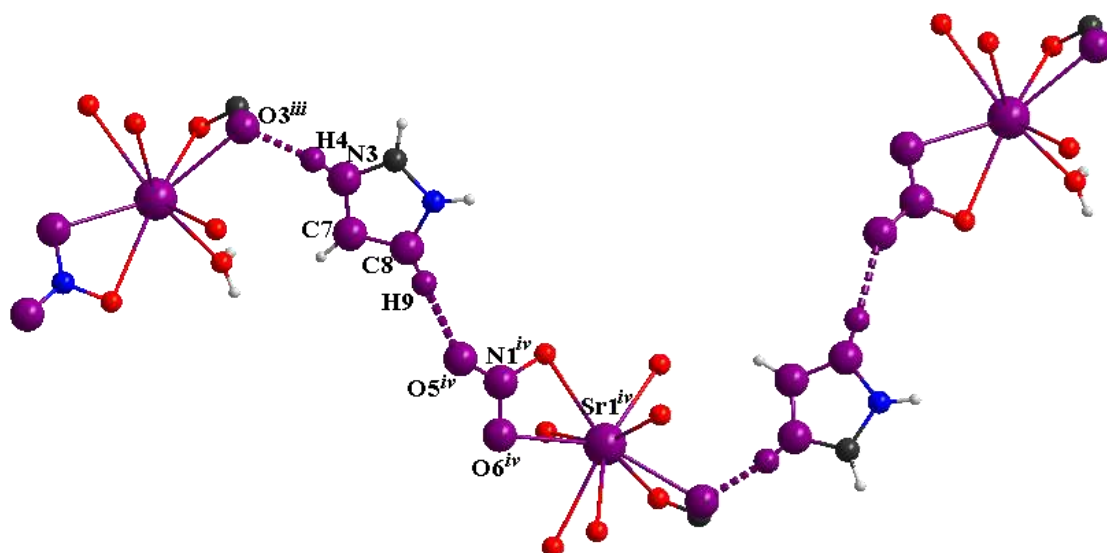


Figure 24: Modèles de motifs C_2^2 (10) du graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O avec N-H...O dans la Structure suivant l'axe \vec{c} .

2.3 Analyse de la surface de Hirshfeld :

Le calcul de la surface de Hirshfeld moléculaire sur ce composé a été effectué par le programme CrystalExplorer [7,8], qui représente une méthode utile pour explorer les interactions intermoléculaires dans ce composé. Les surfaces codent des informations sur toutes les interactions intermoléculaires et offrent un moyen simple d'obtenir des informations sur l'empilement cristallin.

La surface d_{norm} Hirshfeld avec une résolution (high standard) tracée sur le composé (1) étudié est présentée sur la (Figure 25). Cette figure présente des taches rouges larges et profondes sont dues aux interactions de contact étroit, et elles sont principalement responsables aux contacts importants de liaison hydrogène, tels que les interactions O-H...O et N-H...O. Les petites taches circulaires (rouge clair) visibles sur la surface indiquent les interactions moins faibles que les premiers C-H...O. Les autres points visibles avec une couleur blanche sont dus aux faibles contacts qui peuvent être les interactions de van der waals, et les zones bleues montrent les atomes voisins qui sont trop éloignés pour interagir de manière significative les uns avec les autres.

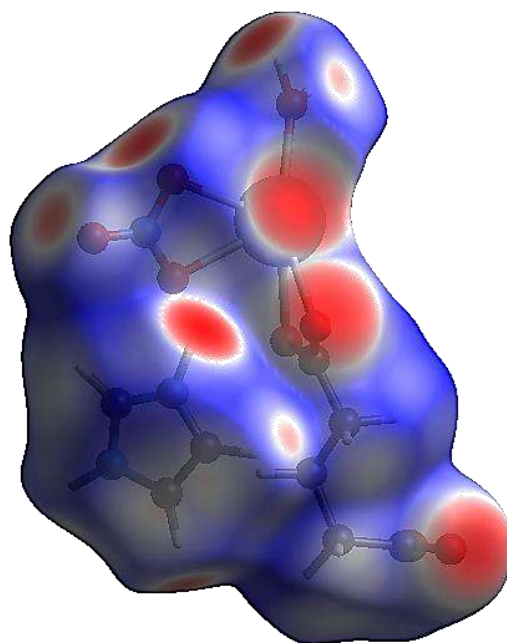


Figure 25: La Surface de Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (1).

Les (Figures 26, 27) illustrent des graphiques d'empreintes digitales 2D et des contributions en pourcentage de divers contacts intermoléculaires pour le composé (1). Les graphiques d'empreintes digitales peuvent être décomposés pour mettre en évidence des contacts étroits de paires d'atomes particulières. La décomposition permet de séparer les contributions de différents types d'interaction, qui se chevauchent dans l'empreinte digitale complète (Figure 28).

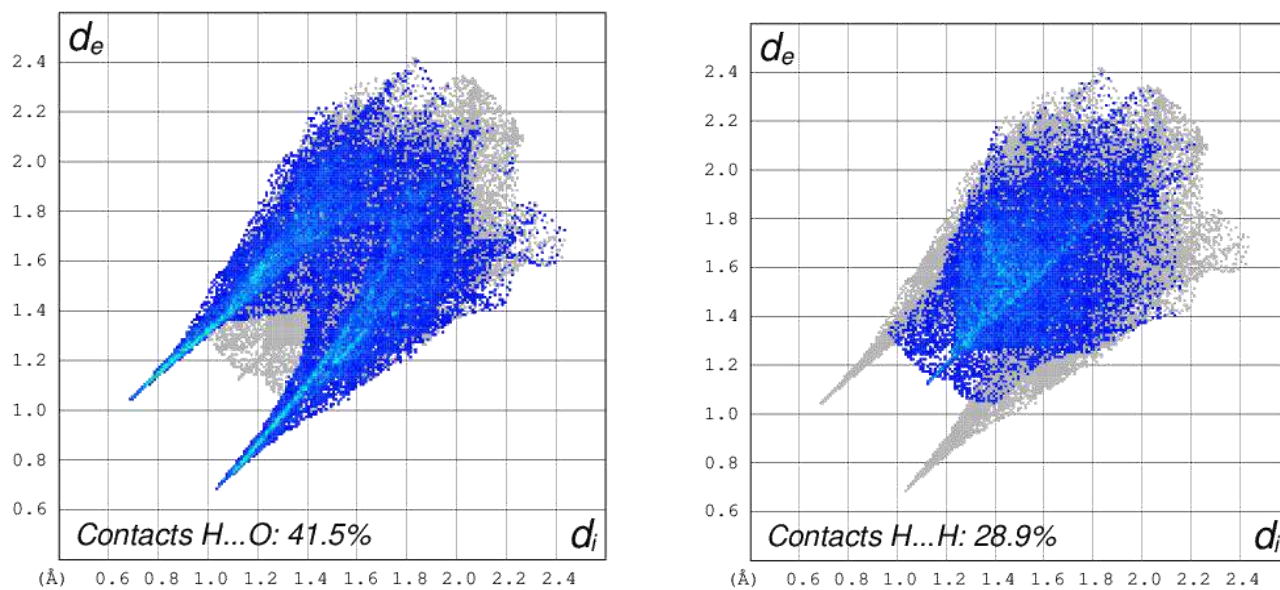


Figure 26: Les tracés d'empreintes digitales 2D des interactions (O...H et H...H) les plus significatifs dans le composé (1).

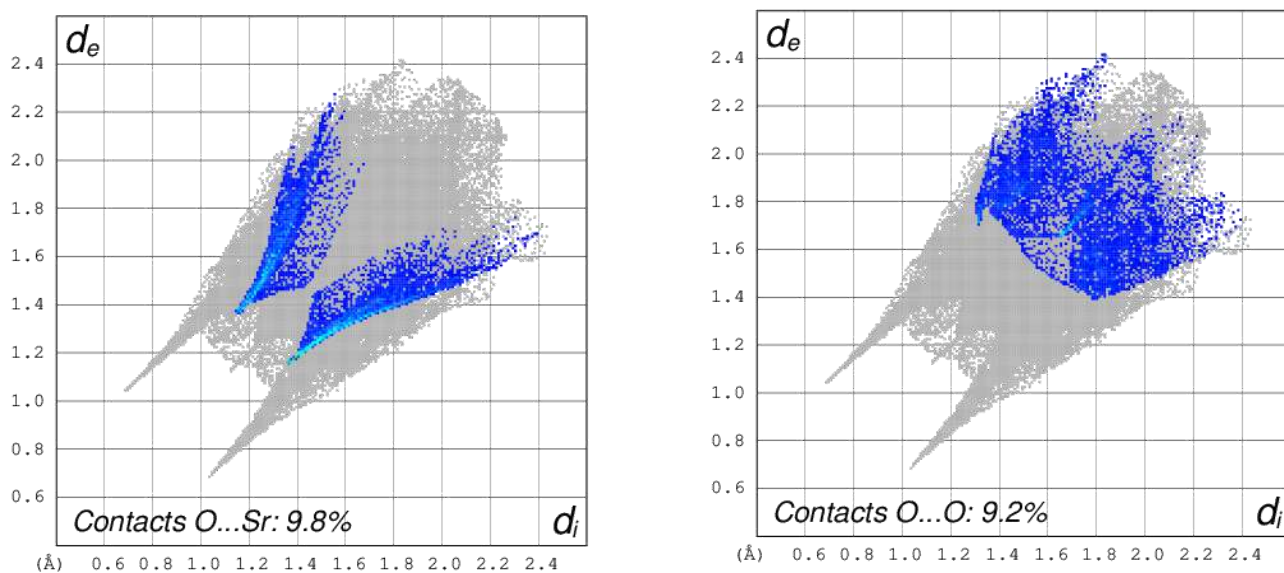


Figure 27: Les tracés d'empreintes digitales 2D des différentes interactions dans ce composé.

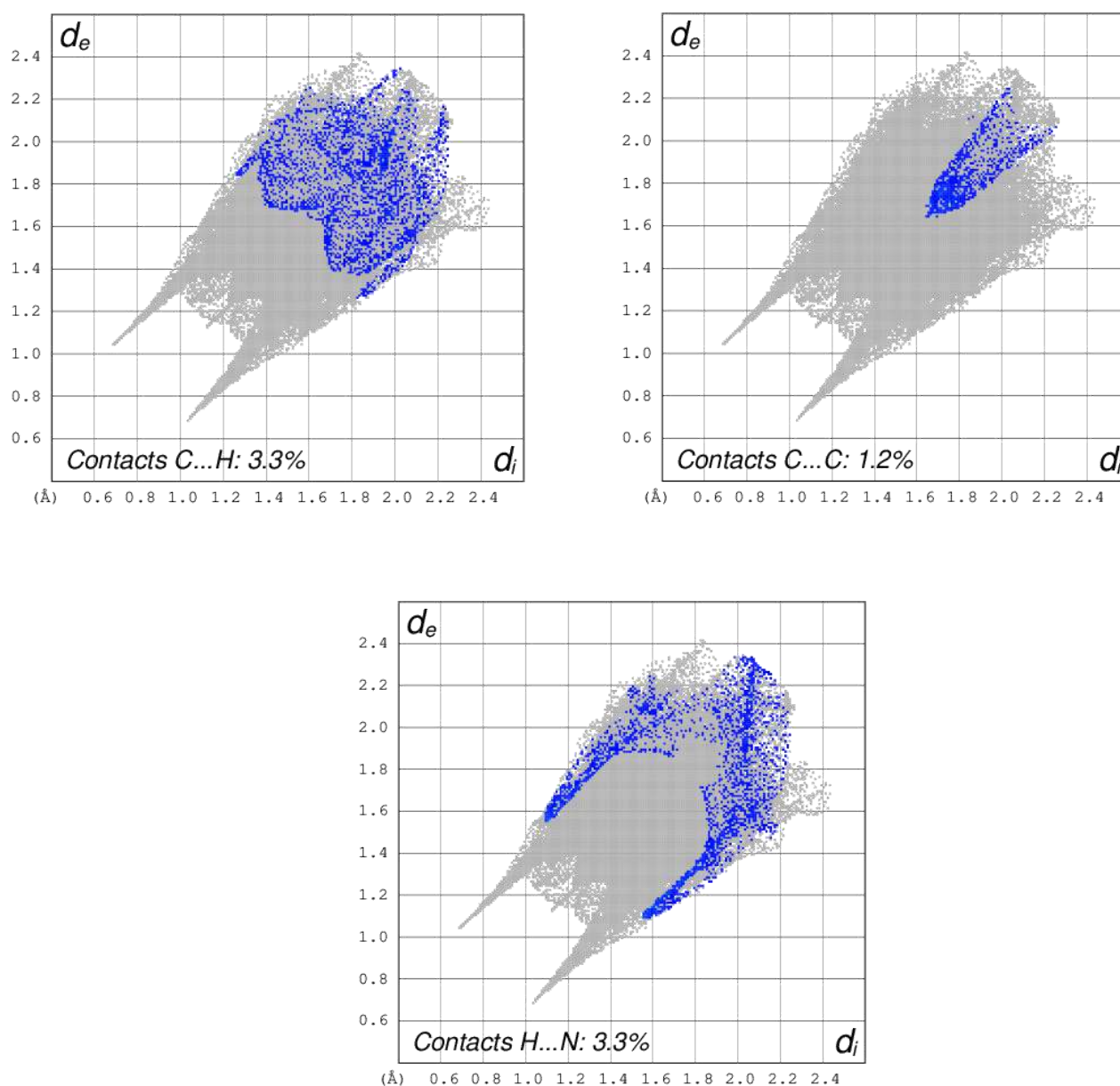


Figure 27: Les tracés d'empreintes digitales 2D des différentes interactions dans ce composé.

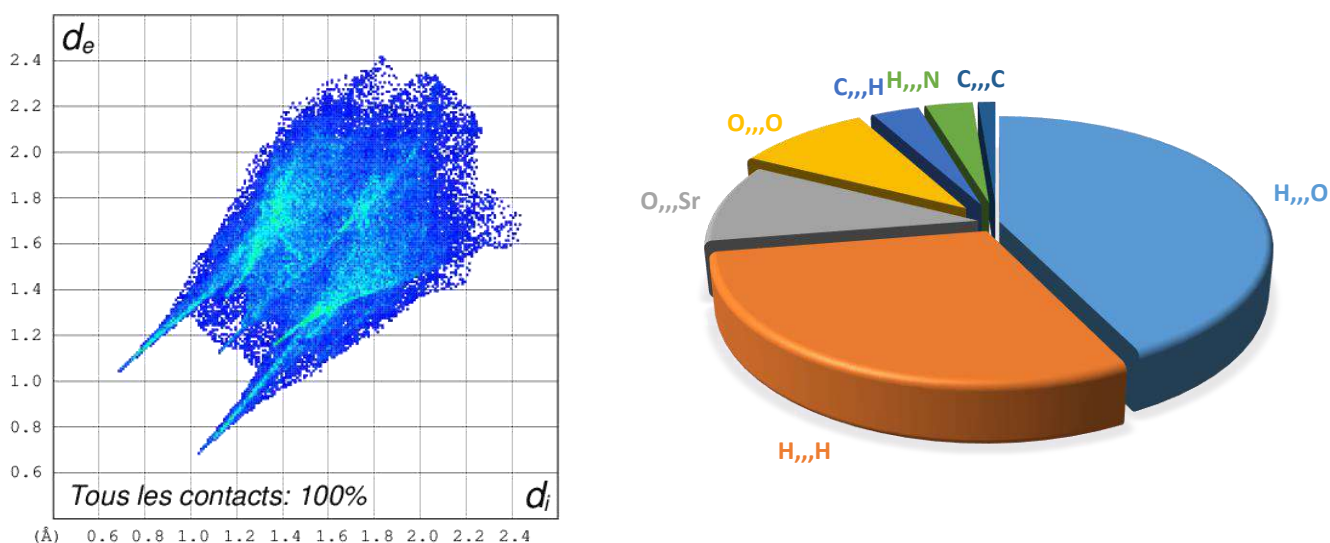


Figure 28: L'empreinte digitale 2D complète du composé (1) et son graphique cyclique.

La (Figure 26) montre les proportions les plus significatives des contacts sont observées pour l'interaction réciproque O-H et H-H (41,5% et 28,9%) respectivement, qui sont présentes dans presque tous les points dispersés du tracé global d'empreintes digitales (Figure 28). La proportion d'interactions O-O, reflétées sous forme de points dans la région supérieure de l'empreinte digitale avec 9,2%, on observe également à gauche de l'empreinte digitale ($d_e > d_i$, O-Sr) et à droite ($d_e < d_i$, Sr-O) donc le contact réciproque est d'environ 9,8%, les interactions π - π significatives sont également observées dans une valeur très faible, avec les interactions proches C-C dans 1,2%, alors qu'il y a un contact CH et NH avec la même valeur de 3,3%, et d'autres contacts négligeables moins de 1%.

À partir du shape index, on constate la présence du triangle rouge et bleu adjacent, dû à la présence de l'interaction π - π stacking dans les cycles d'imidazolium, comme on l'a décrit avant dans l'interaction Cg(1)-Cg(1) avec une distance de 4,1500(18) Å et 3,9628(18) Å (Figure 29).

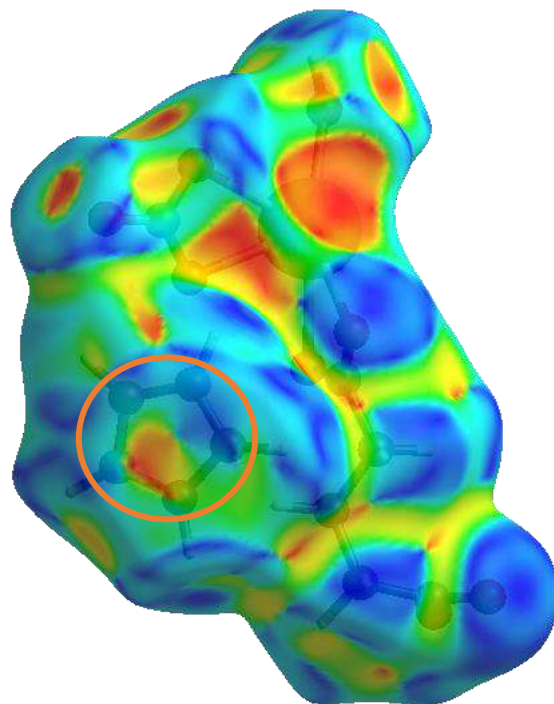


Figure 29: Le mode shape index de la surface de hirshfeld du composé (1).

2.4 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

Les données de diffraction des rayons X sur poudre, issue du broyage des cristaux du composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (pour confirmer la maille, le système cristallin et bien sûr pour comparer le diagramme expérimental à celle du théorique obtenu par le logiciel mercury, de sorte que le composé est monophasé) ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du Diffractomètre Bruker D8 Advanced. L'enregistrement des données s'effectue sur le domaine angulaire 5° - 50° avec un pas de $0,01^\circ$ (2θ) et un temps de comptage de 20s par pas (**Figure 30**).

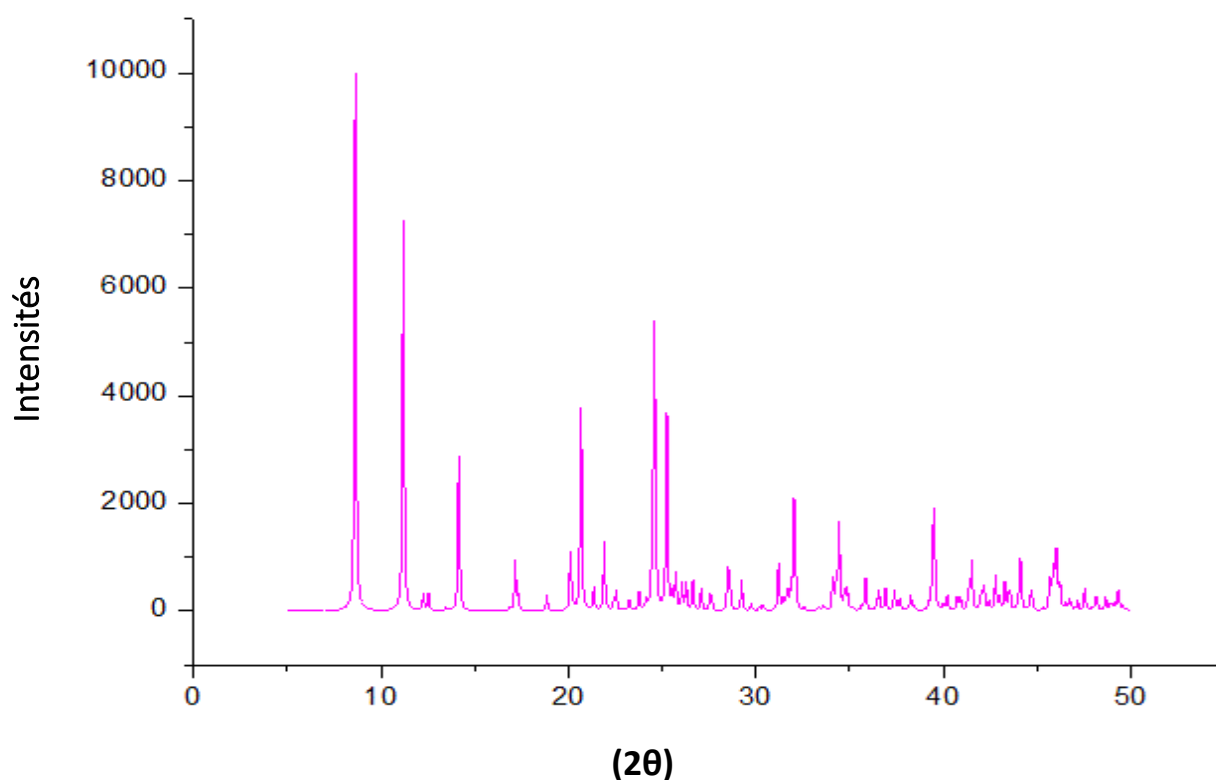


Figure 30: Diagramme de poudre expérimentale du composé (1).

L'indexation du diagramme de poudre de ce composé réalisée à l'aide du programme DICVOL04 [9] a conduit à une solution monoclinique de paramètres : $a = 8,167 (3) \text{ \AA}$, $b = 15,790 (3) \text{ \AA}$, $c = 20,619 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 97,13^\circ (2)$ et $V = 2638,92 \text{ \AA}^3$, avec les figures de mérites $M20 = 56,6$ et $F20 = 136 (0,0016 ; 90)$. Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [10]. Les paramètres obtenus après affinement et les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace, sont présentés dans le **(Tableau 3)**. Cette maille est en accord avec celle trouvée par la diffraction des rayons X sur monocristal.

L'extinction systématique des réflexions hkl avec $h+k = 2n+1$ et $h0l$ avec $l = 2n+1$ est compatible avec le groupe d'espace : $C2/c$.

Tableau 3: Les données cristallographique de la poudre du composé (1)

Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>
Paramètres de maille	$a = 8,1676 (1) \text{ \AA}$ $b = 15,7906 (4) \text{ \AA}$ $c = 20,6198 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 97,135 (2)^\circ$
Volume	$2638,76 (8) \text{ \AA}^3$
M (20)	122,1
F (20)	293 (0,0017 ; 41)

L'échantillon était donc homogène et monophasé avec les résultats obtenus du diagramme de poudre expérimental et par la superposé de ce dernier avec celle du diagramme théorique trouvée à partir du programme mercury (**Figure 31**).

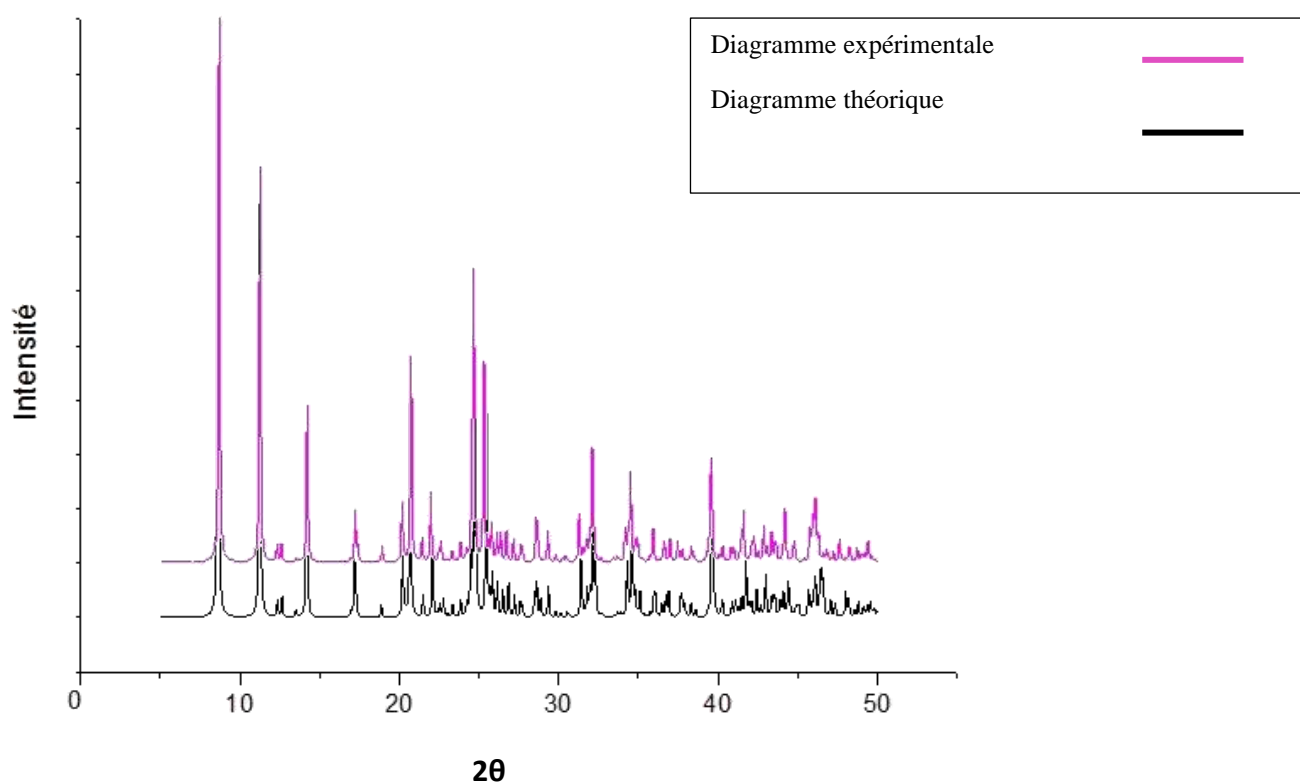


Figure 31: Diagramme de poudre expérimentale et théorique du composé (1).

2.5 Caractérisations par spectroscopie infrarouge :

L'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques de ce composé synthétisé (**Figure 32**).

Les pics autour de 3400 cm^{-1} peuvent être associés aux modes de vibration d'étirement O – H des molécules d'eau [11], les vibrations d'étirement de la liaison N - H dans tous les composés hétérocycliques, s'observent dans la région $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. La bande FTIR avec ce composé est apparue à 3151 cm^{-1} . Les vibrations C-N apparaissent à 1033 cm^{-1} , les bandes comprises entre 1400 et 1650 cm^{-1} dans les dérivés du benzène sont dues à des vibrations d'étirement C-C. Par conséquent, la vibration d'étirement C-C (imidazolium) est observée à 1550 cm^{-1} et les vibrations d'étirement C-H sont dans la région $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ qui est la région caractéristique pour l'identification facile des vibrations d'étirement C-H. Mais les vibrations C-H aromatique dans la structure a été trouvée à 2866 cm^{-1} , les deux bandes 1400 cm^{-1} et 1333 cm^{-1} sont attribuées à l'acide C-O carboxylique. La bande vibrationnel C-C de l'acide glutarique est observée à 833 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} . Toutes les bandes observées sont à l'environ à celle donnée dans la littérature [12, 13], en remarquant l'absence de la liaison C=O et O-H d'acide carboxylique donc en supposant la formation du complexe.

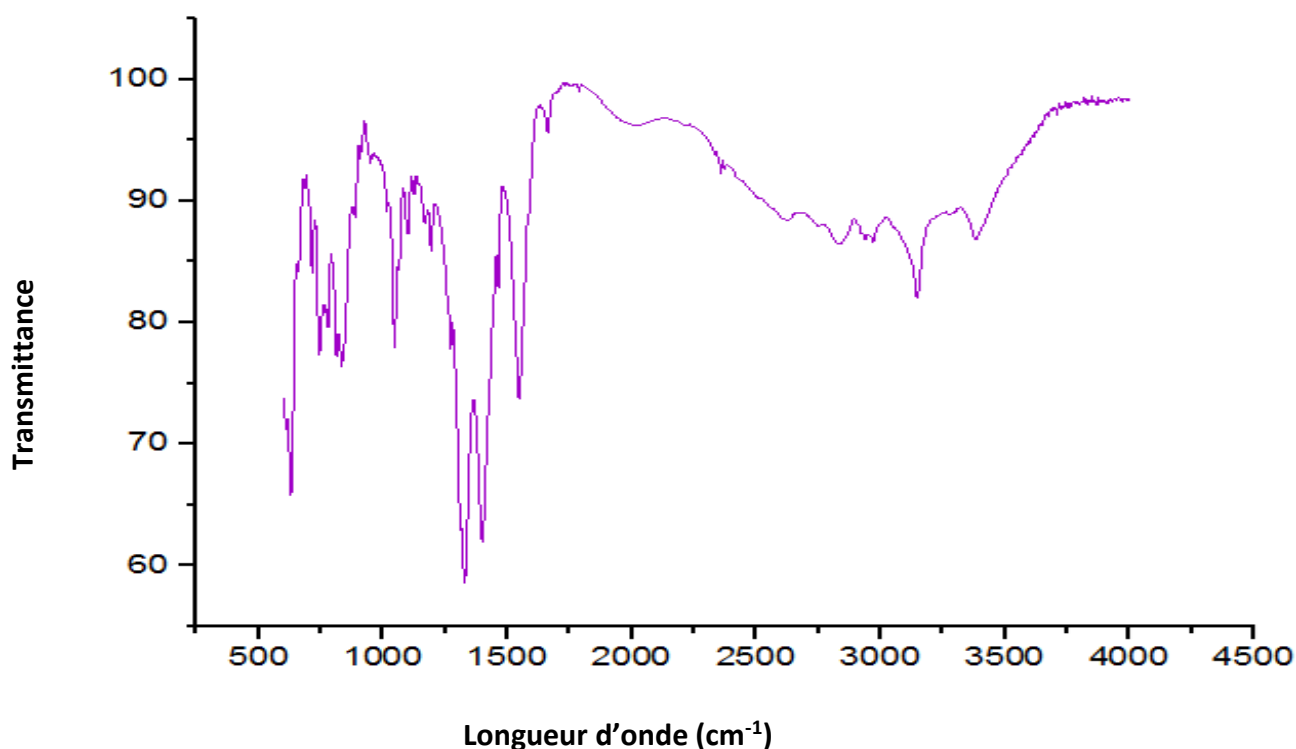


Figure 32: Spectre IR du Composé (1).

2.6 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La courbe TG obtenue lors de la décomposition de $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ réalisée sous air entre la température ambiante et 800°C avec un débit de chauffage de 10 k/min représentée sur la (Figure 33).

Une perte de masse de $10,34\%$ (perte de masse théorique : $10,53\%$) observée à 217°C est en accord avec le départ de la molécule d'eau avec un tiers du nitrate et conduit à la formation de la phase anhydre.

La perte de masse observée à partir de 217°C jusqu'à 531°C , c'est-à-dire environ $10,26\%$ correspond à la perte des deux autres tiers du nitrate où la perte de masse théorique est de $11,29\%$.

La dernière étape marquée par un point d'inflexion de 531°C à 670°C conduit à la perte d'imidazolium et donne lieu à la formation du carbonate de strontium SrCO_3 avec une perte totale de cette région de $32,48\%$ avec une valeur calculée de $37,91\%$.

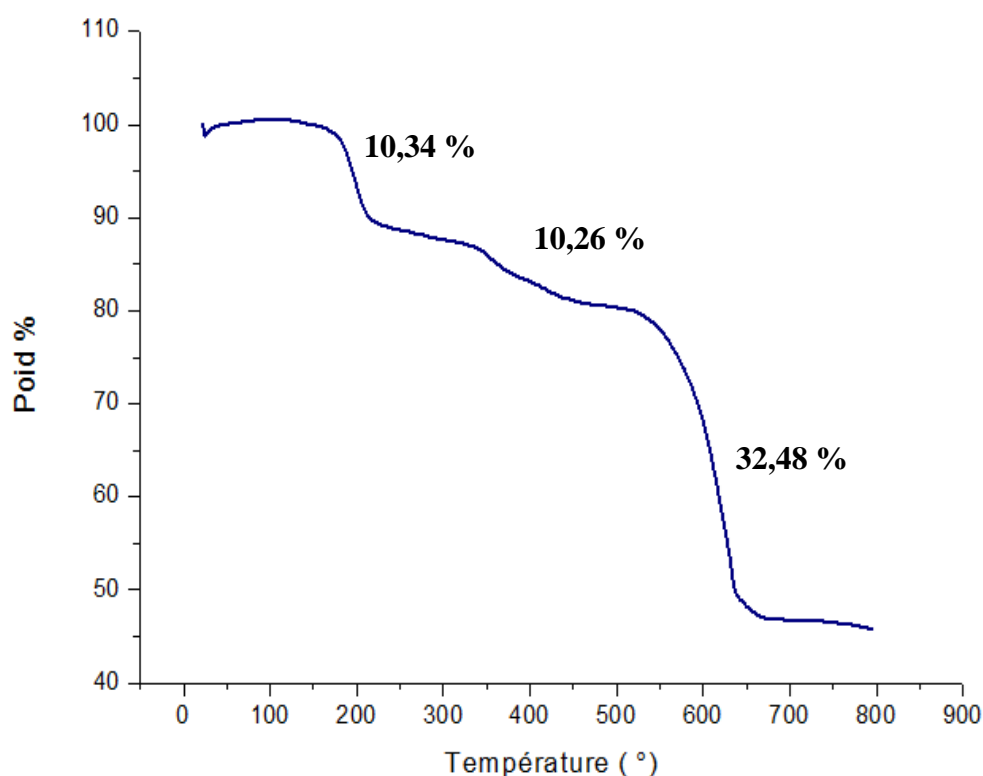


Figure 33: Analyse thermogravimétrique (ATG) issue de la décomposition thermique de composé (1).

3 LE COMPLEXE : $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2)

3.1 Préparation :

Ce composé a été obtenu par voie hydrothermale à partir d'un mélange : de chlorure de strontium (266,62 mg, 1 mmol), d'acide glutarique (132,1 mg, 1 mmol), d'imidazole (68,08 mg 1 mmol) et 10ml d'eau distillée, qui a été homogénéisé pendant quelques minutes à température ambiante et porté à 160 °C pendant 2 jours. Après refroidissement, des cristaux incolores obtenus après 1 mois d'évaporation lente, ont été filtrés sous vide et lavés avec de l'eau froide distillée et séchés à l'aire libre (rendement 25%).

3.2 La diffraction des rayons X sur monocristal :

3.2.1 Résolution et affinement de la structure :

Un cristal de dimensions $0,10 \times 0,10 \times 0,10 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEXII.

Sur les 17788 réflexions enregistrées pour cette structure, seules 1615 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont présentées dans le (Tableau 4).

Tableau 4: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

<i>Données cristallographiques</i>	
La Formule en général	$[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$
Masse molaire	374,29g/mol
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m
Paramètres de maille	$a = 7,8382$ (3) Å $b = 16,2630$ (7) Å $c = 11,5708$ (5) Å $\beta = 102,554$ (2)°
Volume	1439,70 (10) Å ³
z	4

Données cristallographiques

Température	293 K
Longueur d'onde Mo Kα	0,71073 Å
Densité calculée	1,727 Mg m ⁻³
Dimensions du cristal	0,10 × 0,10 × 0,10 mm ³ .
Forme et couleur	blocs, incolore

Conditions d'enregistrement

Diffractomètre	Bruker APEX II
Réflexions mesurées	17788
réflexions indépendantes	1687
réflexions avec I > 2σ(I)	1615
R_{int}	0,020
Domaine de θ	$\theta_{\min} = 5,3^\circ$, $\theta_{\max} = 27,5^\circ$
Réflexions enregistrées	$10 \geq h \geq -7$ $21 \geq k \geq -21$ $15 \geq l \geq -15$

Conditions d'affinement

Nombre de paramètres	102
R	0,038
wR	0,105
Goof	1,05
(Δ/σ)max	< 0,001
$\Delta\rho_{\min}$	-0,87 e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\max}$	1,19 e Å ⁻³

3.2.2 La description structurale :

a) L'unité asymétrique :

L'unité asymétrique de $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ se compose d'un seul atome de strontium, une molécule d'eau désordonnée coordonnée, un demi d'anion glutarat monodentat, un atome de chlore non coordonné et la moitié de la molécule d'imidazole protonée, ainsi qu'un atome d'oxygène O3 qui forme un peroxyde par symétrie est c'est un rare cas, mais il se trouve dans la littérature [14,15,16]. Dans ce cas l'oxydation n'a pas été favorisée mais peut-être dû aux molécules d'eau existant dans la synthèse par voie hydrothermale. La distance (O-O) plus courte que celle de la littérature 1,142 Å peut-être due à cause du métal strontium (Figure 34,35).

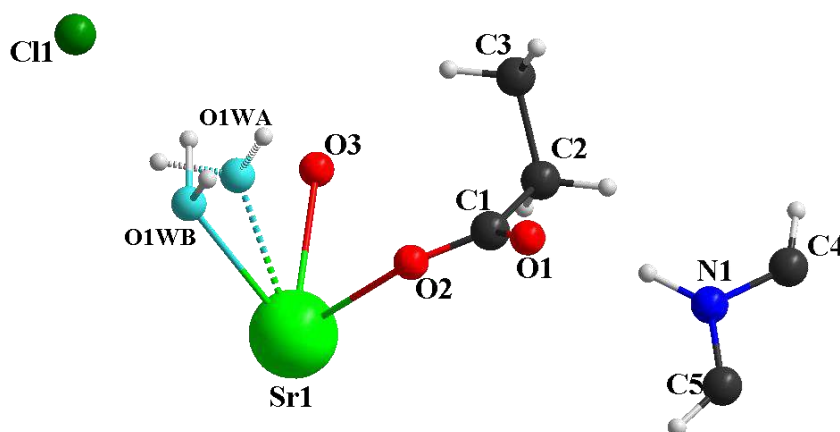


Figure 34: L'unité asymétrique de la structure (2).

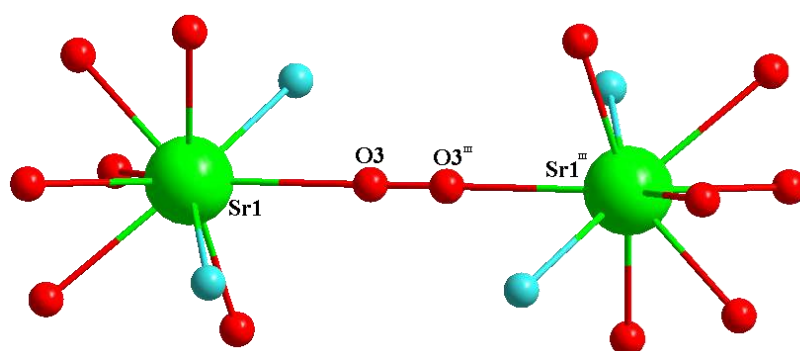


Figure 35: La liaison entre les deux atomes d'oxygène dans le composé (2) avec $(III)1-x, 1-y, 1-z$.

b) La coordinance du strontium :

L'atome central est entouré par neuf atomes d'oxygène : deux dianions glutarate monodentés, deux ligand aqua, deux groupements glutarate bidentés et un atome oxygène, (la deuxième molécule d'eau avec l'atome O1WA a été négligée dans la coordinance et dans tout le travail) (**Figure 36**).

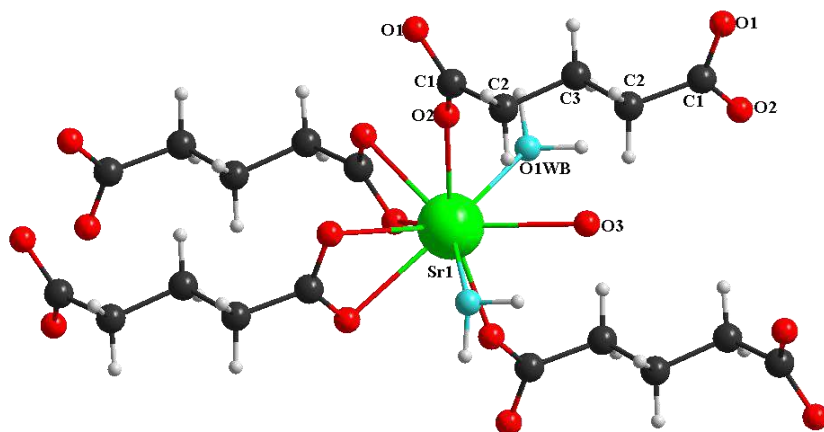


Figure 36: Le mode de coordination du cation strontium.

c) Le groupement glutarate :

Le groupement glutarate est constitué de cinq atomes de carbone (C1, C2, C3, C2^{IV}, C1^{IV}) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O1^{IV}, O2^{IV}). Les quatre liaisons C–O varient de 1,2392(44) Å à 1,2592(47) Å, notant alors que le groupe carboxylate est lié aux quatre atomes du métal Sr, avec un mode de coordination monodentate et bidentate chélaton, où le ligand glut⁻² est ($\mu 4, k^6, \eta^1 : \eta^2 : \eta^1 : \eta^2$). Les angles de torsion suivants : 175,63° et 175,63° par symétrie présentent la conformation (anti-anti). [Suivant ses codes de symétrie : (I) 3/2-x, 1/2-y, 1-z ; (II) 1/2+x, 1/2+y, z ; (III) 1-x, 1-y, 1-z ; (IV) x, 1-y, z.] (**Figure 37**)

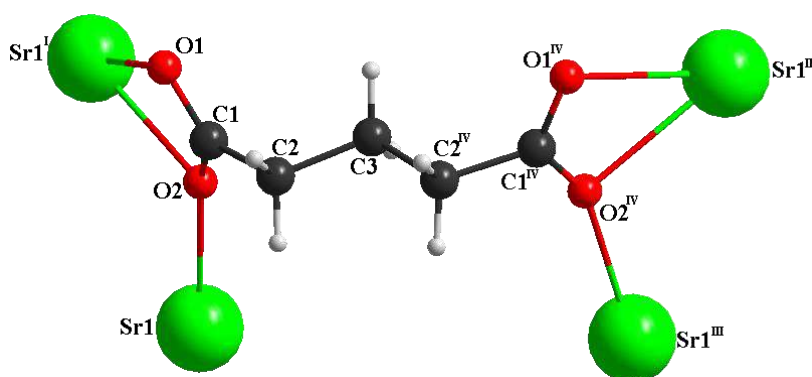


Figure 37: Mode de coordination du ligand dans le composé (2).

d) Le polyèdre de coordination :

Le polyèdre de coordination (SrO9) peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé déformé comme la première structure (**Figure 38**), où la position du capuchon est occupée par l'atome O3 du peroxyde, qui est séparé de Sr par 2,7245(65) Å.

L'écart moyen standard par rapport à la planéité de la face coiffée par O3 [O1WB^V, O2, O1WB, O2^V] est de 0,2908 Å contre une légère déformation 0,0696 Å pour la deuxième face [O1^{VI}, O2^I, O1^I, O2^{VI}] (avec les codes de symétrie suivant : (I) 3/2-x, 1/2-y, 1-z ; (V) 1-x, y, 1-z ; (VI) -1/2+x, 1/2-y, z.). La déformation de deux carrés est également perceptible à partir des angles autour des atomes d'oxygène, alors que l'angle de torsion confirme une torsion plus marquée pour la première face carrée coiffée de O3 de [$\pm 17,903(113)^\circ$] et de [$\pm 4,943(100)^\circ$] pour l'autre plan, de plus les distances entre l'atome central Sr et le centre de chaque face carrée est différent de 0,4694 Å avec le premier plan contre 1,8571 Å pour le deuxième plan. L'angle dièdre entre les deux plans est égal à 0° par contre la distance entre les deux plans est de 2,3266 Å.

Néanmoins, une telle distorsion dans ce polyèdre peut être liée aux contraintes induites à la fois par les positions des atomes d'oxygène de base et les deux arêtes pyramidales O2 – O1^{VI} et O2 – O2^I de la même face [3,1705(37) Å et 2,9802(23) Å respectivement] et la même chose pour les arêtes opposées. La moyenne des distances entre l'atome central Sr et les neuf atomes d'oxygène est de 2,6273 Å, en bon accord avec la valeur calculée avec le programme de valence de liaison VALENCE [1] pour le cation Sr²⁺ neuf fois coordonné. La valence des liaisons vaut respectivement 0,208, 0,229, 0,208, 0,229 unités de valence (u.v.) pour Sr – O1^I, Sr – O2^I, Sr – O1^{VI}, Sr – O2^{VI}. La valence des liaisons Sr – O1WB, Sr – O2, Sr – O1WB^V, Sr – O2^V et Sr – O3 sont respectivement égales à 0,264, 0,358, 0,264, 0,358 et 0,193 (u.v.). La somme des valences de liaison autour de l'atome de strontium, à savoir 2,311(u.v.), est en bon accord avec le degré d'oxydation +2 de strontium.

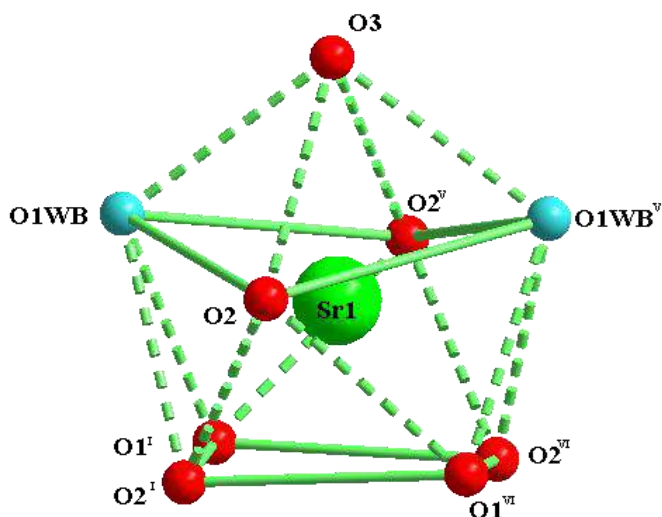


Figure 38: Le polyèdre de coordination (SrO₉), Antiprisme d'Archimède monocapé déformé du composé (2).

e) Les projections :

Ce composé est un polymère de coordination unidimensionnelle, cependant structurellement il s'agit d'un solide 3 D (**Figure 39**), Les couches sont empilées dans une structure tridimensionnelle et liées à une faible interaction $\pi - \pi$ stacking entre les cycles d'imidazolium des couches voisines Cg(1)-Cg(1) avec une distance de 3,920(3) Å (**Figure 40**).

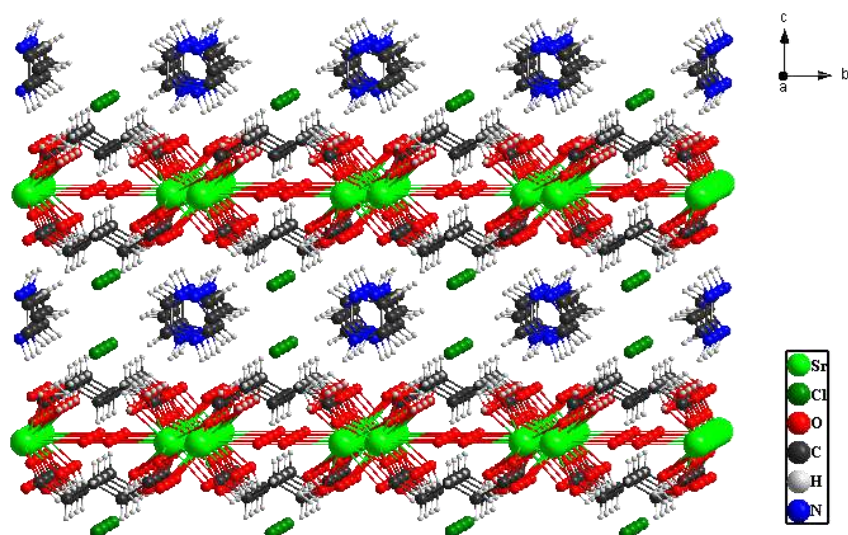


Figure 39: Une petite partie du solide tridimensionnel du composé (2).

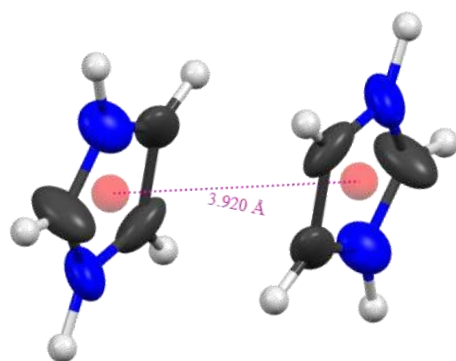


Figure 40: L'interaction π - π stacking entre l'imidazolium des couches voisines dans le composé (2).

La projection de la structure suivant le plan (bc), montre l'unidimensionnalité de notre composé où la chaîne polymérique se développe suivant l'axe \vec{b} , et sont connectées par le ligand glutarat via le mode de Coordination monodenté et bidenté [suivant ces codes de symétrie : (I) $1/2+x, -3/2+y, z$; (II) $3/2-x, -3/2+y, 1-z$; (III) $3/2-x, -1/2-y, 1-z$; (IV) $x, -1+y, z$; (V) $x, -y, z$], ainsi que sur le même axe il y a d'autres chaînes formant des dimères $[\text{Sr}_2(\text{glu})_2]$ connectés entre eux avec le peroxyde [suivant ces codes de symétrie : (I) $3/2-x, 1/2-y, 1-z$; (II) $3/2-x, -1/2+y, 1-z$; (III) $1-x, -y, 1-z$; (IV) $-1/2+x, -1/2+y, z$; (V) $-1/2+x, 1/2-y, z$]. (Figure 41, 42, 43).

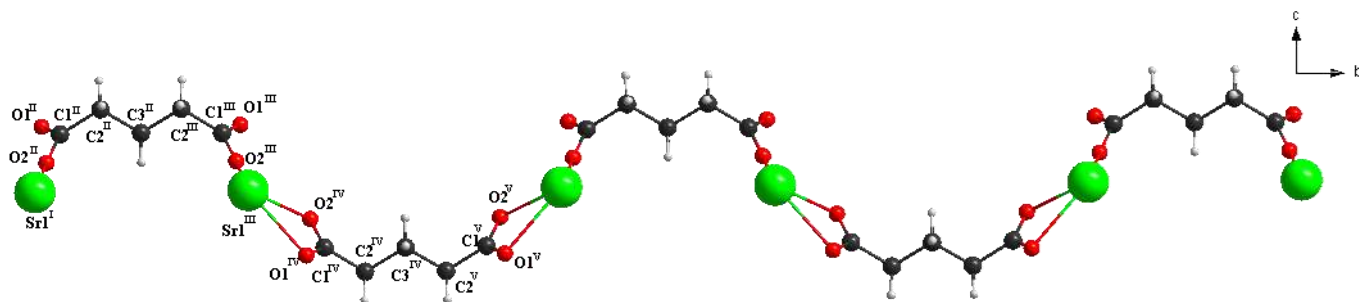


Figure 41: La chaîne polymérique dans le composé (2).

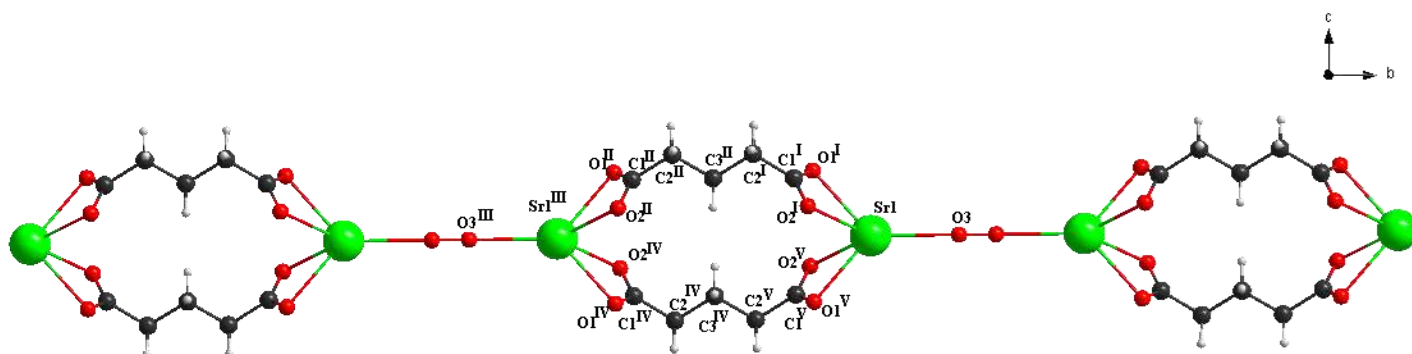


Figure 42: La chaîne formée par le dimère $[\text{Sr}_2(\text{glu})_2]$.

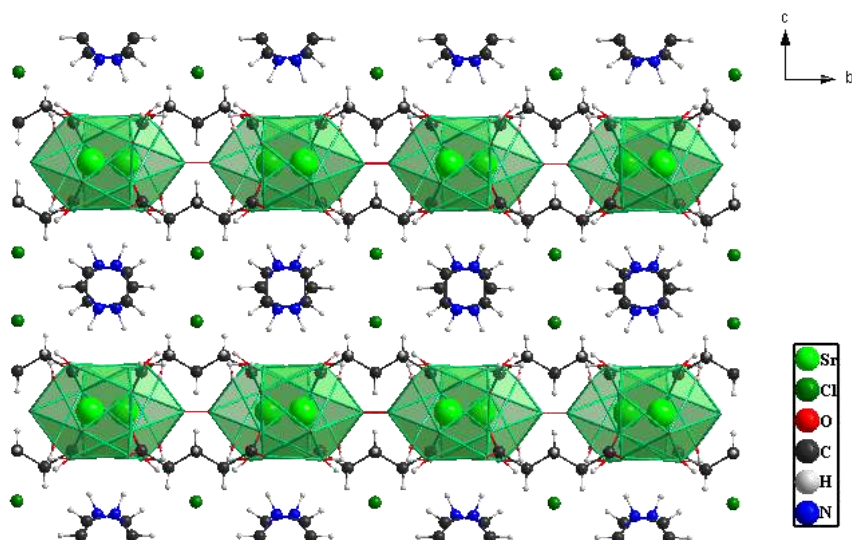


Figure 43: La projection de la structure sur le plan (bc).

La projection de la structure sur le plan (ac) montre la présence des couches bidimensionnelles, qui sont les sous couches ioniques de l'imidazolium avec le chlore et les sous couches mixtes organique –inorganique (**Figure 44**).

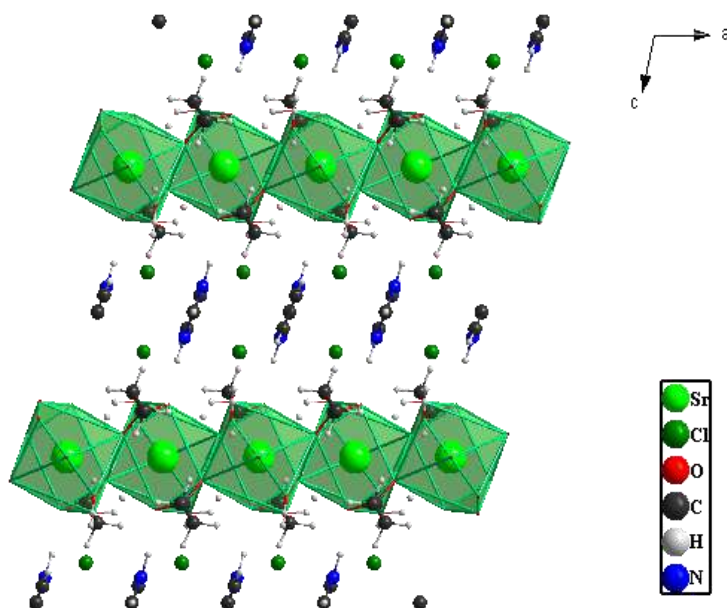


Figure 44: La projection de la structure sur le plan (ac).

La projection de la structure sur le plan (ab) montre le développement des chaînes métallique sou forme de zigzag suivant l'axe \vec{a} , ces chaînes forment des cavités (**Figure 45**).

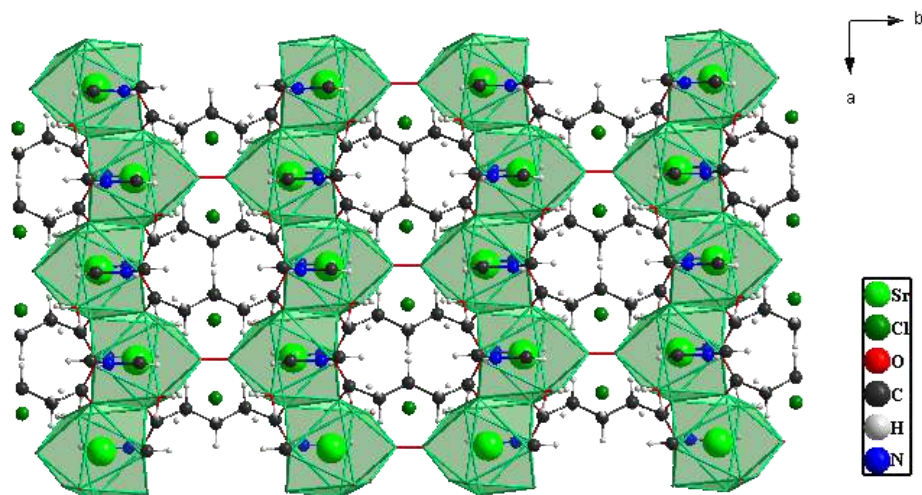


Figure 45: La projection de la structure sur le plan (ac).

3.2.3 Les liaisons hydrogène :

Il existe deux catégories de liaisons hydrogène inter et intramoléculaire dans ce polymère : modérées et faible [4] de type : N-H...O, O-H...O, O-H...Cl, C-H...Cl. (**Tableau 5**).

Tableau 5: La liste des liaisons hydrogène existant dans ce polymère.

D-H...A	Longueur de liaison (Å)			Angle (°)	Type
	D-H	H...A	D...A	D-H...A	
N1—H1...O1	1,019 (5)	1,796 (3)	2,788 (6)	163,6 (3)	Modérer
O1WB—H2WB... Cl1	1,07	2,24	3,063 (5)	132	Modérer
O1WB—H2WB...O3	1,07	2,64	3,011 (6)	100	Faible
C5—H5...Cl1 ⁱⁱⁱ	0,93	2,92	3,752 (6)	150	Faible

Codes de Symétrie : (iii) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$.

Les liaisons hydrogène intramoléculaires sont de type (N-H...O, O-H...Cl, O-H...O) (**Figure 46**), une fournit par l'imidazolium de type N-H...O, ainsi que la molécule d'eau (O1WB) donne deux liaisons intramoléculaires, où (H2WB) présente la configuration (**I**) elles sont dites liaisons hydrogène à trois centres. Dans ce cas cet atome hydrogène est engagé dans trois liaisons : une covalente, et deux liaison hydrogène. L'imidazolium fait une autre liaison hydrogène mais cette fois-ci intermoléculaire de type C-H...Cl (**Figure 47**).

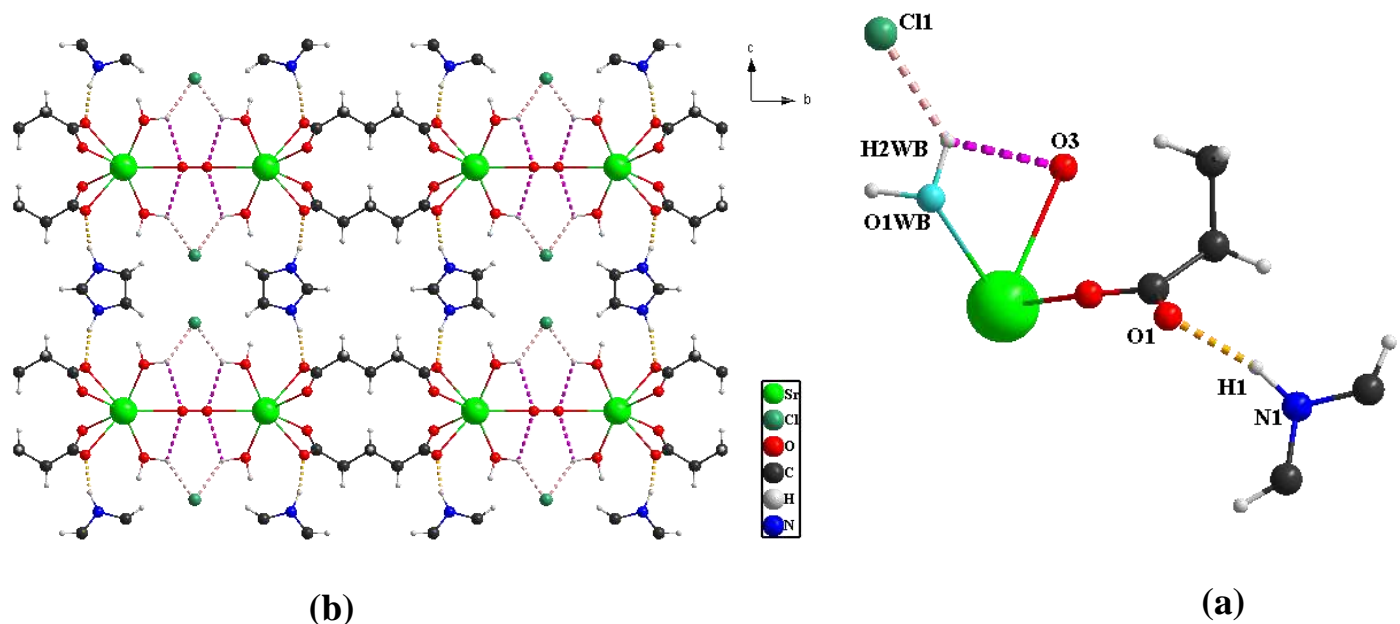


Figure 46: (a) Les liaisons hydrogène intramoléculaire, (b) leur emplacement dans l'empilement.

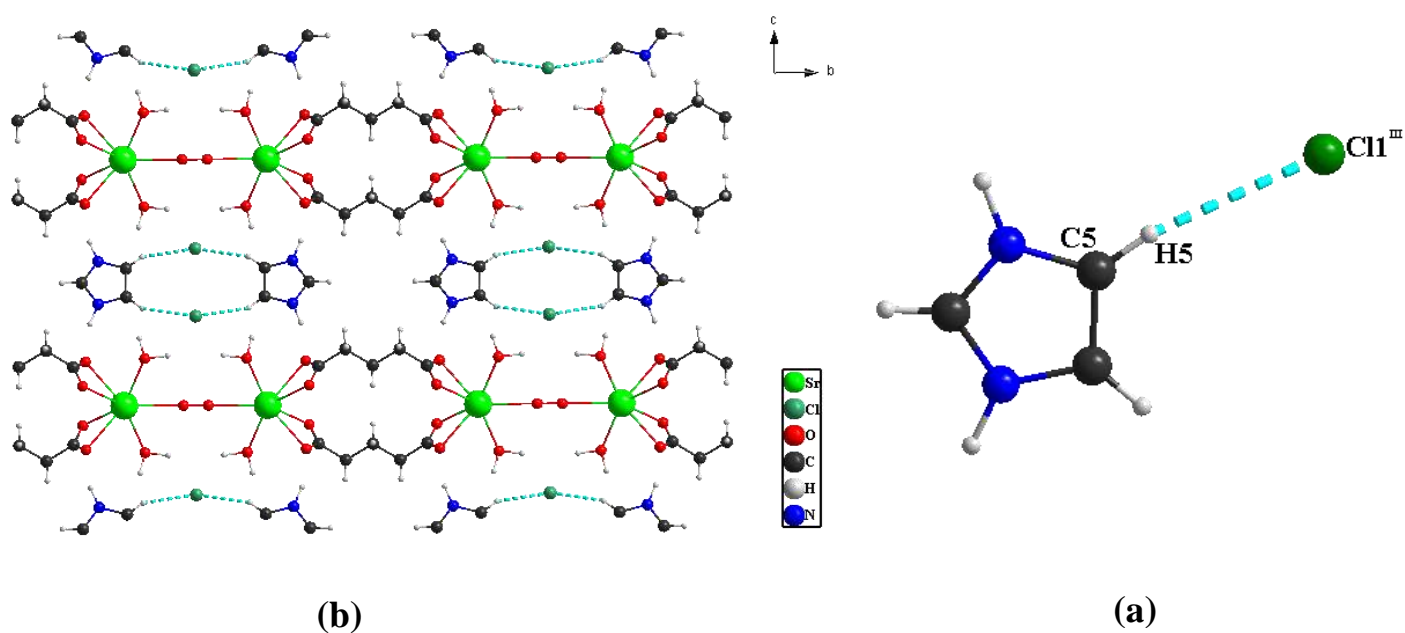


Figure 47: (a) La liaison hydrogène intermoléculaire de type C-H...Cl, (b) leur emplacement dans l'empilement.

a) Les graphes de modèle des liaisons hydrogène :

Pour bien comprendre l'arrangement des différentes entités de cette structure cristalline via des liaisons hydrogène, la théorie des graphes [5] a été utilisée. Les modèles de graphes des liaisons hydrogène existant dans cette structure ont été réalisés par le programme Diamond version 3.2k [6]. Il y a trois liaisons intramoléculaires donc l'existence du modèle de motif S qui concernent les liaisons N1—H1...O1, O1WB—H2WB...Cl1, O1WB—H2WB...O3 avec un graphe unitaire de $S^4_4(22)$, $S^1_2(9)$, et $S^1_1(4)$ successive (Figure 48), où la première liaison se développe suivant l'axe \vec{c} , ainsi que les deux

Chapitre III : Polymères de coordination ionique à base de strontium



autres suivant l'axe b. Il y a aussi le modèle de motif R qui concerne la dernière liaison hydrogène intermoléculaire de type C-H...Cl et qui conduit à un graphe de modèle de motif R^2_4 (10) (**Figure 49**).

(Pour la clarté des figures quelques atomes ont été supprimés. Il y a quelques liaisons qui font plusieurs graphes unitaires mais uniquement un seul graphe pour chaque liaison a été présenté).

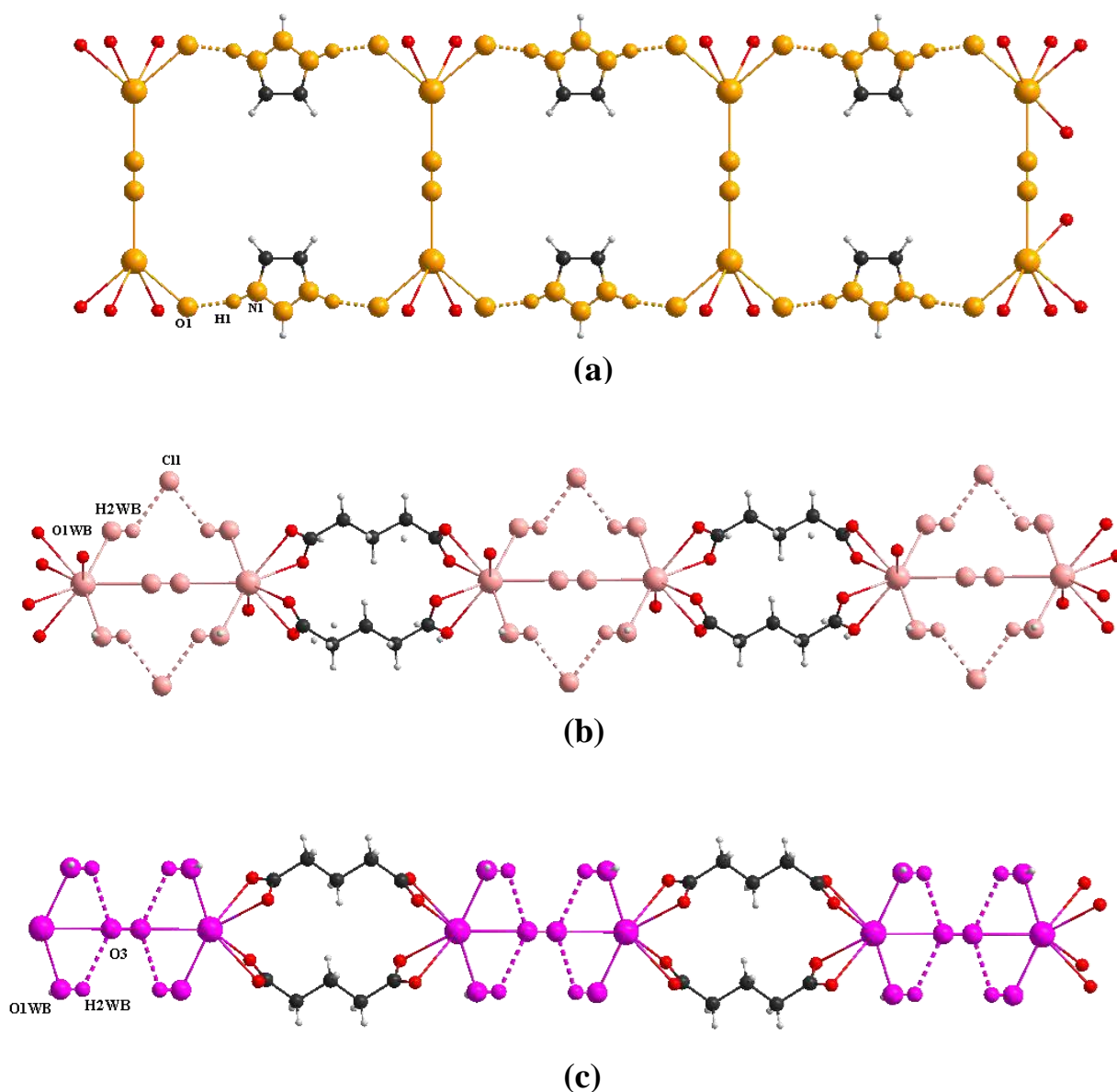


Figure 48: Les modèles de motifs S du graphe unitaire (a) : S^4_4 (22), (b) : S^1_2 (9), (c) : S^1_1 (4) dans le composé (2).

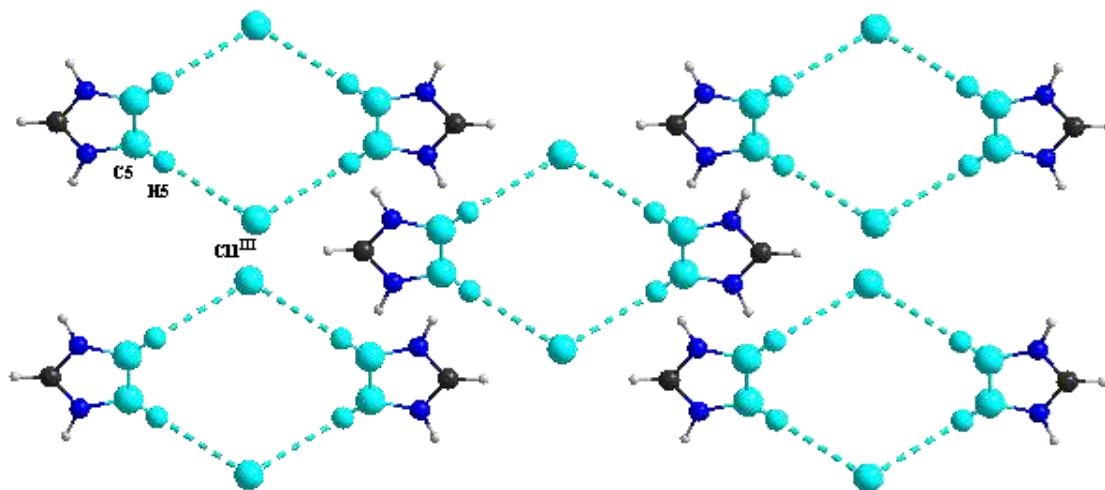


Figure 49: Modèles de motifs R^2_4 (10) de la liaison C-H...Cl dans la structure qui se développe le long de l'axe \vec{b} .

b) Graphes binaire mixte :

Les deux liaisons hydrogène intramoléculaire O1WB-H2WB...Cl1 avec O1WB-H2WB...O3 forment un cycle $N_2 = R^3_2(7)$ (**Figure 50**). La liaison intramoléculaire N1-H1...O1 forme un cycle avec la liaison intramoléculaire O1WB-H1WB...Cl1 qui donne un graphe binaire de $N_2 = R^6_8(28)$ (**Figure 51**).

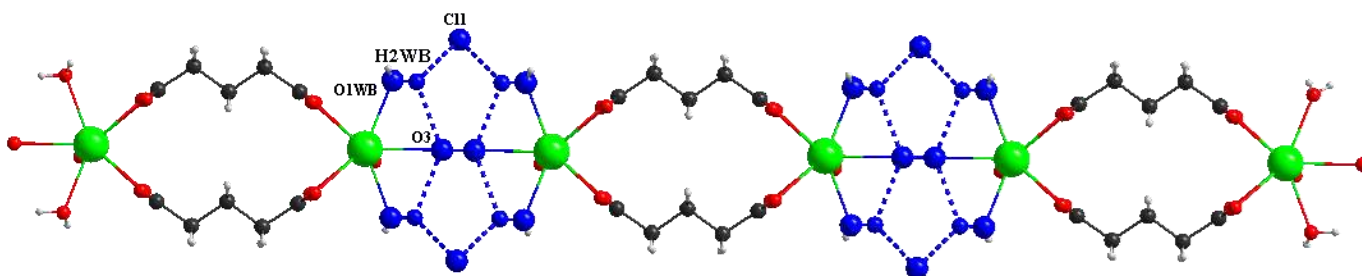


Figure 50 : Modèles de motifs R^3_2 (7) du graphe binaire des deux liaisons hydrogène intramoléculaire donnée par O1WB et se développe suivant l'axe \vec{b} .

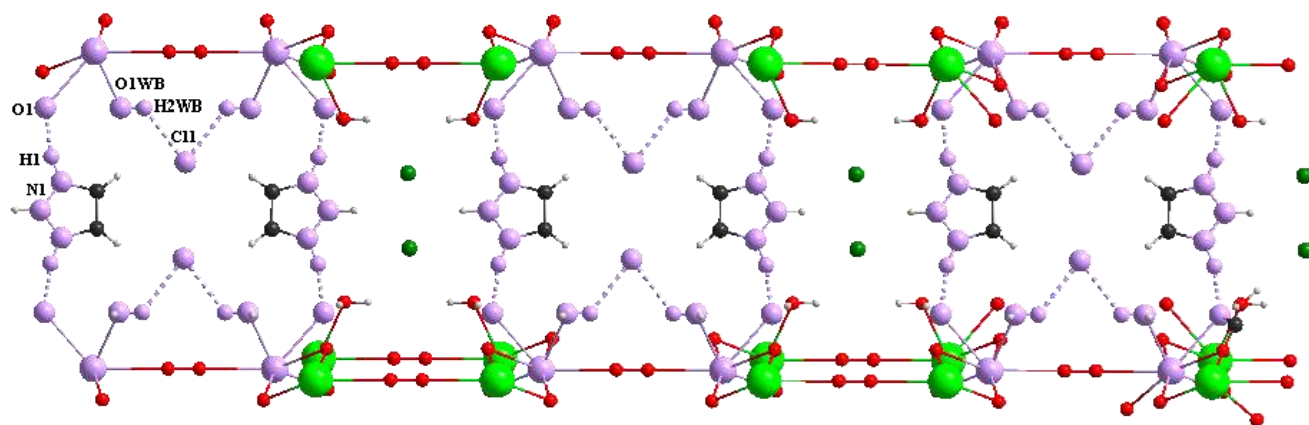


Figure 51: Modèles de motifs R^6_8 (28) du graphe binaire des deux liaisons hydrogène intramoléculaire de type N-H...O avec O-H...Cl se développe suivant l'axe b.

3.3 Analyse de la surface de Hirshfeld :

Le calcul de la surface de Hirshfeld moléculaire sur ce composé a été effectué en utilisant le programme Crystal Explorer [7,8].

La surface d_{norm} Hirshfeld avec une résolution (high standard) tracée sur le composé (2) étudiée est présentée sur la (Figure 52). Il y a des taches rouges de dimensions différentes et qui sont dues aux interactions de contact plus au moins étroit, et elles sont principalement responsables aux contacts importants de liaison hydrogène, tels que les interactions, O-H...Cl et C-H...Cl, et aussi les interactions H-H. Les petites taches circulaires (rouge clair) visibles sur la surface indiquant les interactions moins faibles que les précédentes, et les zones bleues montrent les atomes voisins qui sont trop éloignés pour interagir de manière significative les uns avec les autres.

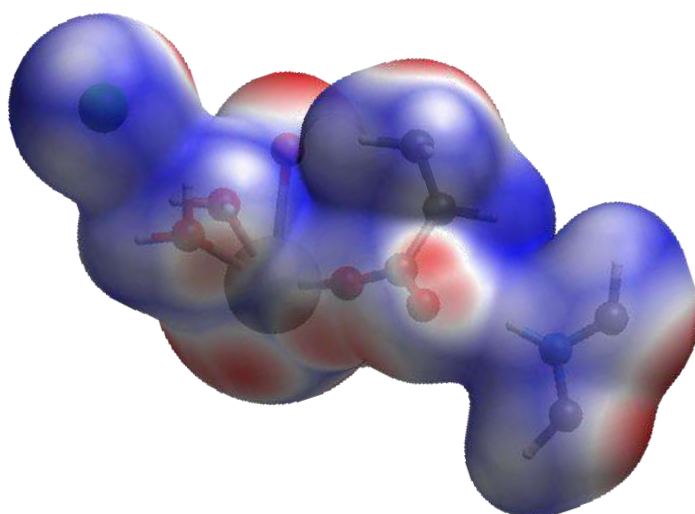


Figure 52: La Surface de Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (2).

Chapitre III : Polymères de coordination ionique à base de strontium

Les (Figures 53, 54, 55) illustrent des graphiques d'empreintes digitales 2D et des contributions en pourcentage de divers contacts intermoléculaires pour le composé (2). Les graphiques d'empreintes digitales peuvent être décomposés pour mettre en évidence des contacts étroits de paires d'atomes particuliers. La décomposition permet de séparer les contributions de différents types d'interaction, qui se chevauchent dans l'empreinte digitale complète (Figure 56).

Donc les proportions les plus significatives de contacts sont observées pour l'interaction réciproque H...H (36%), qui est présente dans presque tous les points dispersés du tracé global d'empreintes digitales. La proportion d'interactions Cl...H, reflétée sous forme d'aile à droite et à gauche de l'empreinte digitale (de $\langle d_i, \text{Cl}\dots\text{H} \rangle$ et de $\langle d_i, \text{H}\dots\text{Cl} \rangle$) donc le contact réciproque est d'environ 20,6% (Figure 53). Il y a également des valeurs approximatives pour les interactions où l'oxygène est impliqué (Sr...O et O...O et O...H) ayant des valeurs de 10,7%, 9,9% et 8% respectivement (Figure 54), pour l'interaction C...H ces points dispersés en haut et en bas de l'empreinte avec un pourcentage de 5,1%, et d'autres contacts qui ont des valeurs de moins de 5% comme C...C et C...N avec des valeurs de 4,6% ; 3,5% respectivement situés dans le milieu de l'empreinte digitale (Figure 55),

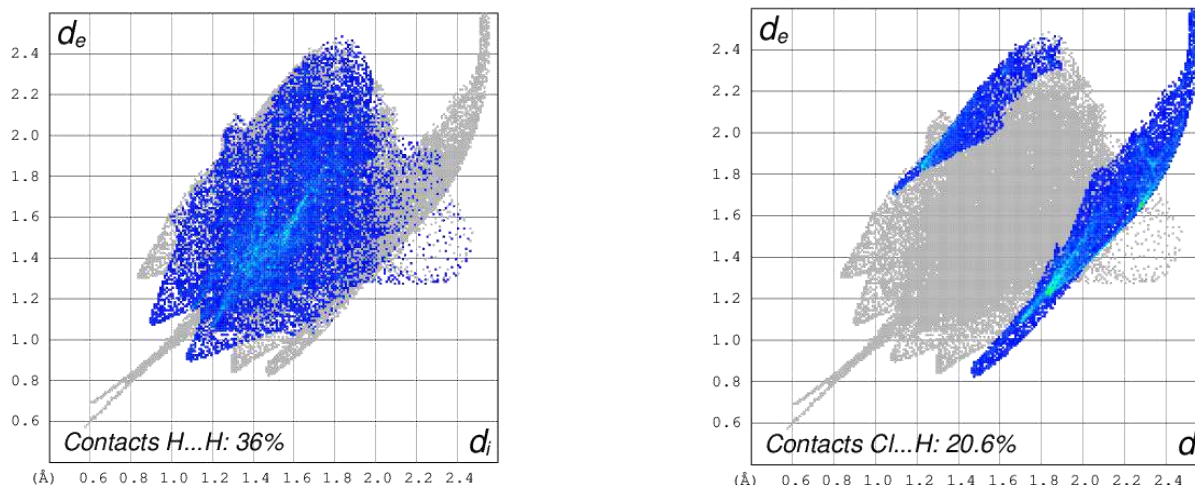


Figure 53: Les tracés d'empreintes digitales 2D des interactions (H...H et Cl...H) les plus significatifs dans le composé (2).

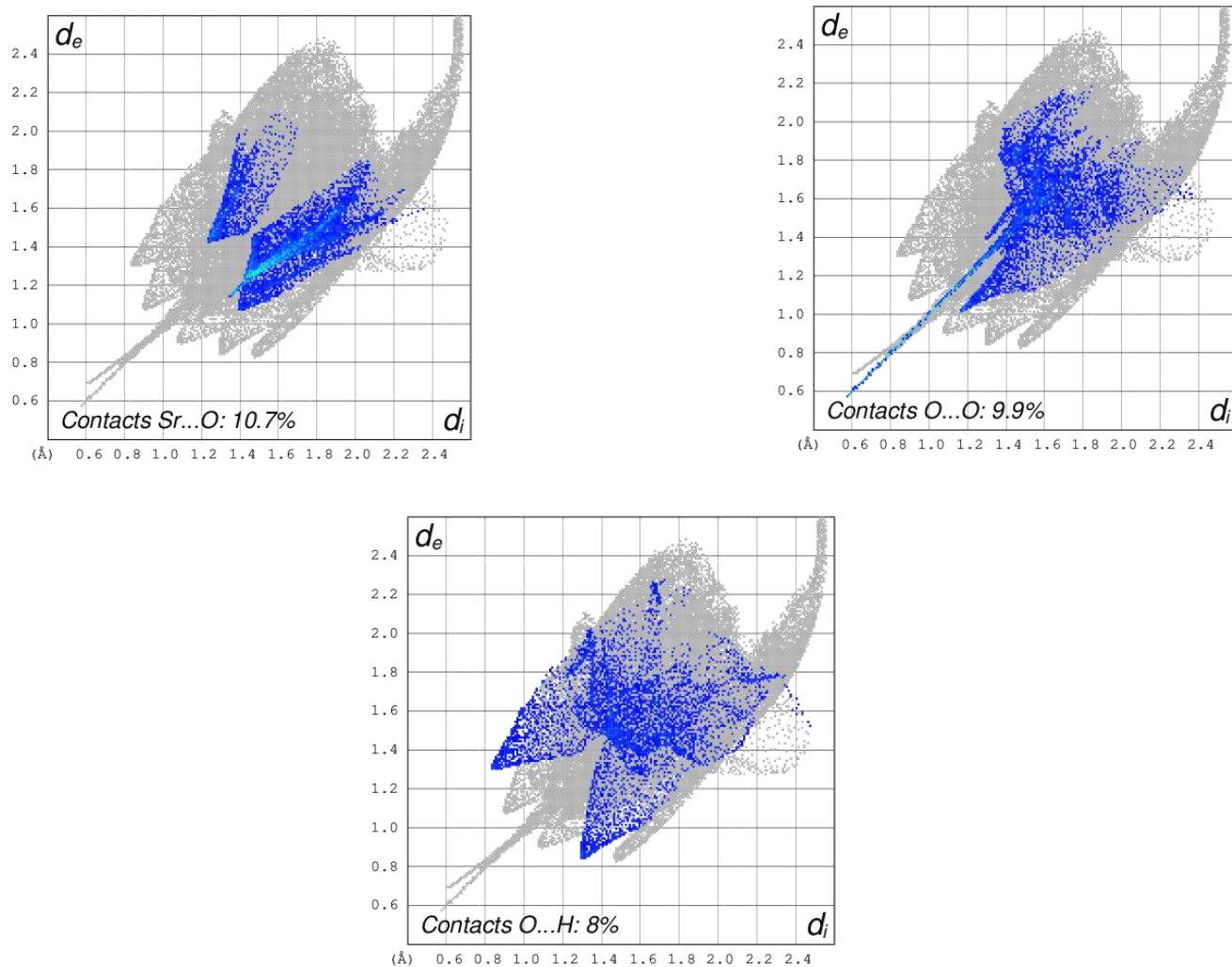


Figure 54: Les tracés d'empreintes digitales 2D pour les interactions où l'oxygène est impliqué (Sr...O et O...O et O...H) dans le composé (2).

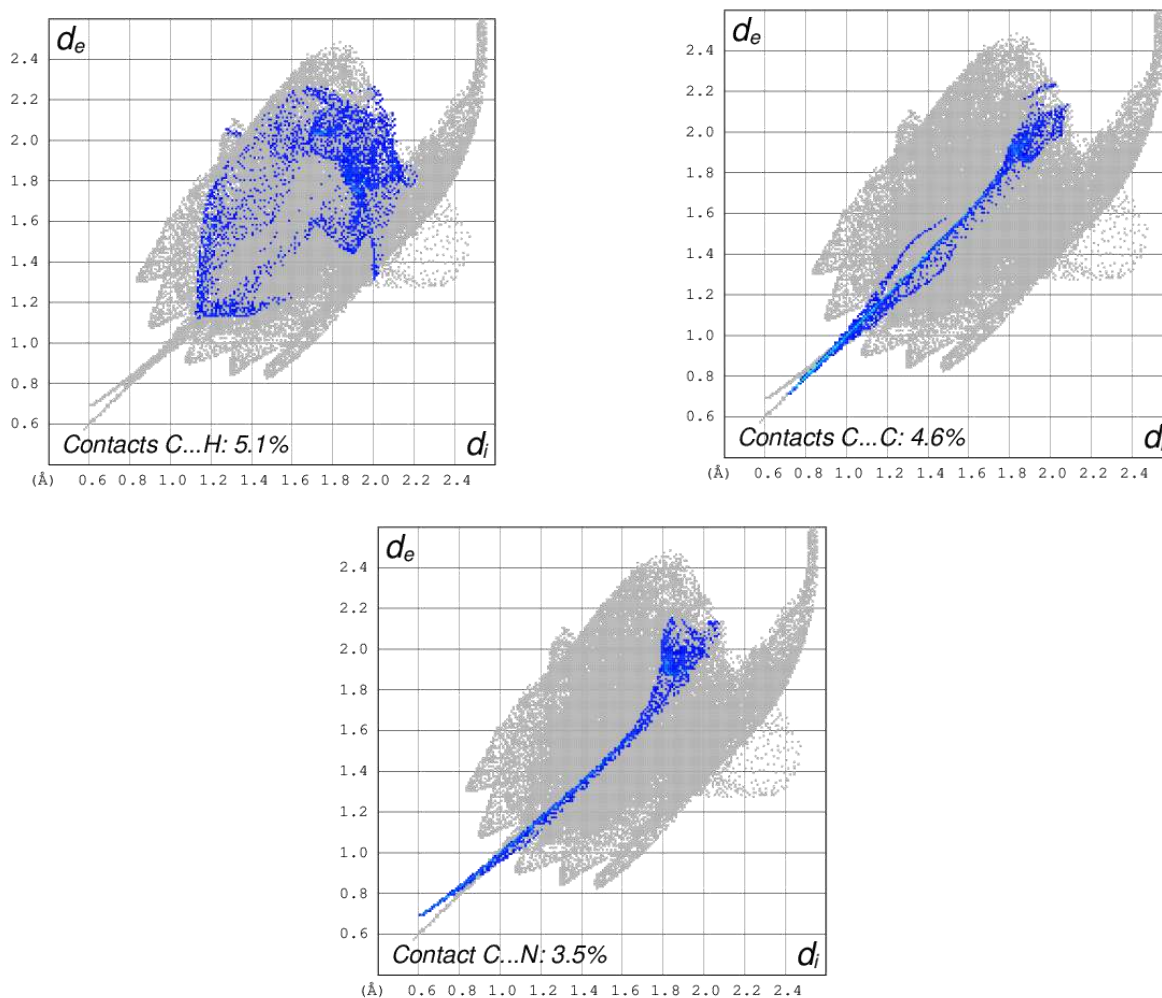


Figure 55: Les tracés d'empreintes digitales 2D pour les interactions où le carbone est impliqué (C...H et C...C et C...N) dans le composé (2).

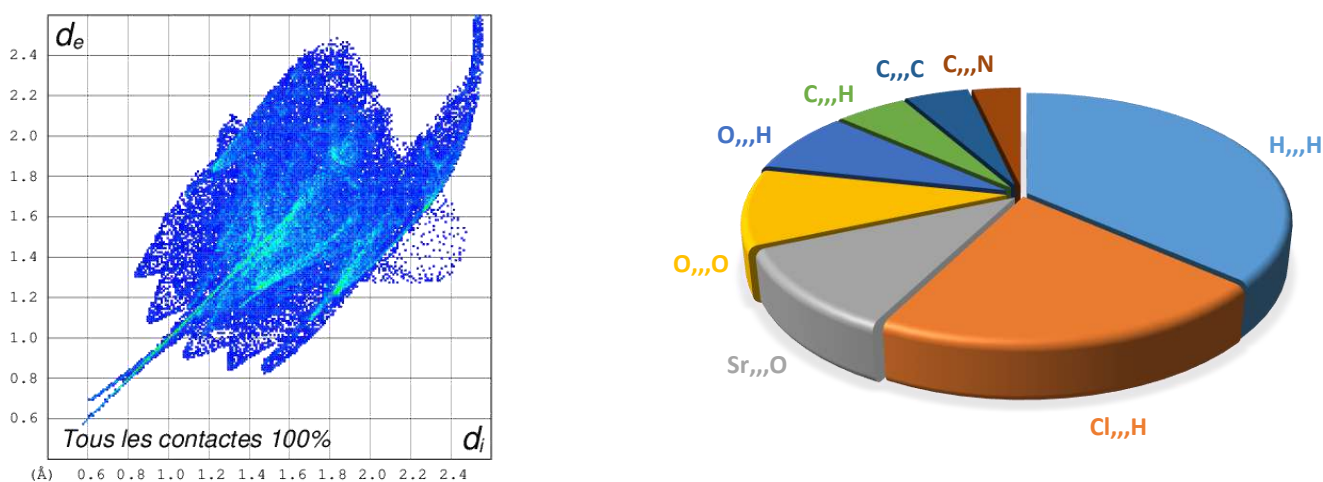


Figure 56: L'empreinte digitale 2D complète du composé (2) et son graphique cyclique.

3.4 Caractérisations par spectroscopie infrarouge :

L'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques de ce composé synthétisé (**Figure 57**).

Les pics autour de 3400 cm^{-1} peuvent être associés aux modes de vibration d'étirement O – H des molécules d'eau [11]. Les vibrations d'étirement de la liaison N - H de l'imidazolium est apparue à 3221 cm^{-1} ainsi que les vibrations C-N apparaissent à 1049 cm^{-1} . Les bandes comprises entre 1400 et 1650 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'étirement C-C, où la vibration d'étirement C-C de l'imidazolium est observée à 1605 cm^{-1} . La région $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ c'est la région caractéristique pour l'identification facile des vibrations d'étirement C-H, mais les vibrations C-H aromatiques dans la structure a été trouvée à 2923 cm^{-1} . Les deux bandes 1551 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} sont attribués à l'acide C-O carboxylique. La bande vibrationnel C-C de l'acide glutarique est observée à 818 cm^{-1} , toutes les bandes observées sont à l'environ à celle donnée dans la littérature [12, 13].

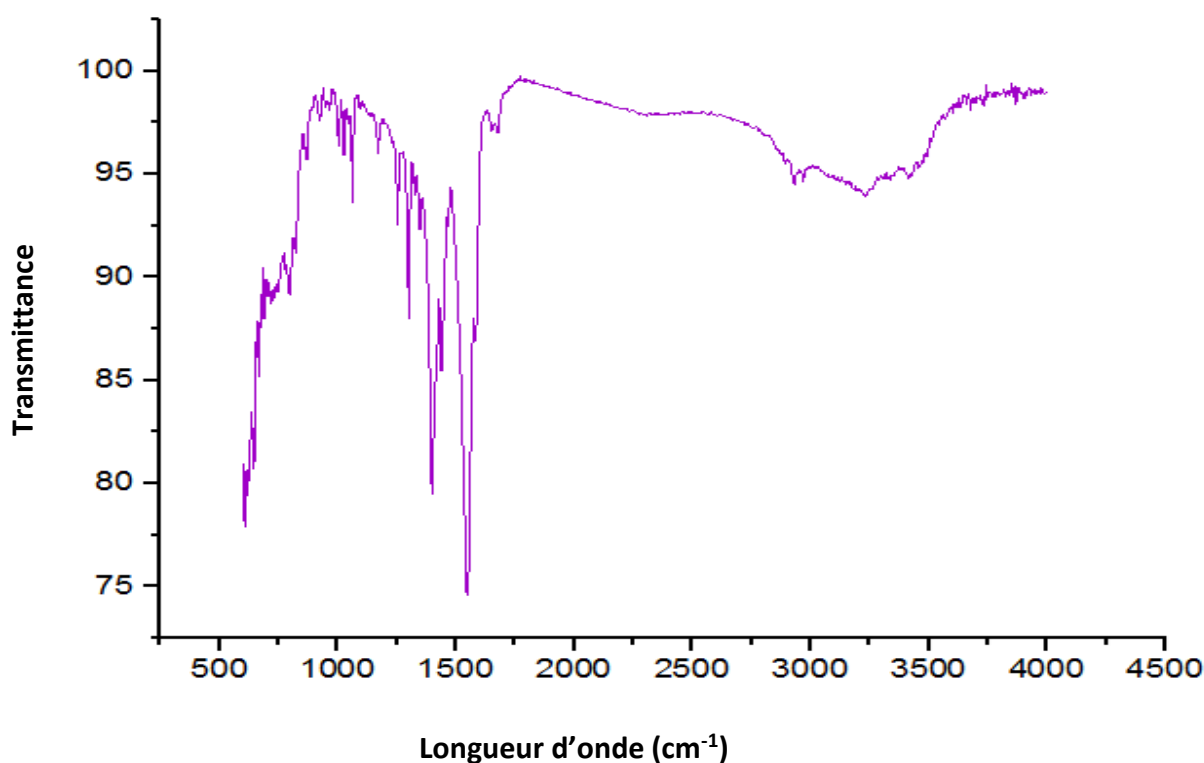


Figure 57: Spectre IR du Composé (2)

4 CONCLUSION :

Dans ce chapitre, la synthèse utilisée pour les deux composés $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, a été décrite (synthèse par voie aqueuse et synthèse par voie hydrothermale successivement). Une analyse par diffraction des rayons x sur monocristal, l'étude de la surface de Hirshfeld et la spectroscopie IR pour les deux composés, a été effectuée. Par contre l'analyse par diffraction des rayons x sur poudre et l'analyse thermogravimétrie a été réalisée juste pour le premier composé à cause de l'insuffisance de la quantité du produit.

RÉFÉRENCES

- [1] Brown, I.D. *J. Appl. Crystallogr.*, 29 (1996) 479.
- [2] kumar biradha, arunachlam ramanan and jagadese j. vital. Coordination polymers versus metal-organic framework, *Crystal growth and design* 9, 7, (2009), 2969-2970
- [3] G. Albrecht, and R. B. Corey. The crystal structure analysis of glycine. *J Am Chem Soc* 61: (1939) 1087-103.
- [4] G.R. Desiraju, and T. Steiner. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press. (1999).P. 13.
- [5] J. Bernstein, and R. E. Davis. Graphe set Analysis of Hydrogen-Bond Motifs. In: *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies*. (Eds. J.A.K Howard et al.). *Kluwer Academic Publishers: Netherlands*. (1999).pp.275-290.
- [6] Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact, *J. Appl. Cryst* 32 (1999), 1028-1029.
- [7] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* 44, (1977),129
- [8] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer 3.1*; University of Western Australia: Crawley, Australia (2013)
- [9] Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* 37, (2004), 724-731.
- [10] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [11] Jing-Wang Cui¹ • Yan-Qin Zhao¹ • Zeng-Chuan, *Hao1.Guang-Hua Cui1 Springer Science+Business Media B.V.* 2017
- [12] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Spectrochim. Acta A*, 69, (2008). 8
- [13] S. Anandhia, T.S. Shyjub, R. Gopalakrishnanc, *Optik* 124 (2013) 5553– 5560
- [14] Paul V. Bernhardt and Geoffrey A. Lawrance *, *J. CHEM. SOC. DALTON TRANS.* (1990).
- [15] Sushil Kumar, and Rajeev Gupta*, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014), 5567–5576.
- [16] Lei-Lei Liu, Hong-Xi Li, Li-Min Wan, Zhi-Gang Ren, Hui-Fang Wang and Jian-Ping Lang, *Chem. Commun.*, 47, (2011), 11146–11148.ç

*Chapitre IV : Polymères de
coordination à base de
strontium et baryum*

1 INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, la synthèse et les différentes analyses effectuées sur les deux nouveaux composés obtenu à base de strontium et le baryum avec le ligand glutarate, $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ et $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$, ont été décrites. La diffraction des rayons x sur monocristal et sur poudre, la spectroscopie infra rouge, l'étude de la surface d'Hirshfeld, ainsi que l'Analyse thermogravimétrique (ATG), ont été réalisées.

2 LE COMPLEXE : $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1)

2.1 Préparation :

Une synthèse par voie aqueuse a été utilisée. L'acide glutarique (132,1 mg, 1 mmol) a été ajouté à une solution de NaOH (40 mg, 1 mmol) dissoute dans (5 ml) d'eau distillée puis le nitrate de strontium (211,63 mg, 1 mmol) a été ajouté à la solution précédente. Enfin la pyridine liquide (79,09 mg 1 mmol) a été ajoutée à l'aide d'une pipette pasteur (nettoyer le pilulier avec l'eau distillée). La solution finale incolore a été agitée pendant vingt-quatre heures à température ambiante. Après quelques jours par évaporation lente, des cristaux incolores sous forme de tiges ont été obtenus et filtrés, lavés avec de l'eau distillée froide et séchés à l'aire libre (rendement 29%). Ce composé a été trouvé dans la littérature [1] avec une autre méthode de préparation (la méthode de sol -gel avec l'hydroxyde de strontium).

2.2 La diffraction des rayons X sur monocristal :

2.2.1 Résolution et affinement de la structure :

Un cristal de dimensions $0,58 \times 0,27 \times 0,13 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre D8 Venture Bruker AXS de l'institut des sciences chimique de Rennes UMR CNRS 6226 Université de Rennes 1.

Sur les 13714 réflexions enregistrées pour cette structure, seules 3149 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont présentées dans le (**Tableau 1**).

Tableau 7: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	$[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$
Masse molaire	385,86 g/mol
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de maille	a = 7,0130 (6) Å b = 10,1902 (8) Å c = 11,5367 (10) Å $\alpha = 107,015 (3)^\circ$ $\beta = 101,048 (3)^\circ$ $\gamma = 96,712 (3)^\circ$
Volume	$V = 760,51 (11) \text{ \AA}^3$
Z	2
Température	150 K
Longueur d'onde Mo Kα	0,71073 Å
Densité calculée	1,685 Mg m ⁻³
Dimensions du cristal	0,58 × 0,27 × 0,13 mm ³ .
Forme et couleur	Des tiges, incolore
<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	D8 Venture Bruker AXS
Réflexions mesurées	13714
réflexions indépendantes	3463
réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	3149
R_{int}	0,057
Domaine de θ	$\theta_{\min} = 2,4^\circ$, $\theta_{\max} = 27,5^\circ$
Réflexions enregistrées	$8 \geq h \geq -9$ $13 \geq k \geq -13$ $14 \geq l \geq -14$

Conditions d'affinement

Nombre de paramètres	200
R	0,035
wR	0,086
GooF	1,10
(Δ/σ)max	0,001
$\Delta\rho$ min	$-1,01 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho$ max	$0,81 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

2.2.2 La description structurale :

a) L'unité asymétrique :

L'unité asymétrique $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ de ce composé contient un cation strontium, deux molécule d'eau coordonnées, deux monoanion glutarate (**Figure 1**). Ce polymère de coordination a été déjà obtenu dans la littérature [1] mais avec quelque changement.

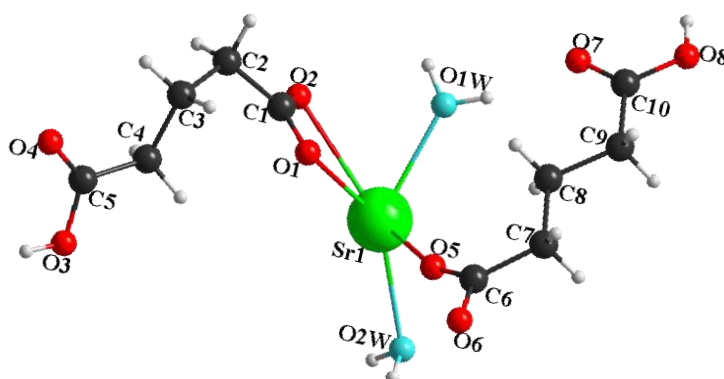


Figure 1: L'unité asymétrique de la structure (1).

b) La coordinance du strontium :

L'atome de strontium est entouré par neuf atomes d'oxygène : cinq monoanions glutarate « trois monodentés et deux bidentés », et deux ligands aqua (**Figure 2**).

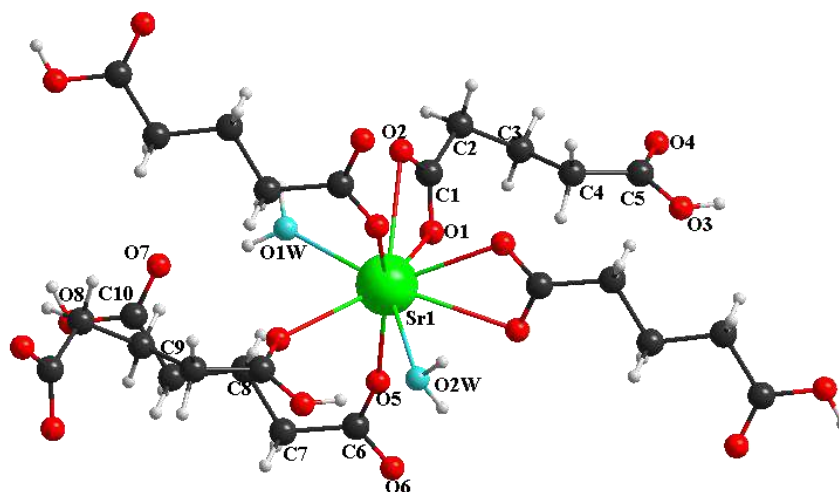


Figure 2: Le mode de coordination du cation strontium.

c) Les groupements monoanions glutarates :

Le premier groupement **(a)** est constitué de cinq atomes de carbone (C1, C2, C3, C4, C5) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4). Les liaisons C–O sont variées entre 1,2120(34) Å et 1,3247(38) Å. Le groupe carboxylate est lié aux deux atomes de Sr [suivant le code de symétrie : $(I) x, 1+y, z$], avec un mode de coordination monodentate et bidentate chélaton. Donc le ligand glut^{-1} **(a)** est $(\mu 2, k^3, \eta^1 : \eta^1)$.

Le deuxième groupement **(b)** est constitué de cinq atomes de carbone (C6, C7, C8, C9, C10) et quatre atomes d'oxygène (O5, O6, O7, O8). Les liaisons C–O varient entre 1,2087(38) Å et 1,3115(48) Å. Le groupe carboxylate est lié à trois atomes du métal [suivant les codes de symétrie : $(II) 1-x, 1-y, 1-z$; $(III) -1+x, y, z$], avec un mode de coordination monodentate et bidentate chélaton. Donc le ligand glut^{-1} **(b)** est $(\mu 3, k^4, \eta^2 : \eta^2)$ (Figure 3).

Ces deux groupements monoanions glutarates (glut^{-1}) ont des angles de torsion différents de ceux de la littérature (Tableau 2).

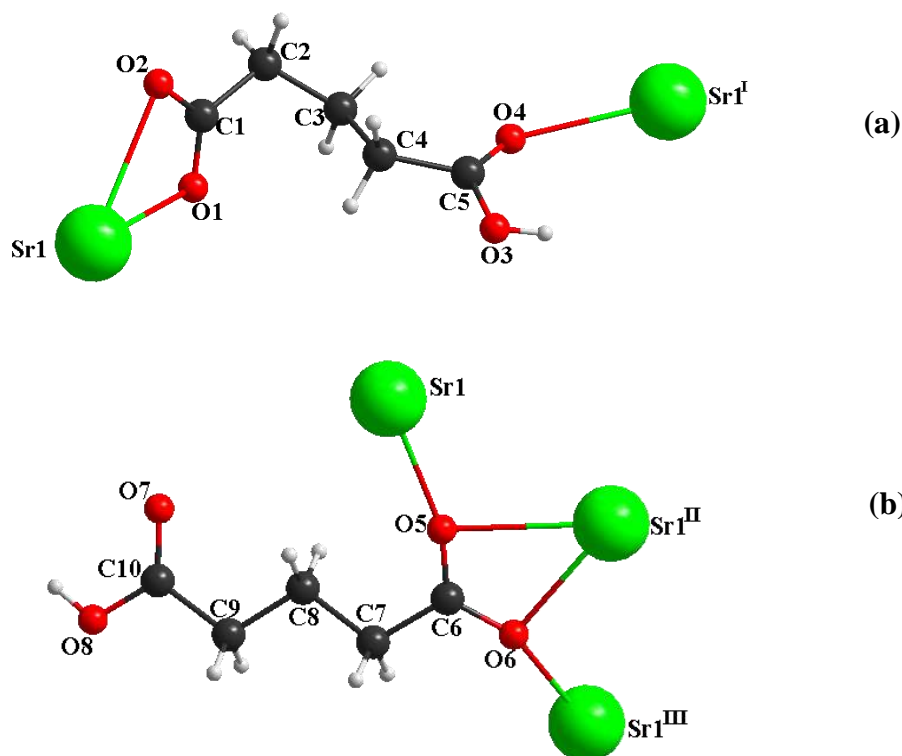


Figure 3: Mode de coordination des ligands monoanions glutarates dans le composé (1).

Tableau 2: Les angles de torsion et les conformations du ligand dans le composé (1) et [1].

Composé	Premier monoanion glutarate	Conformations	Deuxième monoanion glutarate	Conformations
Composé étudié	55,47	Gauche	178,05	Anti
	157,48	Anti	177,14	Anti
Composé de la littérature [1]	179,74	Anti	161,16	Anti
	174,78	Anti	48,57	Gauche

d) Le polyèdre de coordination :

Le polyèdre de coordination (SrO9) peut être décrit comme un Antiprisme d'Archimède monocapé déformé (**Figure 4**), où la position du capuchon est occupée par O4^I du groupement monoanion glutarate (glut⁻¹), qui est séparé de Sr par 2,7036 (23) Å.

L'écart moyen standard par rapport à la planéité de la face coiffée par O4^I [O1^W, O6^{II}, O2^W, O5] est de 0,2312 Å contre une légère déformation de 0,0805 Å pour la deuxième face [O2, O6^{III}, O5^{III}, O1] (avec les codes de symétrie suivant : (I) $x, -I+y, z$; (II) $I+x, y, z$;

Chapitre IV : Polymères de coordination à base de strontium et baryum

(III) $-I-x, I-y, I-z.$), La déformation des deux carrés est également perceptible à partir des angles autour des atomes d'oxygène.

En particulier, la comparaison entre les deux ensembles d'angles de torsion confirme une torsion plus marquée pour la première face carrée coiffée par O4^I de $[\pm 15,795(77)^\circ]$ et de $[\pm 5,832(77)^\circ]$ pour l'autre plan. De plus, les distances entre l'atome central Sr et le centre de chaque face carrée est différent de 0,6335 Å avec le premier plan contre 1,9326 Å pour le deuxième plan. L'angle dièdre entre les deux plans égal à 5,407(56)°.

Néanmoins, une telle distorsion dans notre polyèdre peut être liée à la position de l'atome O2 cela peut conduire à une grande différence entre les angles des deux faces (O1W O1 O2) et (O6O2 O6^{III}) où les distance comme suit (O1W-O1 : 3,2297(44) Å, O1W-O2 : 2,8599(39) Å) contre la deuxième face (O6-O2 : 3,4647(26) Å, O6-O6^{III} : 2,9324(32) Å). La moyenne des distances entre l'atome central Sr et les neuf atomes d'oxygène est de 2,6616 Å. en bon accord avec la valeur calculée avec le programme de VALENCE [2] pour le cation Sr²⁺ neuf fois coordonné. Les bonds de valences sont proches de 0,294, 0,341, 0,210, 0,372 et 0,204 unités de valence (u.v.) pour Sr – O1W, Sr – O6^{II}, Sr – O2W, Sr – O5 et Sr – O4^I, respectivement. Les bonds de valences sont 0,124, 0,227, 0,133 et 0,280 (u.v.). Pour Sr – O2, Sr – O6^{III}, Sr – O5^{III} et Sr – O1, respectivement. Ensuite, la somme des valences de liaison autour de l'atome de strontium, à savoir 2,185 (u.v.) est en bon accord avec le degré d'oxydation +2 de Sr.

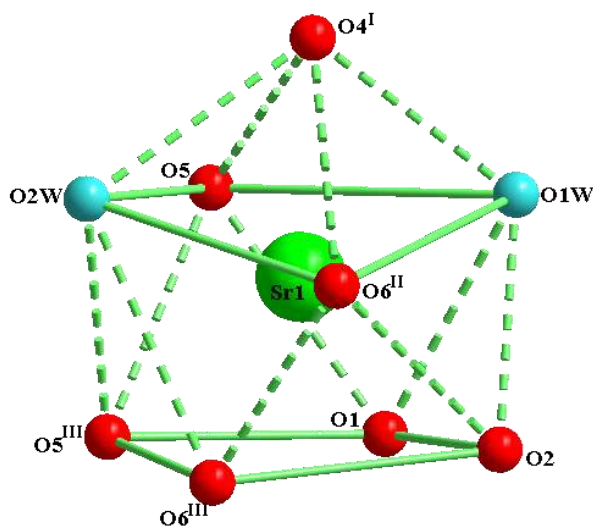


Figure 4: Le polyèdre de coordination (SrO9), antiprisme d'Archimède monocapé déformé.

e) Les projections :

Cette structure et un polymère de coordination unidimensionnel, cependant structurellement il s'agit d'un solide 3 D (**Figure5**). Les couches sont empilées dans une structure tridimensionnelle à l'aide des interactions faible.

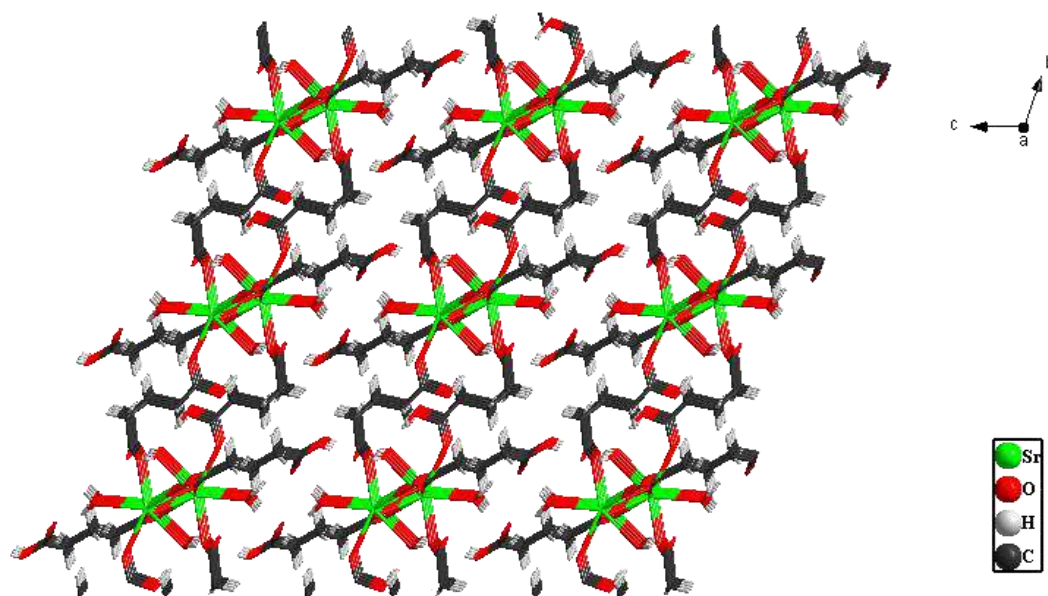


Figure 5: Une petite partie du solide tridimensionnel du composé (1).

La projection de la structure sur le plan (bc), montre la chaîne polymérique qui se développe
 →
 suivant l'axe b, est connectée par un ligand monoanion glutarate (glut^{-1}) via le mode de coordination monodenté et bidenté formant donc des chaînes infinies [suivant le code de symétrie : $(I) x, I+y, z$] avec une distance Sr... Sr égal à 10,1902 (9) Å (**Figure 6,7**).

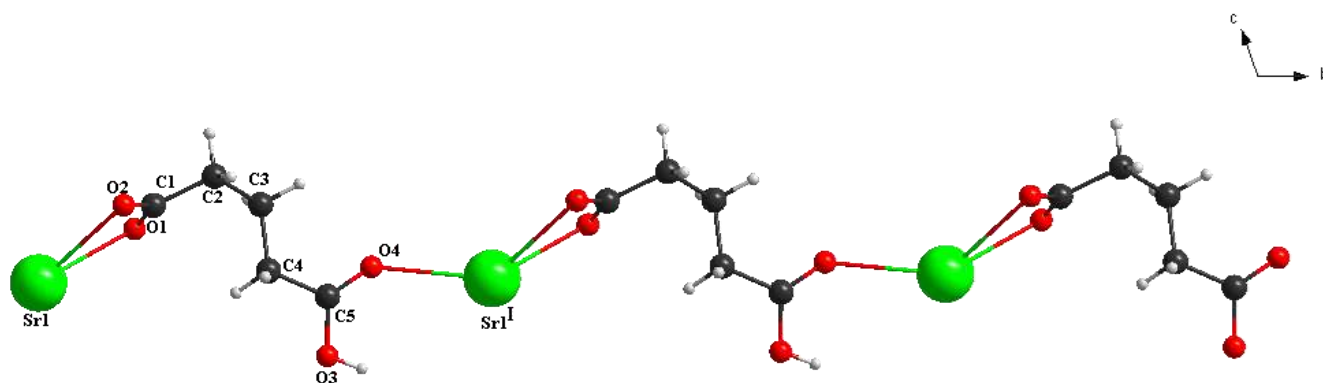


Figure 6: La chaîne polymérique dans le composé (1).

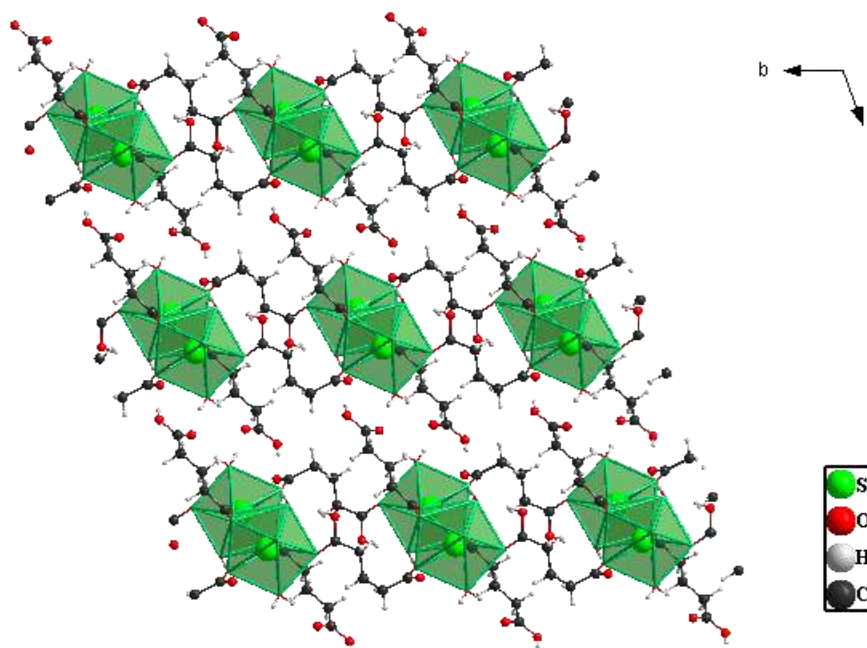


Figure 7: La projection de la structure sur le plan (bc).

La projection de la structure sur le plan (ac) montre le développement de la chaîne métallique sous forme de zigzag suivant l'axe a. Ces dernières couches se développent suivant l'axe c (Figure 8).

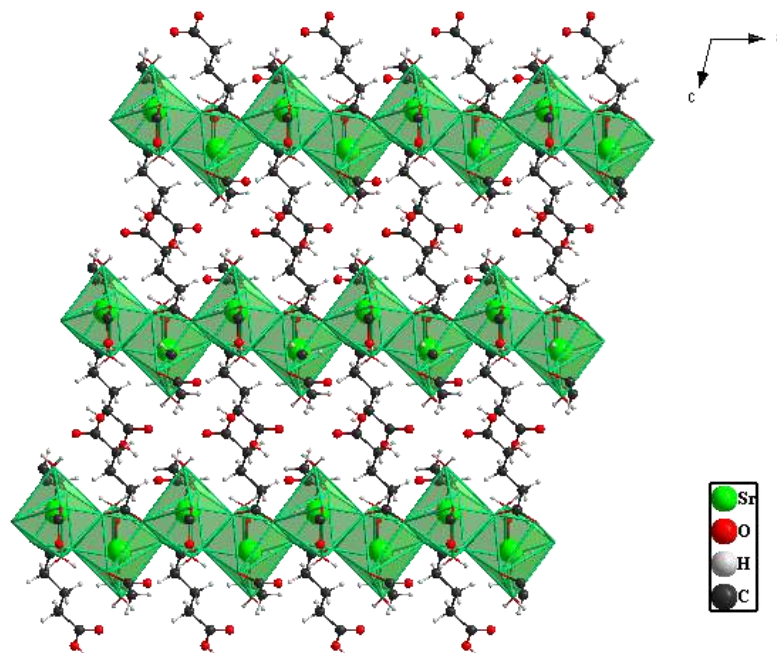


Figure 8: La projection de la structure sur le plan (ac).

Chapitre IV : Polymères de coordination à base de strontium et baryum

La projection de la structure sur le plan (ab) donne la présence des sous couches organiques qui forme des petites cavités dans l'empilement, ainsi que les sous couches hydratées mixtes qui se développe linéairement suivant l'axe b (Figure 9).

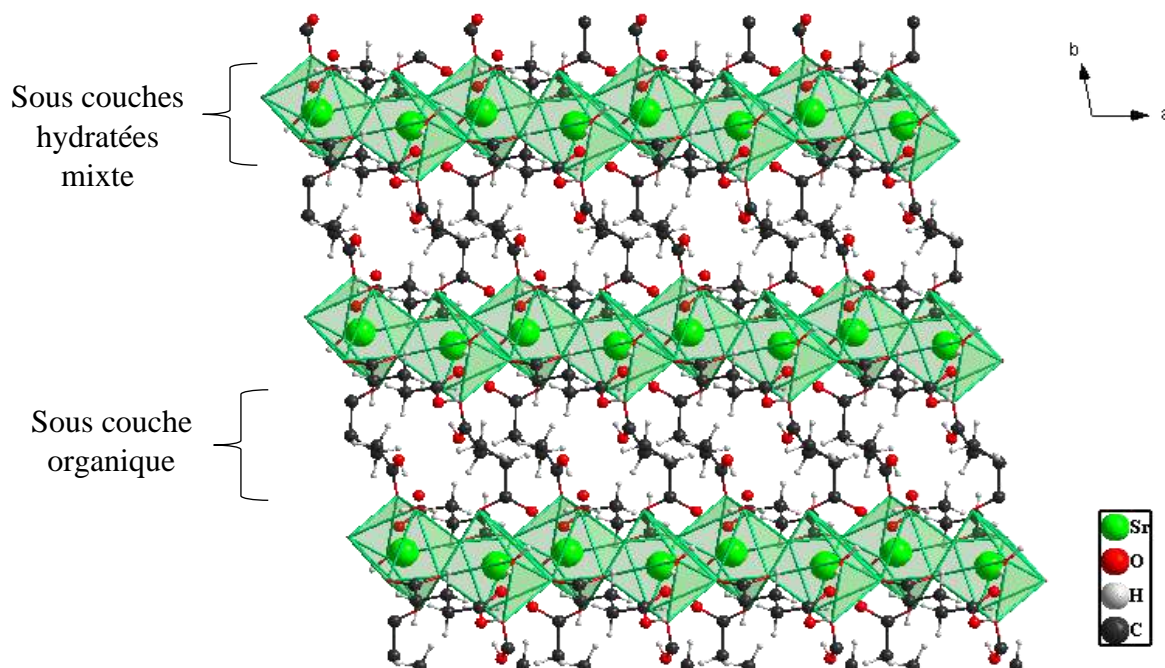


Figure 9: La projection de la structure sur le plan (ab).

2.2.3 Les liaisons hydrogène :

Dans ce polymère, toutes les liaisons hydrogène inter et intramoléculaire sont modérées [3] de type: O-H...O. elles sont différentes de celle trouvées dans la littérature (Tableau 3).

Tableau 3: La liste des liaisons hydrogène existant dans ce polymère.

D-H...A	Longueur de liaison (Å)			Angle (°)	Type
	D-H	H...A	D...A	D-H...A	
O2W-H2WA...O1 ⁱⁱ	0,88	1,89	2,719(3)	157	Modérer
O2W-H2WB...O2 ^{iv}	0,88	1,91	2,769(3)	168	Modérer
O1W-H1WA...O7	0,87	1,97	2,825(3)	168	Modérer
O1W-H1WB...O7 ^{vii}	0,87	1,97	2,828(3)	171	Modérer
O3-H3...O2W ^{vi}	0,84	1,78	2,611(3)	171	Modérer
O8-H8...O2 ^{vii}	0,84	1,81	2,633(3)	167	Modérer

Codes de Symétrie : (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $-x+2, -y+1, -z+2$.

Il y a deux molécules d'eau dans ce complexe. Le premier atome d'oxygène (O1W) il fournit deux liaisons hydrogène inter et intramoléculaire (**Figure 10**). Par contre, la deuxième molécule d'eau où (O2W) acte comme un atome donneur de deux liaisons hydrogène intermoléculaire (**Figure 11**). Toutes les liaisons hydrogène concernant les deux molécules d'eau sont de type O-H...O.

Les atomes O3 et O8 de ligand monoanion glutarate forment des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O avec l'atome d'oxygène (O2W) qui joue un rôle d'accepteur, et l'autre avec l'atome O2 du deuxième ligand monoanion glutarate (**Figure 12**).

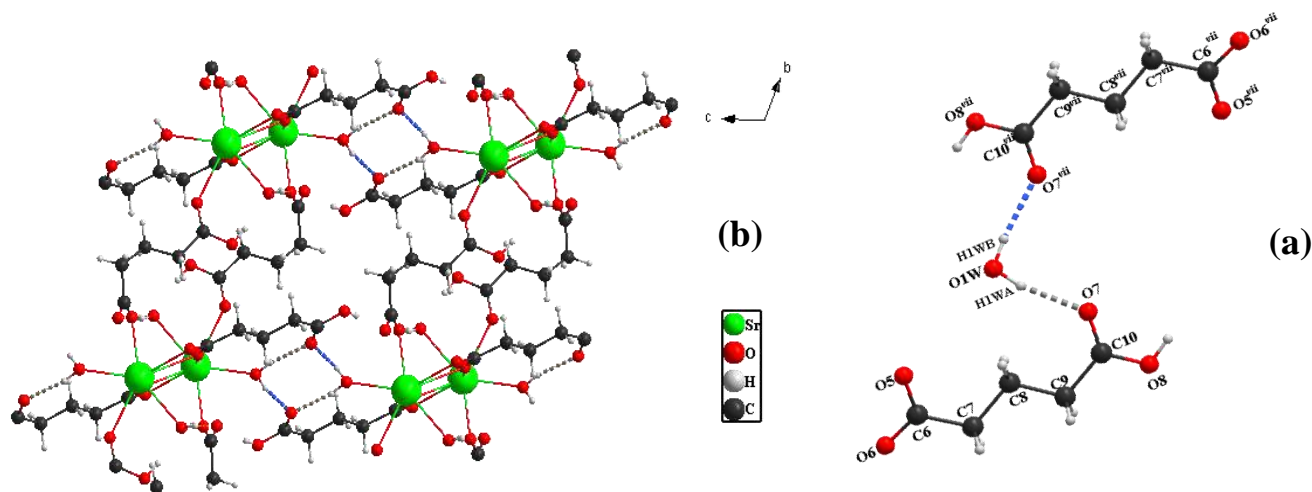


Figure 10: (a) Les deux liaisons hydrogène données par la première molécule d'eau (O1W), (b) leur emplacement dans l'empilement.

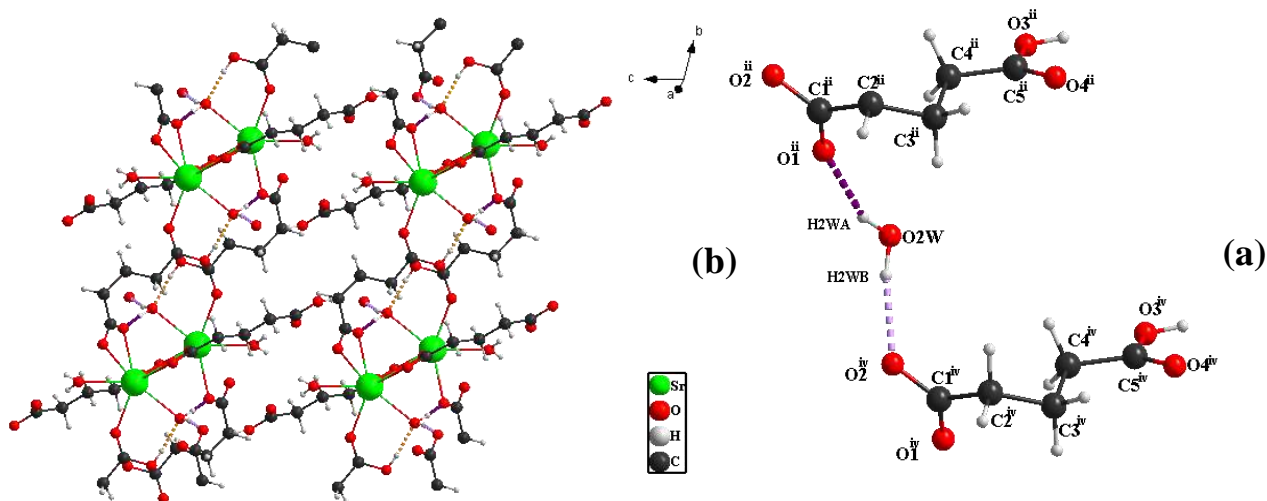


Figure 11: (a) Les deux liaisons hydrogène données par la deuxième molécule d'eau (O2W), (b) leur emplacement dans l'empilement.

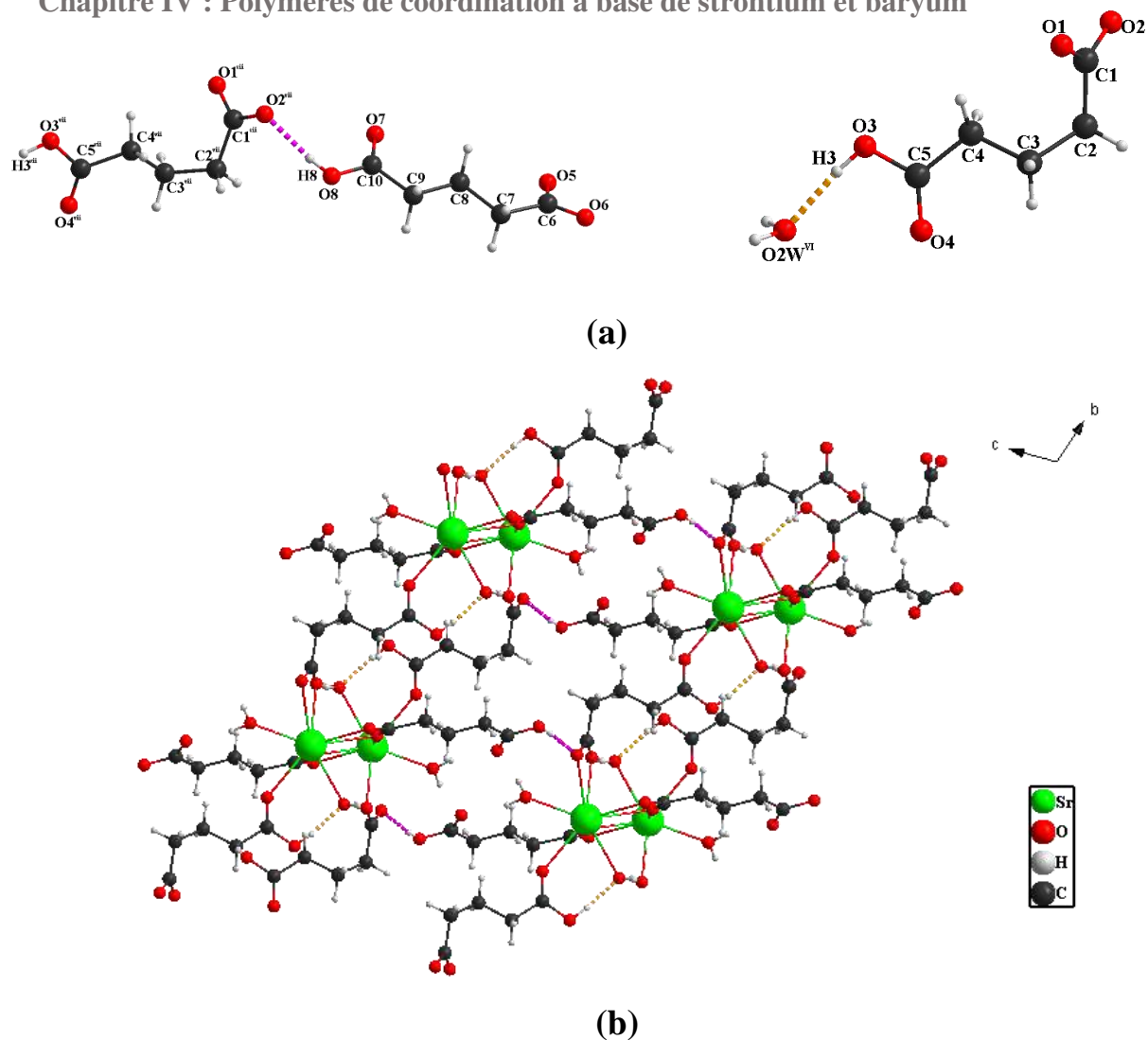


Figure 12: (a) Les deux liaisons hydrogène données par les deux groupements monoanion glutarate, (b) leur emplacement dans l'empilement.

a) Les graphes de modèle des liaisons hydrogène :

Pour bien comprendre l'arrangement des différentes entités de cette structure cristalline via des liaisons hydrogène, la théorie des graphes a été utilisée [4]. Les modèles de graphes des liaisons hydrogène existant dans cette structure a été réalisée par le programme Diamond version 3.2k [5]. Il y a deux modèles de motif R et S dans la structure. S concerne la liaison intramoléculaire O1W-H1WA...O7 avec un graphe unitaire de $S^1_1(3)$ (Figure 13). Et le motif R concerne le reste des liaisons hydrogène comme suit : les trois liaisons O1W-H1WB...O7^{vii} et O8-H8...O2^{vii}, O2W-H2WB...O2^{iv}, présent le même graphe unitaire $R^2_2(20)$ où la première et la deuxième liaison se développe suivant l'axe \vec{c} et la troisième suivant l'axe \vec{a} (Figure 14), le graphe unitaire de type $R^2_2(8)$ appartient à la liaison O2W-H2WA...O1ⁱⁱ qui se développe aussi suivant l'axe \vec{a} (Figure 15). Et enfin, O3-H3...O2W^{vii} qui a été la seule liaison qui se développe suivant l'axe \vec{b} avec un graphe unitaire de $R^1_1(5)$ (Figure 16).

Chapitre IV : Polymères de coordination à base de strontium et baryum

(Pour la clarté des figures on a supprimé quelque atome, il y a quelques liaisons qui font plusieurs graphes unitaires mais une seule pour chaque liaison a été créée).

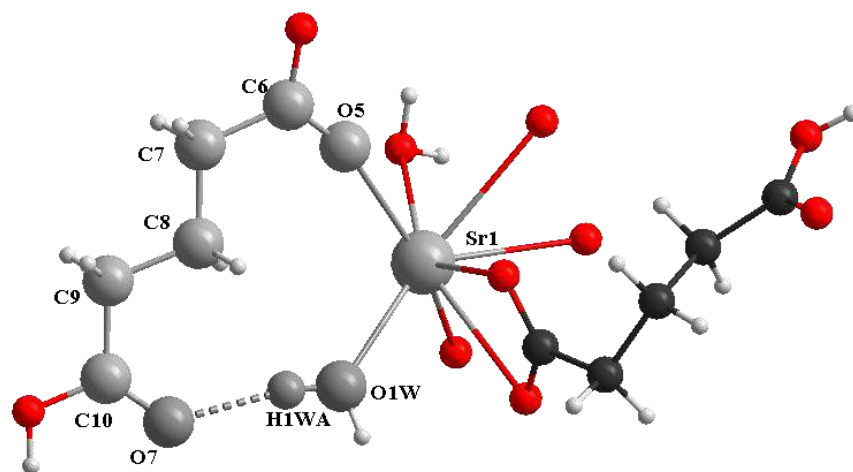
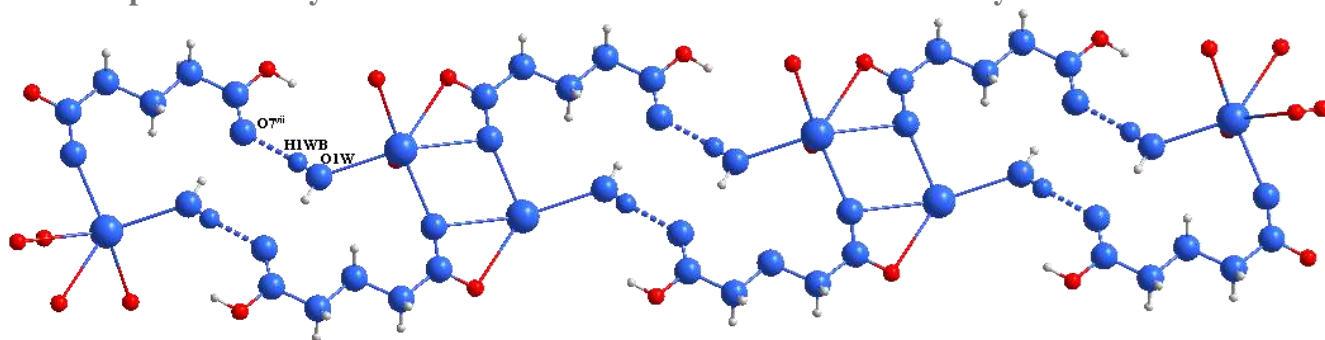
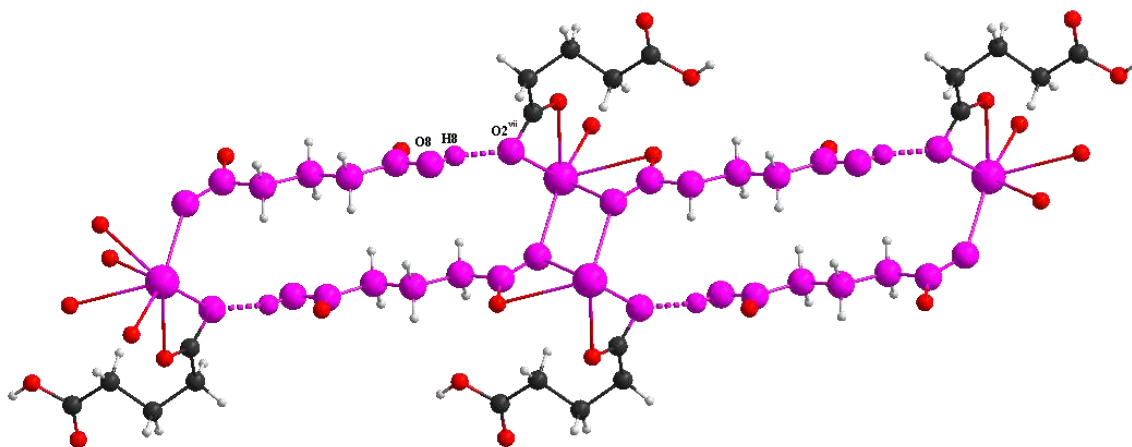


Figure 13: Modèles de motifs S du graphe unitaire S^2_2 (3) dans la structure.

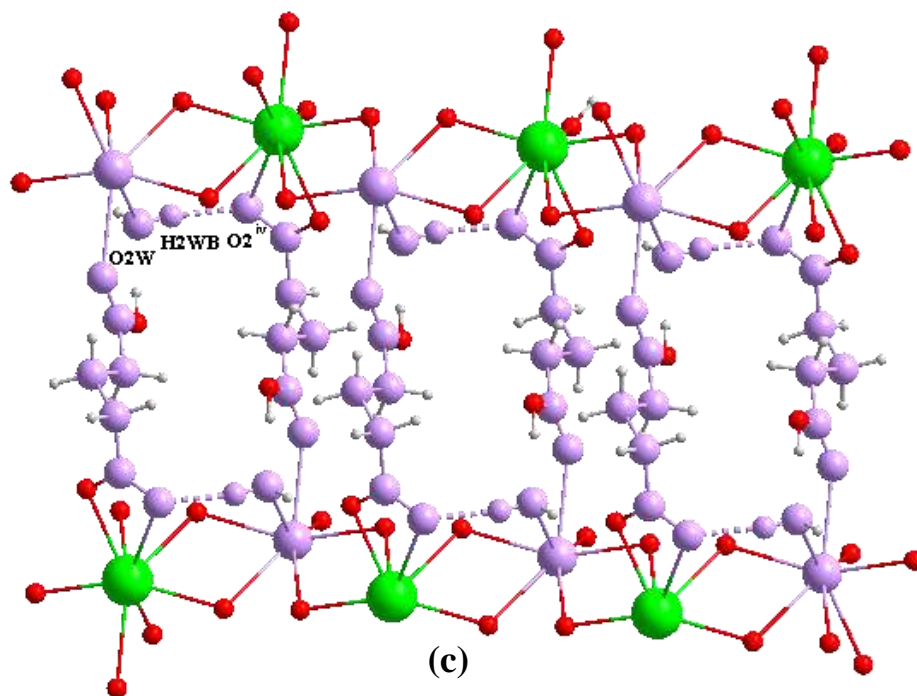
Chapitre IV : Polymères de coordination à base de strontium et baryum



(a)



(b)



(c)

Figure 14: Le graphe unitaire R^2_2 (20) des trois liaisons hydrogène qui se développe suivant l'axe \vec{c} (a), (b), et (c) le long de l'axe \vec{a}

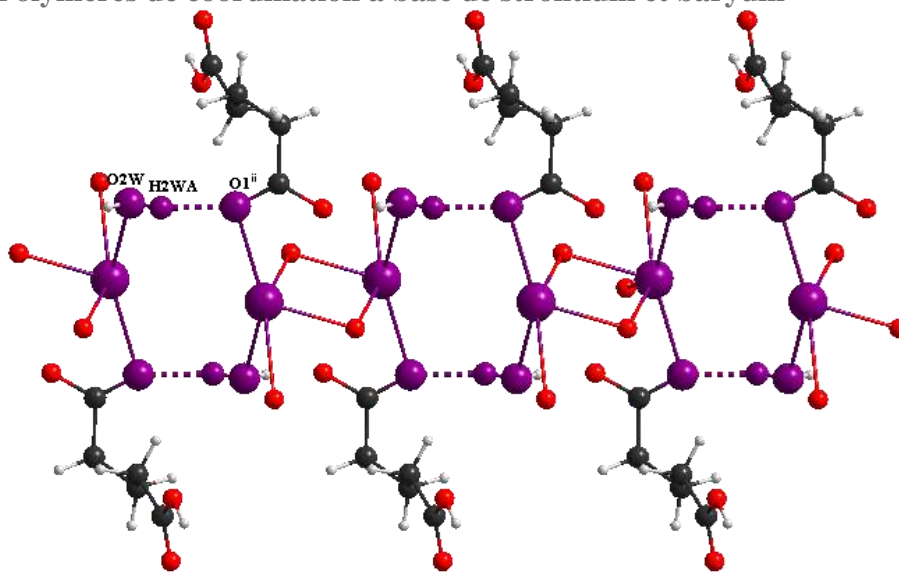


Figure 15: La liaison hydrogène qui se développe le long de l'axe a avec un graphe unitaire $R^2_2(8)$.

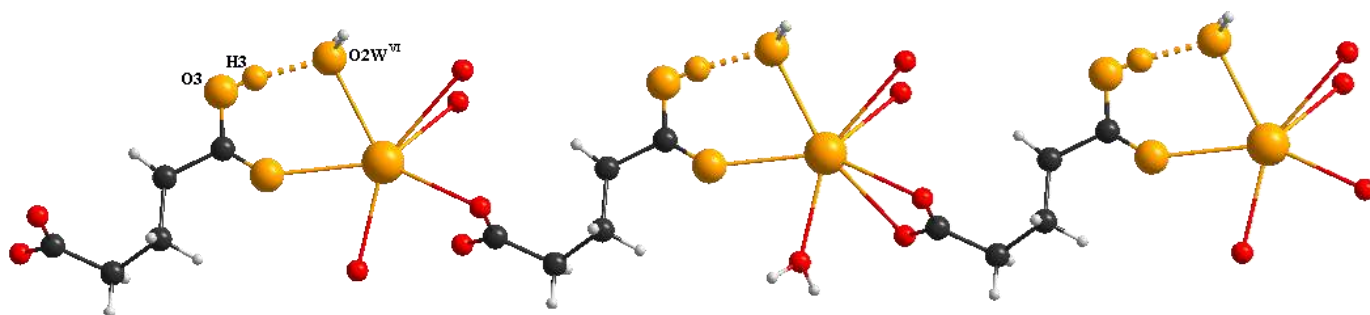


Figure 16: La liaison hydrogène qui se développe le long de l'axe b avec un graphe unitaire de $R^1_1(5)$.

b) Graphes binaires :

Les six liaisons hydrogène font des graphes binaire entre eux pour former des cycles et des chaînes infinis, alors les deux liaisons hydrogène donnée par les deux ligands monoanion glutarate (glut^{-1}) $\text{O3-H3}\dots\text{O2W}^{\text{vi}}$, $\text{O8-H8}\dots\text{O2W}^{\text{vii}}$ forme une chaîne infinis $N_2 = C^2_2(18)$ (Figure 17). Ensuite, la combinaison des deux liaisons hydrogène donnée par la première molécule d'eau $\text{O1W-H1WA}\dots\text{O7}$, $\text{O1W-H1WB}\dots\text{O7}^{\text{vii}}$ forme un cycle $N_2 = R^2_2(8)$ (Figure 18). Et le troisième couple des liaisons hydrogène sont les deux liaisons hydrogène donnée par la deuxième molécule d'eau $\text{O2W-H2WA}\dots\text{O1}^{\text{ii}}$, $\text{O2W-H2WB}\dots\text{O2}^{\text{iv}}$ qui forme un cycle $N_2 = R^2_1(10)$ (Figure 19).

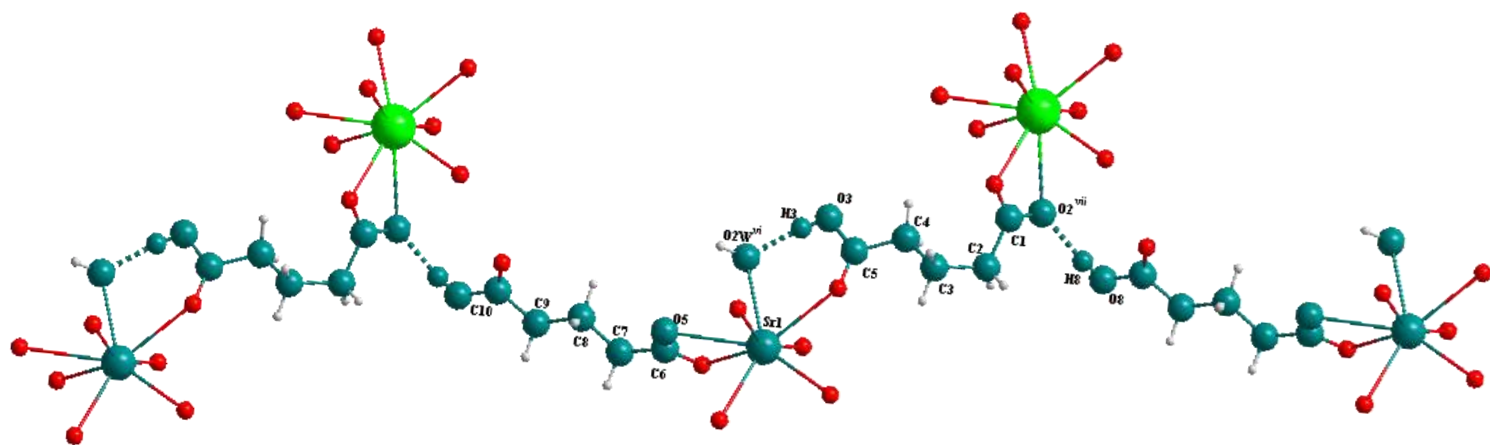


Figure 17: Modèles de motifs C^2_2 (18) du graphe binaire des liaisons hydrogène donnée par les deux groupements ($glut^{-1}$) dans la Structure suivant l'axe c .

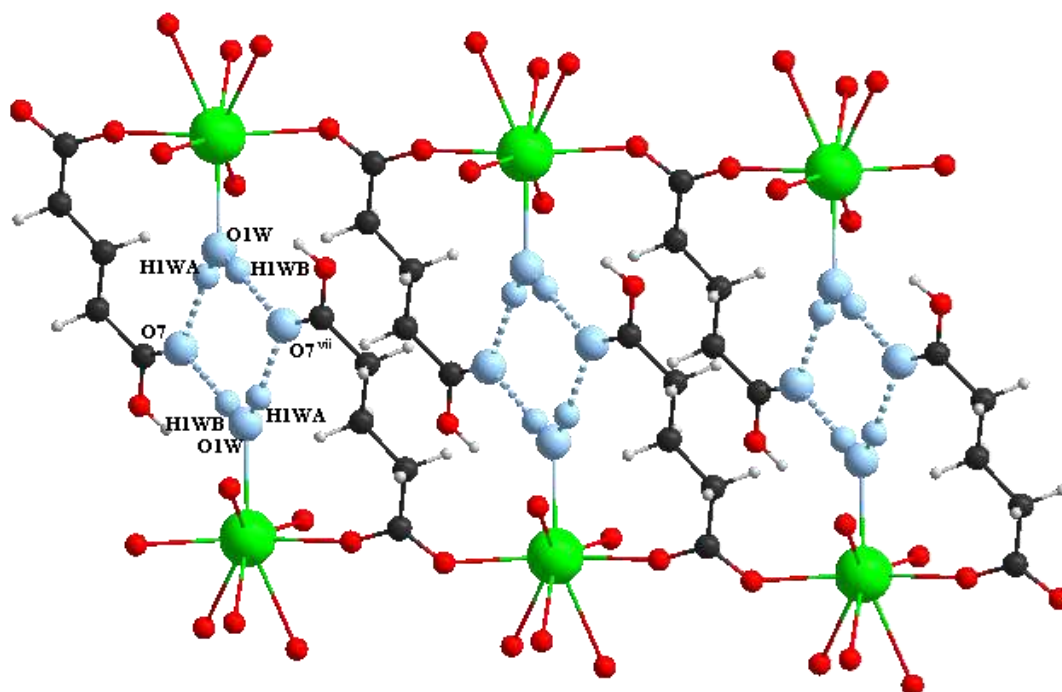


Figure 18: Modèles de motifs R^2_2 (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène données par (O1W) dans la Structure le long de l'axe a .

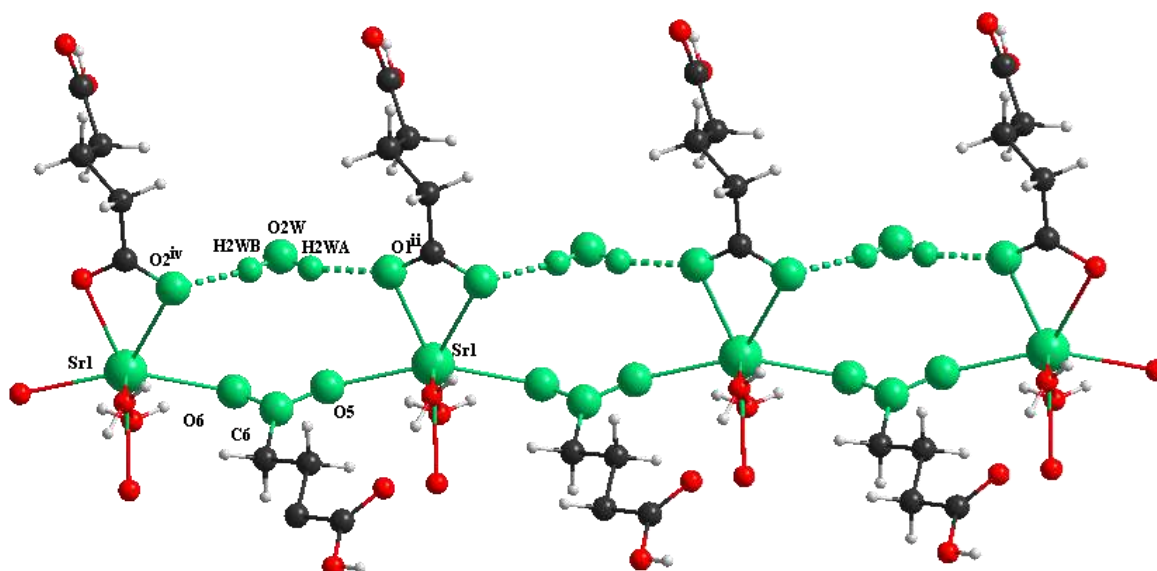


Figure 19: Modèles de motifs R^2_1 (10) du graphe binaire des liaisons hydrogène donnée par (O2W) dans la Structure suivant l'axe a .

La combinaison des deux liaisons hydrogène et donnée d'une part par la première molécule d'eau (O1W) et d'autre part par un groupement monoanion glutarate (glut^{-1}) formant ainsi des graphes binaires sous forme de cycle (**Figure 20,21**) comme suit :

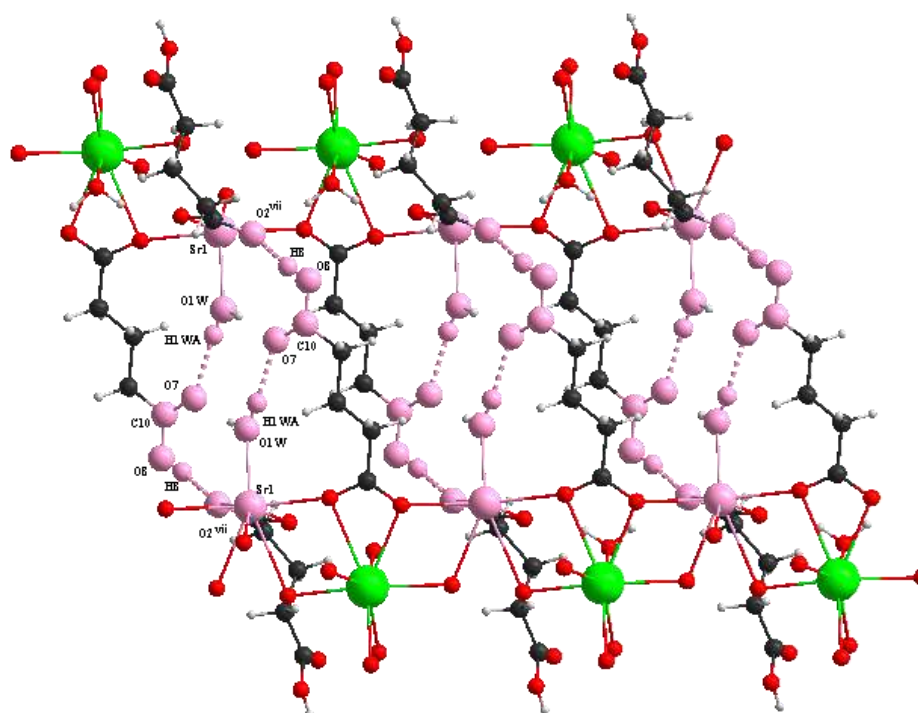


Figure 20: Modèles de motifs R^4_4 (16) du graphe binaire des liaisons hydrogène O1W-H1WA...O7 avec O8-H8...O2vii, dans la Structure le long l'axe a .

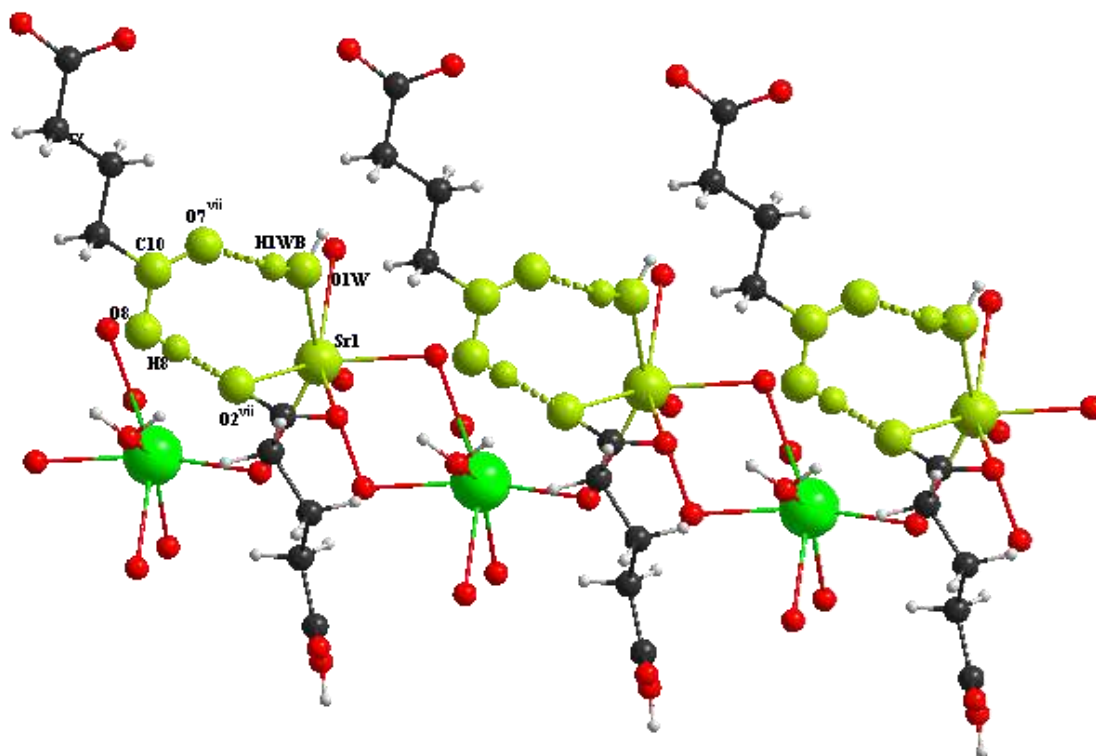


Figure 21: Modèles de motifs R^2_2 (8) du graphe binaire des liaisons hydrogène O1W-H1WA...O7^{vii} avec O8-H8...O2^{vii}, dans la Structure le long de l'axe a.

La combinaison des liaisons hydrogène est donnée d'une part par la deuxième molécule d'eau (O2W) et d'autre part par : le premier groupement monoanion glutarate et le deuxième groupement monoanion glutarate, pour donner des graphes binaires sous forme des cycles et des chaînes infinies (Figure 22, 23) comme suit :

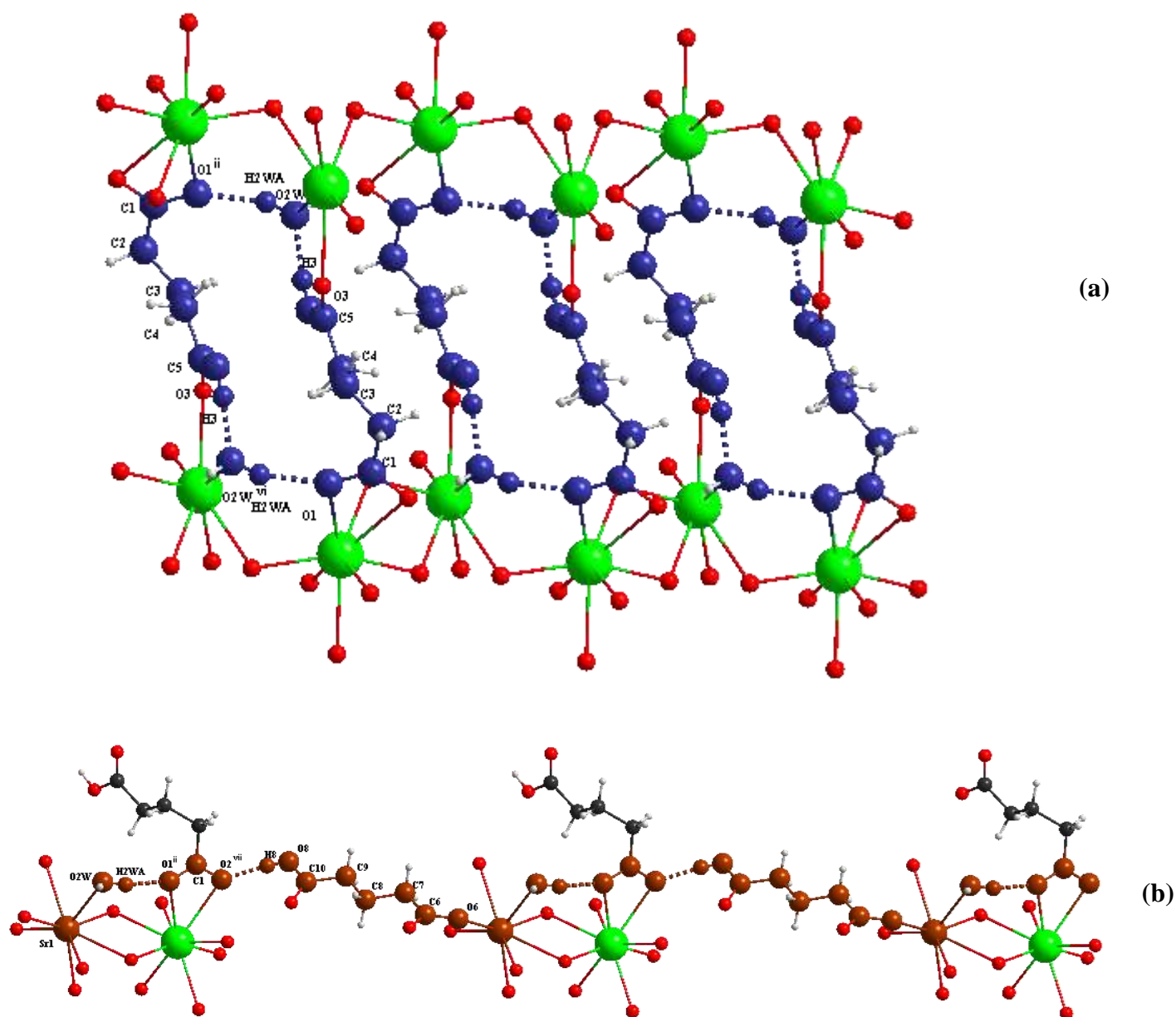


Figure 22: Modèles de motifs R^4_4 (20) et C^2_2 (14) du graphe binaire des liaisons O2W-H2WA...O1ii avec O3-H3...O2Wvi (a) le long de l'axe \vec{a} et O2W-H2WA...O1ii avec O8-H8...O2vii (b) suivant l'axe \vec{a} .

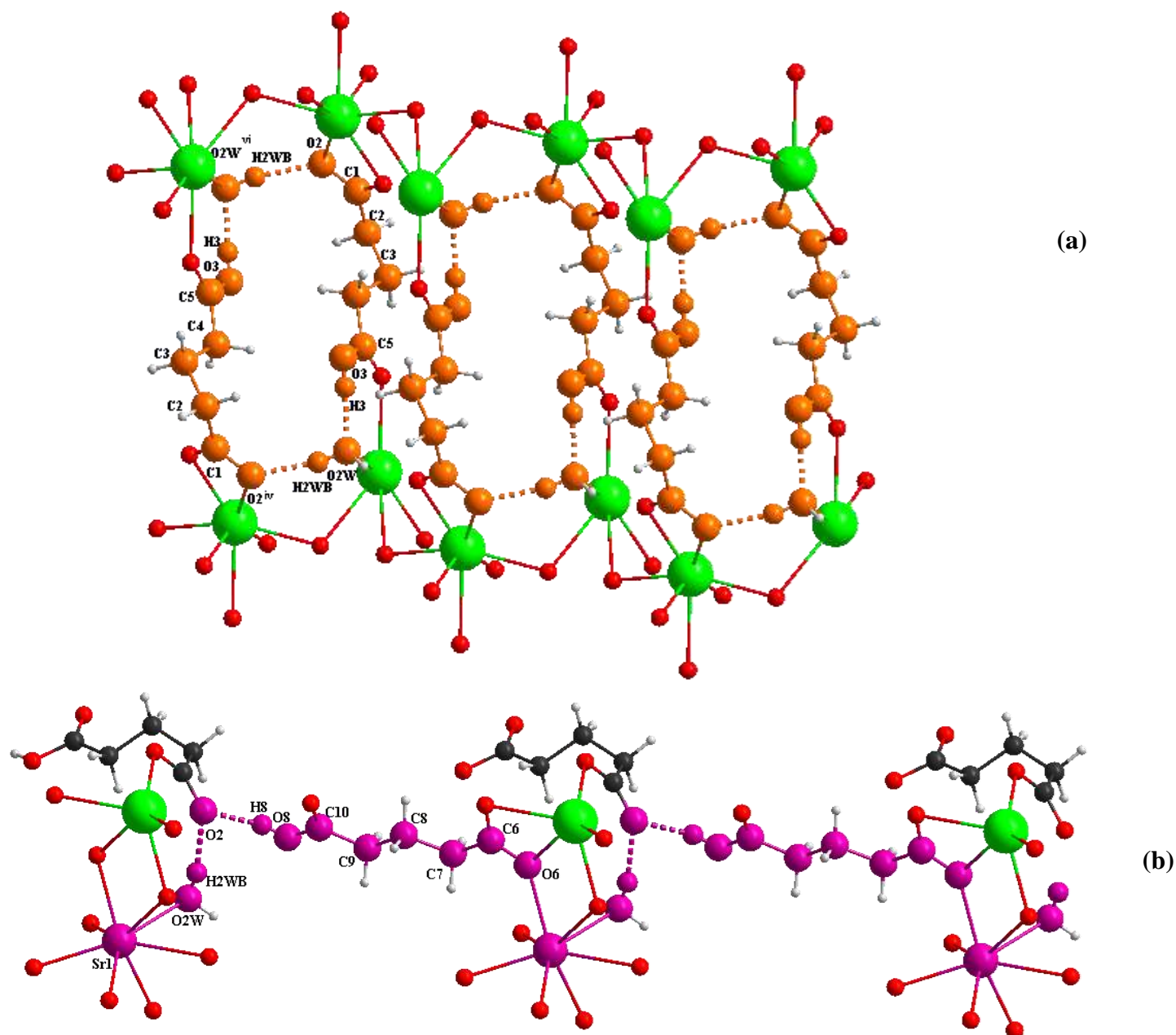


Figure 23: Modèles de motifs R^4_4 (20) et C^1_2 (12) du graphe binaire des liaisons O2W-H2WB...O2iv avec O3-H3...O2Wvi (a) le long de l'axe a et O2W-H2WB...O2iv avec O8-H8...O2vii (b) suivant l'axe c.

2.3 Analyse de la surface de Hirshfeld :

La surface d_{norm} Hirshfeld avec une résolution (high standard) tracées sur le composé (1) est présentée sur la (Figure 24). Cette figure montre des taches rouge vif sont dues aux interactions de contact étroit qui sont principalement responsables aux interactions O-H...O existé dans la structure. Les petites taches rouges très claire jusqu'aux taches blanches sont dues aux contacts moi étroit aux

très faibles dû aux interactions de van der Waals, ainsi que les zones bleues montre les atomes voisins qui sont trop éloignés pour interagir de manière significative les uns avec les autres.

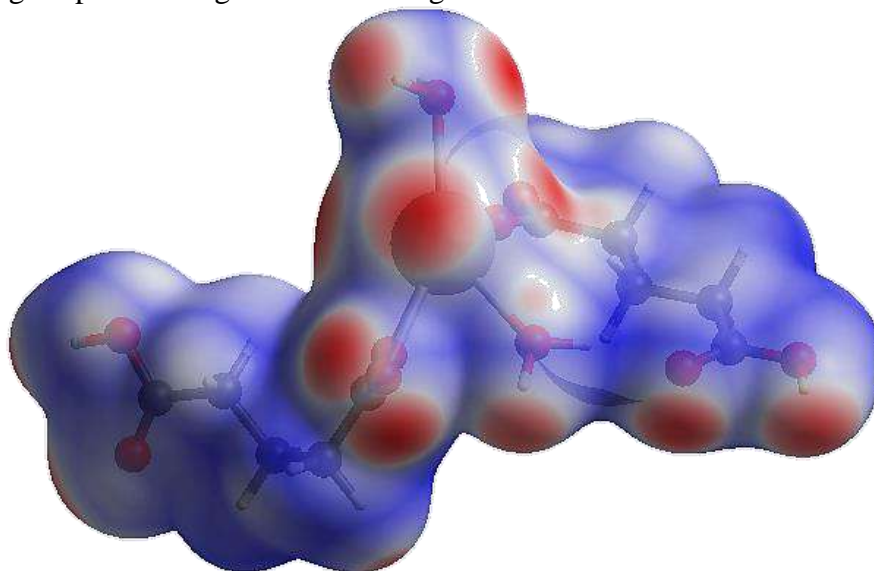


Figure 24: La Surface de Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (1).

Les (**Figures 25,26**) illustre des graphiques d'empreintes digitales 2D et des contributions en pourcentage de divers contacts intermoléculaires pour le composé (1). Les graphiques d'empreintes digitales peuvent être décomposés pour mettre en évidence des contacts étroits de paires d'atomes particuliers. La décomposition permet de séparer les contributions de différents types d'interaction, qui se chevauchent dans l'empreinte digitale complète (**Figure 27**).

Donc les proportions les plus significatives de contacts sont observées pour l'interaction réciproque O-H et H-H (41,6% et 40,8%) respectivement, qui sont présentes dans presque tous les points dispersés du tracé global d'empreintes digitales (**Figure 27**), La proportion d'interactions Sr-O, reflétées sous forme d'aile à gauche de l'empreinte digitale ($de > di$, O-Sr) et à droite ($de < di$, Sr-O) donc le contact réciproque est d'environ 7,1%, on observe également l'interaction O...O qui ce situé on haut de l'empreinte avec un pourcentage de 5,6% et d'autre contact qui ont des valeur moins de 5% comme H...C et O...C avec des valeur 3,6% ; 1,2% respectivement.

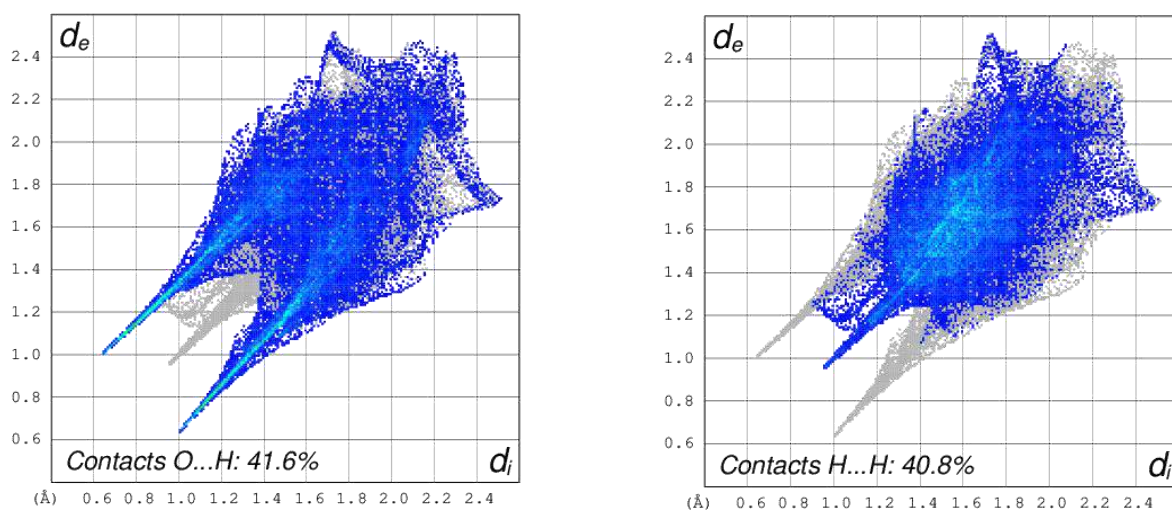


Figure 25: Les tracés d'empreintes digitales 2D des interactions (O...H et H...H) les plus significatif dans le composé (1).

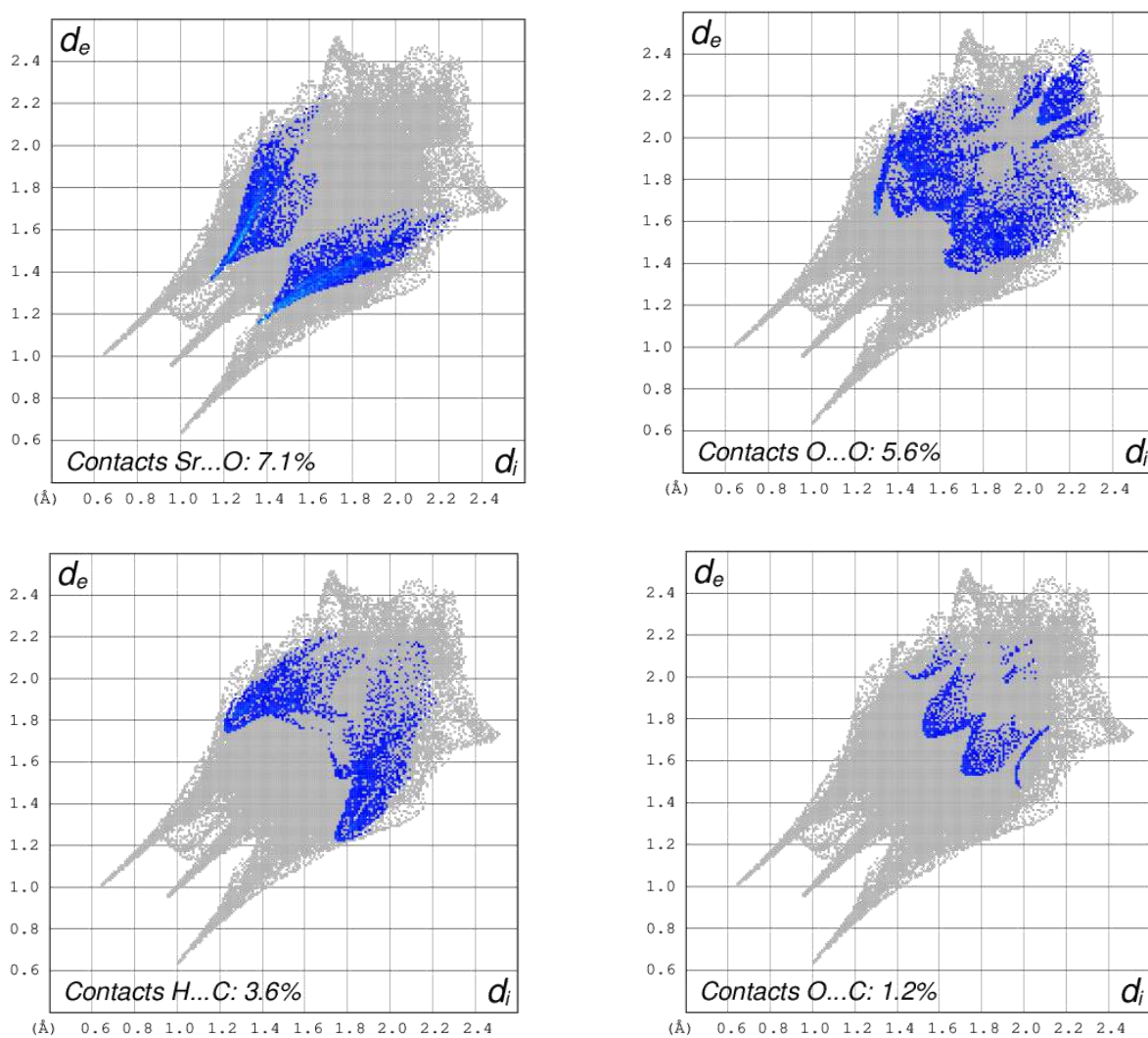


Figure 26: Les tracés d'empreintes digitales 2D des différentes interactions dans ce composé.

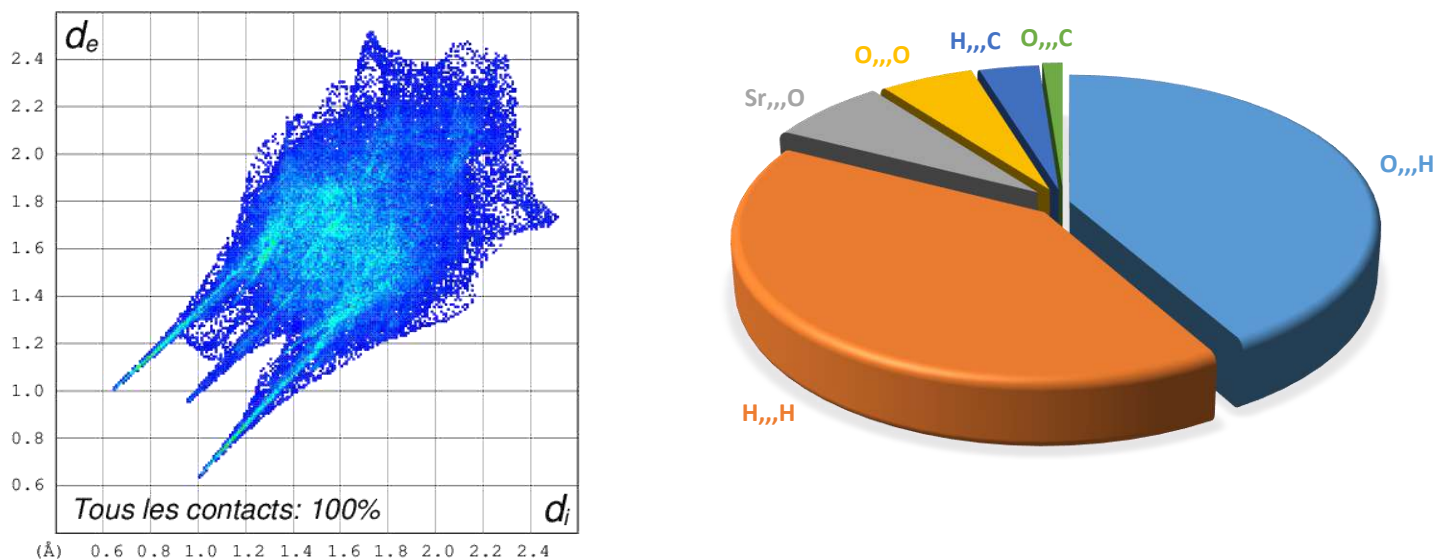


Figure 27: L'empreinte digitale 2D complète du composé (1) et son graphique cyclique.

2.4 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

Les données de diffraction des rayons X sur poudre, issue du broyage des cristaux du composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (pour confirmer la maille, le système cristallin et bien sûr pour comparer le diagramme expérimental à celle du théorique obtenu par le logiciel mercury, de sorte que le composé est monophasé) ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du Diffractomètre Bruker D8 Advenced. L'enregistrement des données s'effectue sur le domaine angulaire 5° - 50° avec un pas de $0,01^\circ$ (2θ) et temps de comptage de 30s par pas (**Figure 28**).

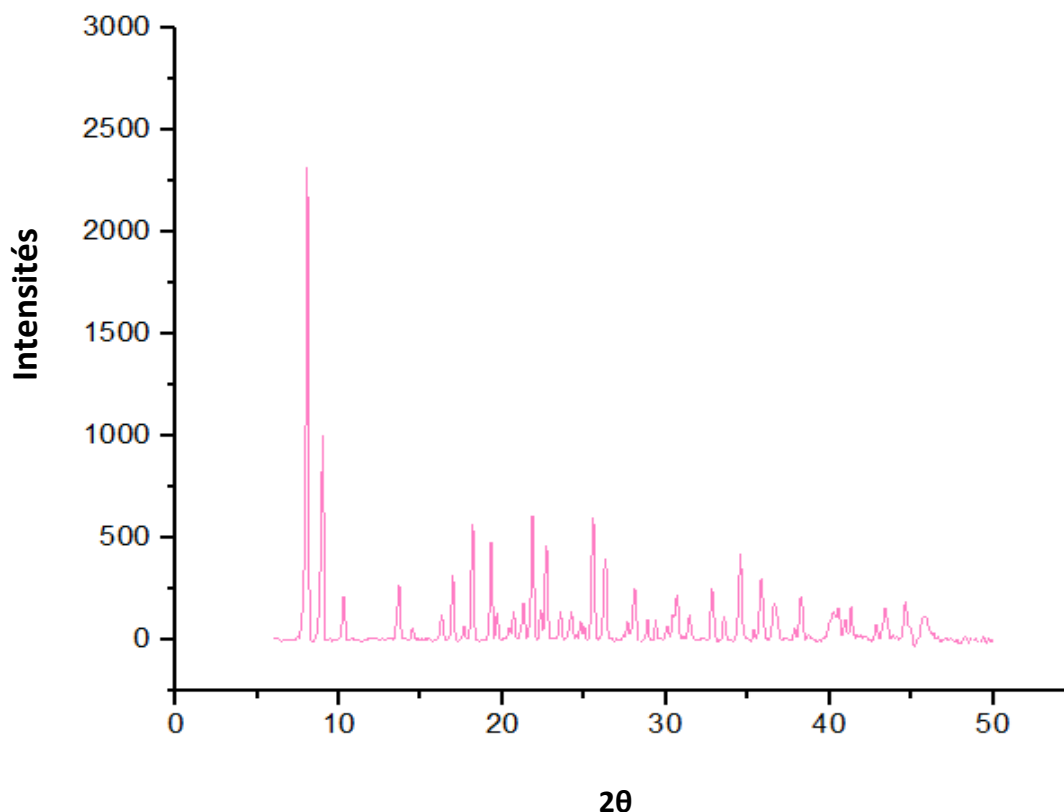


Figure 28: Diagramme de poudre expérimentale du composé (1).

L'indexation du diagramme de poudre de ce composé réalisée à l'aide du programme DICVOL04 [6] a conduit à une solution triclinique de paramètres : $a= 11,6181(4)$, $b= 10,25(4)$, $c= 7,0228(4)$, $\alpha= 96,651(3)^\circ$, $\beta= 101,927(3)^\circ$, $\gamma= 104,261(3)^\circ$ et $V= 780,68 \text{ \AA}^3$, avec les figures de mérites [$M(20) = 24,8$ et $F(20) = 61,7 (0,0098 ; 33)$]. Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [7]. Les paramètres obtenus après l'affinement et les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace, sont présentés dans le **Tableau 4**. Cette maille est en accord avec celle trouvée par la diffraction des rayons X sur monocristal.

Un examen attentif des données disponibles dans le diagramme de diffraction a révélé des absences systématiques cohérentes avec le groupe spatial $P-1$.

Tableau 4: Les données cristallographique de la poudre du composé (1)

Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P-1</i>
Paramètres de maille	$a = 11,6312 (6) \text{ \AA}$ $b = 10,2667 (6) \text{ \AA}$ $c = 7,0296 (6) \text{ \AA}$ $\alpha = 96,6355 (4)^\circ$ $\beta = 101,9273 (4)^\circ$ $\gamma = 104,3278 (4)^\circ$
Volume	$783,37 (6) \text{ \AA}^3$
M (20)	21,6
F (20)	49,1 (0,0123 ; 33)

L'échantillon était donc homogène et monophasé avec les résultats obtenus du diagramme de poudre expérimental et par la superposé de ce dernier avec celle du diagramme théorique trouvée à partir du programme mercury (**Figure 29**).

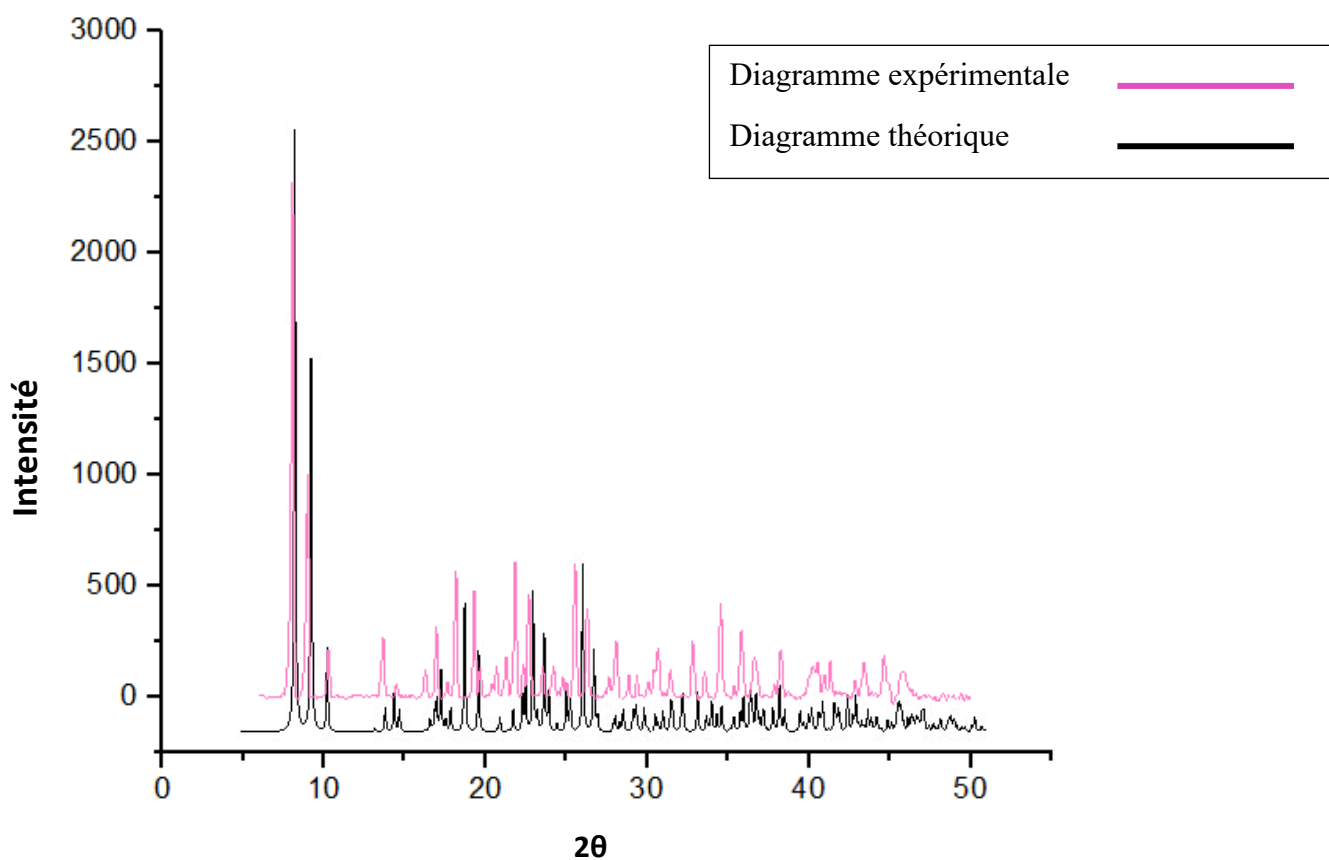


Figure 29: Diagramme de poudre expérimentale et théorique du composé (1).

2.5 Caractérisations par spectroscopie infrarouge :

L'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques de ce composé synthétisé (**Figure 30**).

Les pics autour de 3400 cm^{-1} peuvent être associés aux modes de vibration d'étirement O – H des molécules d'eau [8], et les vibrations d'étirement C-H sont à l'environ de 3000 cm^{-1} qui est la région caractéristique pour l'identification facile des vibrations d'étirement C-H dans ce composé a été remarqué à 2927 cm^{-1} . La liaison O-H de l'acide carboxylique manifeste dans la région $2500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ donc a été observée à 2595 cm^{-1} . Les deux bandes 1543 cm^{-1} et 1421 cm^{-1} sont attribués à l'acide C-O carboxylique par contre la mode vibrationnelle du C=O acide carboxylique a été observé sur les pics 1686 et 1726 cm^{-1} . Les pics observés de 885 cm^{-1} jusqu'à 1306 cm^{-1} sont attribué à la bande vibrationnel C-C de l'acide glutarique. Toutes les bandes observées sont à l'environ à celle donnée dans la littérature [9, 10].

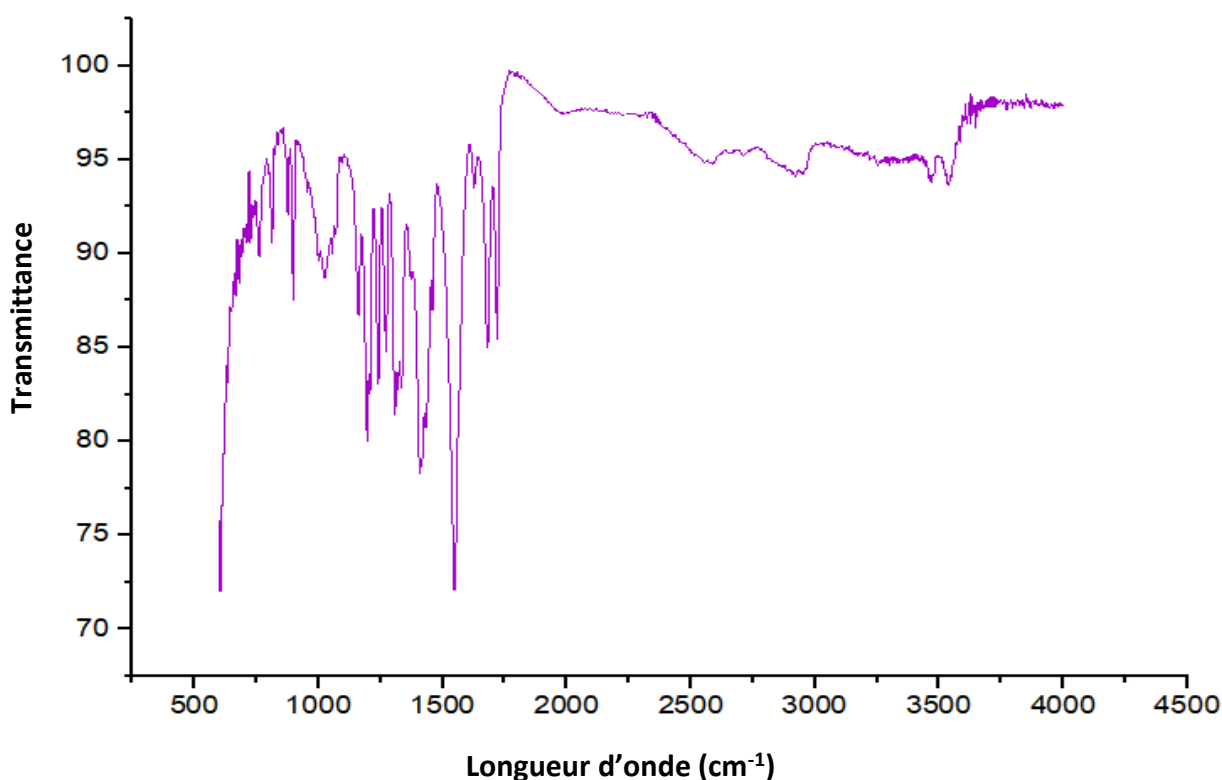


Figure 30: Spectre IR du Composé (1).

2.6 Analyse thermogravimétrique (ATG):

La courbe TG obtenue lors de la décomposition de $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ réalisée sous air entre la température ambiante et 800°C avec un débit de chauffage entre 25 à 10 k/min représentée sur la (Figure 31).

Une perte de masse de 7,89% (perte de masse théorique : 9,32%) observée à 114°C est en accord avec le départ des deux molécules d'eau.

La perte de masse observée à partir de 114°C jusqu'à 377°C , c'est-à-dire environ 30,46% correspond à la formation de la phase $[\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2]$ où la perte de masse théorique un peu plus grand de 36,36%.

La dernière étape remarquée entre 531°C à 670°C donne lieu à la formation du carbonate de strontium SrCO_3 avec une perte totale de cette région de 22,85% avec une valeur calculer plus moins de 16,06%.

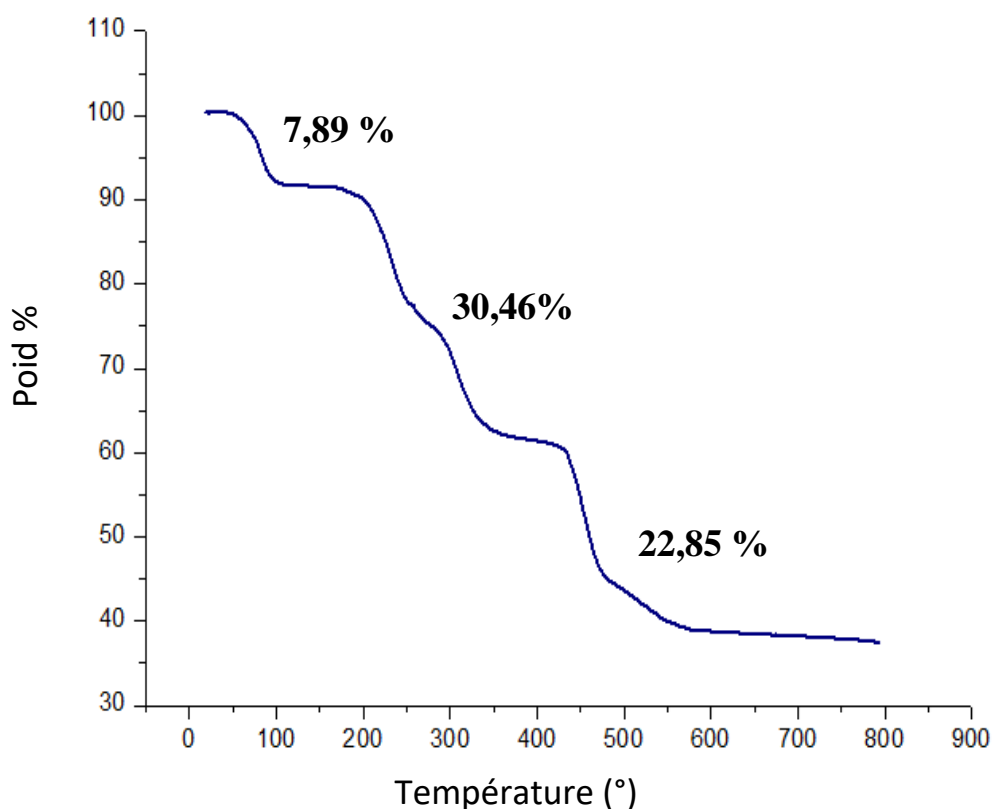


Figure 31: Analyse thermogravimétrique (ATG) issue de la décomposition thermique de composé (1).

3 LE COMPLEXE : $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$ (2)

3.1 Préparation :

Une synthèse par voie aqueuse a été utilisée, l'acide glutarique (132,1 mg, 1 mmol) a été ajouté à une solution de NaOH (40 mg, 1 mmol) dissoute dans (5 ml) d'eau distillée. Chlorure de baryum (244,28 mg, 1 mmol) a été ajouté à la solution précédente et finalement l'imidazole solide (68,08 mg 1 mmol) a été ajouté à la solution incolore. La solution homogène obtenue a été agitée pendant vingt-quatre heures à température ambiante. Après plusieurs jours par évaporation lente, des cristaux sous forme de tiges incolore ont été obtenus et filtrés, lavés avec de l'eau distillée froide et séchés à l'aire libre (rendement 21%).

3.2 La diffraction des rayons X sur monocristal :

3.2.1 Résolution et affinement de la structure :

Un cristal de dimensions $0,13 \times 0,09 \times 0,07 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEXII.

Sur les 11613 réflexions enregistrées pour cette structure, seules 1930 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont présentées dans le (Tableau 5).

Tableau 8: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$.

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	$[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$
Masse molaire	607,36 g/mol
Système cristallin	Tetragonal
Groupe d'espace	$I4_1/a$
Paramètres de maille	$a = 23,1527 (8) \text{ \AA}$ $c = 14,1819 (6) \text{ \AA}$

Données cristallographiques

Volume	$V = 7602,2 (6) \text{ \AA}^3$
Z	16
Température	296 K
Longueur d'onde Mo Kα	0,71073 \AA
Densité calculée	2,123 Mg m ⁻³
Dimensions du cristal	0,13 × 0,09 × 0,07 mm ³ .
Forme et couleur	Des tiges, incolore

Conditions d'enregistrement

Diffractomètre	Bruker APEX II
Réflexions mesurées	11618
Réflexions indépendantes	2111
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	1927
R_{int}	0,030
Domaine de θ	$\theta_{\min} = 2,4^\circ$, $\theta_{\max} = 21,2^\circ$
Réflexions enregistrées	$23 \geq h \geq -23$ $23 \geq k \geq -22$ $14 \geq l \geq -11$

Conditions d'affinement

Nombre de paramètres	212
R	0,040
wR	0,105
Goof	1,06
(Δ/σ) max	0,001
$\Delta\rho_{\min}$	$-1,28 \text{ e \AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\max}$	$1,77 \text{ e \AA}^{-3}$

3.2.2 La description structurale :

a) L'unité asymétrique :

L'unité asymétrique de $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$ contient : deux cation de baryum, deux molécules d'eau coordinées, deux ligand glutarate (le premier est un monoanion et le deuxième est un dianion) et un atome de chlore coordonné (**Figure 32**).

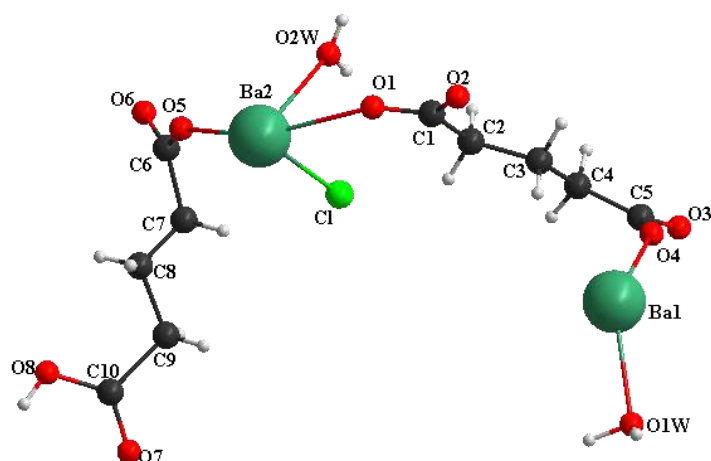


Figure 32: L'unité asymétrique de la structure (2).

b) La coordinance du baryum :

Le nombre de coordination des deux atomes de baryum est neuf. Le premier baryum est coordonné avec : deux monoanions glutarate monodentés, deux dianions glutarate monodentés, deux dianions glutarate bidentés, et un ligand aqua. Le deuxième baryum est coordonné avec : deux monoanions glutarate monodentés, deux ligand aqua, un seul atome de chlore coordonnée, un groupement monoanion glutarate bidenté et deux dianions glutarate monodentés (**Figure 33**).

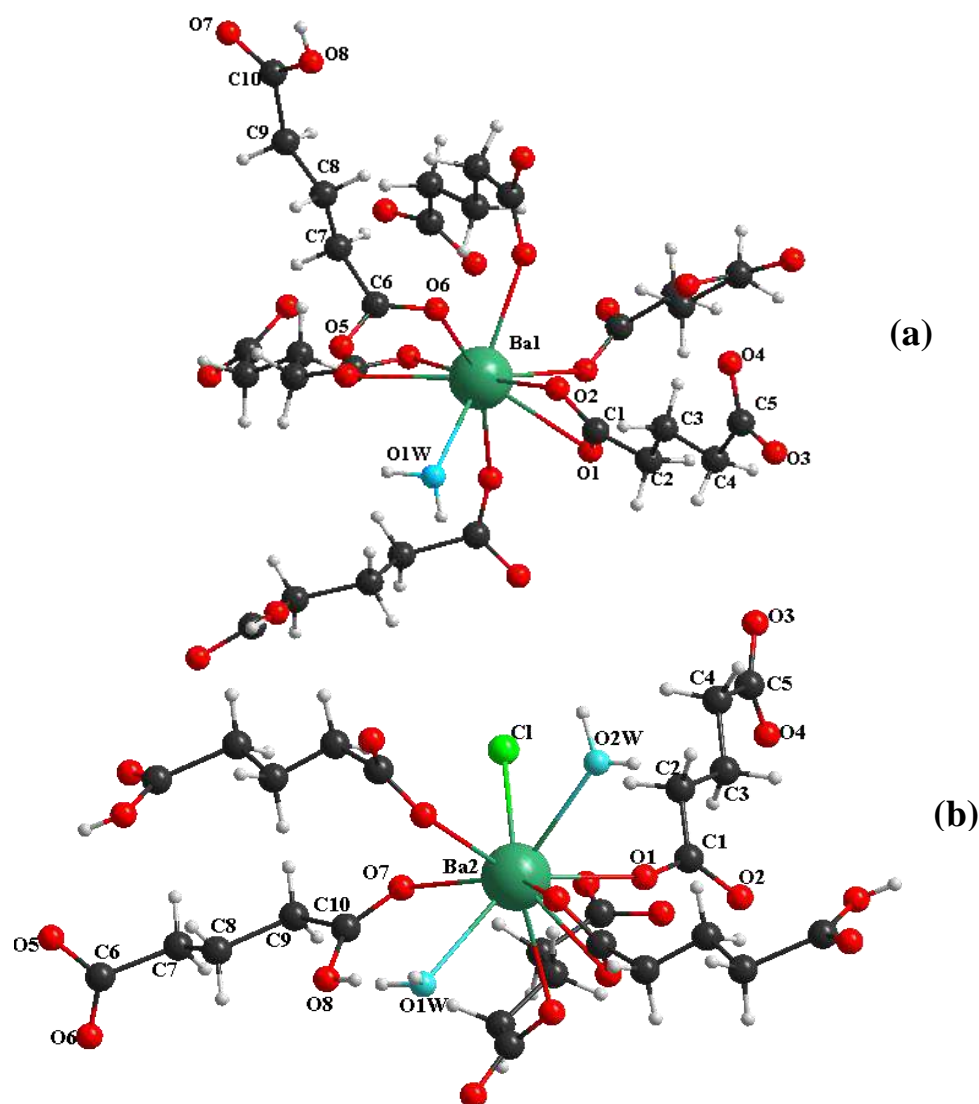


Figure 33: Le mode de coordination des deux cations baryum (a) pour Ba1, (b) pour Ba2.

c) Le groupement glutarate :

Le premier groupement (a) est un dianion glutarate (glut^{-2}), se constitué de cinq atomes de carbone (C1, C2, C3, C4, C5) et quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4). Les liaisons C–O varient entre 1,248(12) Å et 1,260(11) Å. Le groupe carboxylate est lié au six atomes du baryum [suivant les codes de symétrie : (I) $3/4-y, -3/4+x, 1/4+z$; (II) $3/4+y, 3/4-x, -1/4+z$; (III) $3/2-x, -y, -1/2+z$], avec un mode de coordination monodentate et bidentate chélaton, c'est un ligand ($\mu 6, k^8, \eta^1 : \eta^2 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^2$). Le deuxième groupement (b) est un monoanion glutarate (glut^{-1}), se constitué de cinq atomes de carbone (C6, C7, C8, C9, C10) et de quatre atomes d'oxygène (O5, O6, O7, O8). Les liaisons C–O varient entre 1,226(12) Å et 1,38(3) Å, notant alors que ce groupe carboxylate est lié à cinq atomes de baryum, qui ont les codes de symétrie suivants : [(IV) $1-x, 1/2-y, -z$; (V) $1-x, -y, -z$; (VI) $1/4+y, 3/4-x, 3/4-z$; (VII) $-1/2+x, y, 1/2-z$], avec un mode de coordination monodentate et bidentate

chélaton, c'est un ligand ($\mu 5, k^6, \eta^1 : \eta^1 : \eta^2 : \eta^1 : \eta^1$) (**Figure 34**). Les deux ligands glutarates dans cette structure présente une seule conformation (anti-anti) avec des angles de torsion de $179,66^\circ$ et $174,66^\circ$ pour le premier et $177,87^\circ$ et $168,17^\circ$ pour le deuxième.

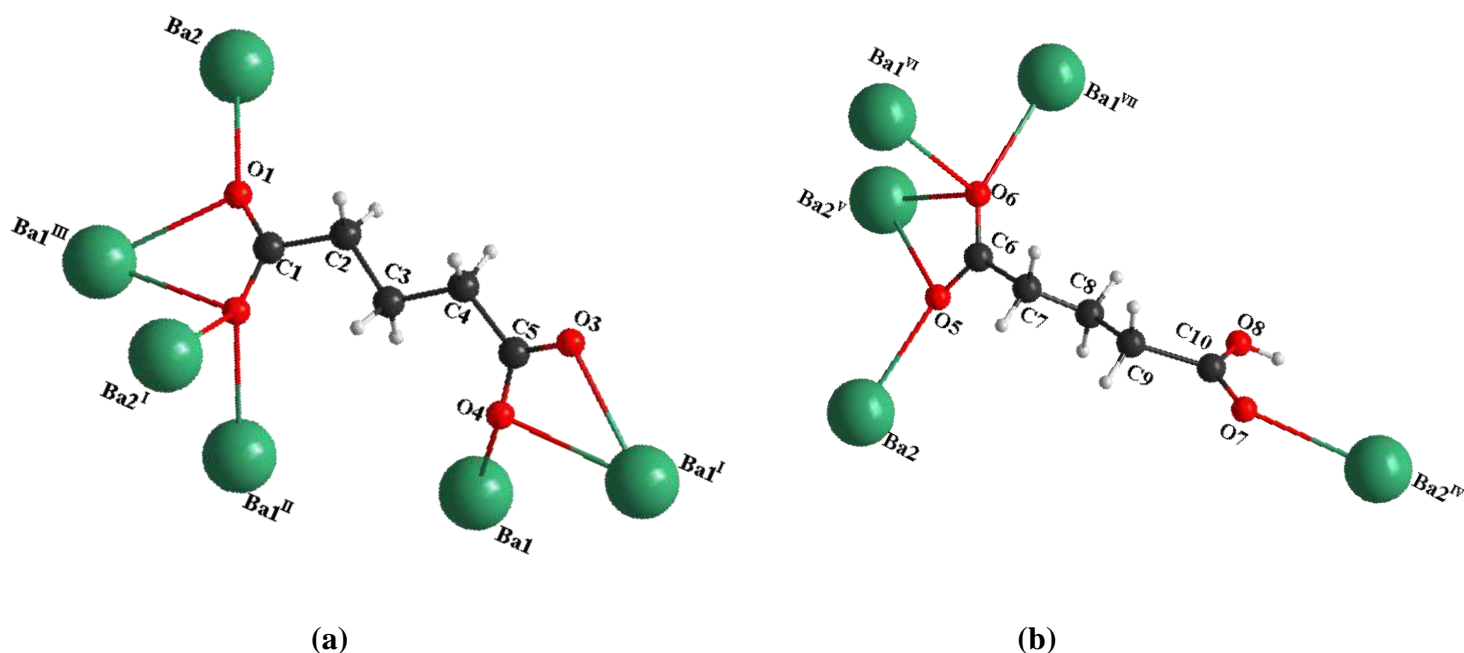


Figure 34: Mode de coordination du groupement glutarate (a) et (b) dans le composé (2).

d) Le polyèdre de coordination :

Le premier polyèdre de coordination (Ba1O9) peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé déformé (**Figure 35-(a)**), où la position du capuchon est occupée par O3^v du groupement glutarat, qui est séparé de Ba1 par 2,8049(97) Å.

Premièrement, l'écart moyen standard par rapport à la planéité de la face coiffée par O3^v [O1^W^{III}, O6^{IV}, O4^V, O6^{VI}] est de 0,4654 Å contre 0,0261 Å une légère déformation pour la deuxième face [O1^I, O2^{II}, O4, O2^I] (avec les codes de symétrie suivant : [(I) $3/2-x, -y, 1/2+z$; (II) $3/4-y, -3/4+x, 1/4+z$; (III) $5/4-y, -1/4+x, 3/4+z$; (IV) $3/4-y, -1/4+x, 3/4-z$; (V) $3/4+y, 3/4-x, -1/4+z$; (VI) $1/2+x, y, 1/2-z$]. La déformation de deux carrés est également perceptible à partir des angles autour des atomes d'oxygène.

En particulier, la comparaison entre les deux ensembles d'angles de torsion confirme une torsion plus marquée pour la première face carrée coiffée par O3^v de $[\pm 30,711(228)^\circ]$ et de $[\pm 1,589(197)^\circ]$ pour l'autre plan. De plus, les distances entre l'atome central Ba1 et le centre de chaque face carrée est différent de 0,8478 Å avec le premier plan contre 1,7155 Å pour le deuxième plan. L'angle dièdre entre les deux plans est égal à $11,263(151)^\circ$.

Chapitre IV : Polymères de coordination à base de strontium et baryum

Une telle distorsion est aussi liée aux contraintes induites à la fois par la position de coiffage et les deux arêtes pyramidales $O3^V - O1W^{III}$ et $O3^V - O4^V$ opposées [3,5893(107) Å et 2,1905(127) Å, respectivement]. La moyenne des distances entre l'atome central Ba1 et les neuf atomes d'oxygène est de 2,8207 Å, en bon accord avec la valeur calculée avec le programme de VALENCE [2], pour le cation Ba^{2+} neuf fois coordonné. Les bandes de valences sont proches de 0,255 ; 0,246 ; 0,327 ; 0,179 unités de valence (u.v.) pour Ba1-O1^I, Ba1-O2^I, Ba1-O4, Ba1-O2^{II}, respectivement. La valence de liaisons valent respectivement 0,262 ; 0,208 ; 0,172 ; 0,253 et 0,245 (u.v.) pour Ba1-O6^{VI}, Ba1-O4^V, Ba1-O6^{IV}, Ba1-O1W^{III} et Ba1-O3^V. La somme des valences de liaison autour de l'atome de baryum, à savoir 2,1 (u.v.), est en bon accord avec le degré d'oxydation +2 du baryum.

Le deuxième polyèdre de coordination (Ba2 (O8, Cl)) présente aussi un antiprisme d'Archimède monocapé déformé (**Figure 35-(b)**), où la position du capuchon est occupée par O5^{III} du groupement glutarat, qui est séparé de Ba2 par 2,9435(88) Å.

L'écart moyen standard par rapport à la planéité de la face coiffée par O5^{III}, [O6^{III}, O1W^I, O5, O2W^{IV}] est de 0,3166 Å contre 0,1448 Å pour la deuxième face [O2^I, O7^{II}, Cl, O1] (avec les codes de symétrie suivant : [(I) $1-x, 1/2-y, z$; (II) $3/4+y, 3/4-x, -1/4+z$; (III) $1-x, -y, -z$; (IV) $x, -0.5+y, -z$]. La déformation de deux carrés est également perceptible à partir des angles autour des atomes d'oxygène.

Ainsi, la comparaison entre les deux ensembles d'angles de torsion confirme une torsion plus marquée pour la première face carrée coiffée par O5^{III} de [$\pm 24,062(294)^\circ$] et de [$\pm 8,635(283)^\circ$] pour l'autre plan. De plus, les distances entre l'atome central Ba2 et le centre de chaque face carrée est différent de 1,3013 Å avec le premier plan contre 1,3793 Å pour le deuxième plan. L'angle dièdre entre les deux plans est égal à 5,963(171) °.

La position de coiffage et les deux arêtes pyramidales O5^{III} – O5 et O5^{III} – O6^{III} opposées montrent la distorsion de l'antiprisme [3,1734(121) Å et 2,1569(99) Å, respectivement]. La moyenne des distances entre l'atome central Ba2 et les neuf atomes est de 2,8352 Å, en bon accord avec la valeur calculée avec le programme de VALENCE [2], pour le cation Ba^{2+} neuf fois coordonné. Les bandes de valences sont proches de 0,185 ; 0,211 ; 0,153 ; 0,169 unités de valence (u.v.) pour Ba2-O2^I, Ba2-O1W^I, Ba2-O6^{III}, Ba2-O5^{III}, respectivement. Les bandes de valences sont 0,354 ; 0,232 ; 0,344, 0,219 et 0,729 (u.v.) pour Ba2-O5, Ba2-O7^{II}, Ba2-O1, Ba2-O2W^{IV} et Ba2-Cl, respectivement. La somme des valences de liaison autour de l'atome de baryum, à savoir 2,5 (u.v.) est en bon accord avec le degré d'oxydation +2 du baryum.

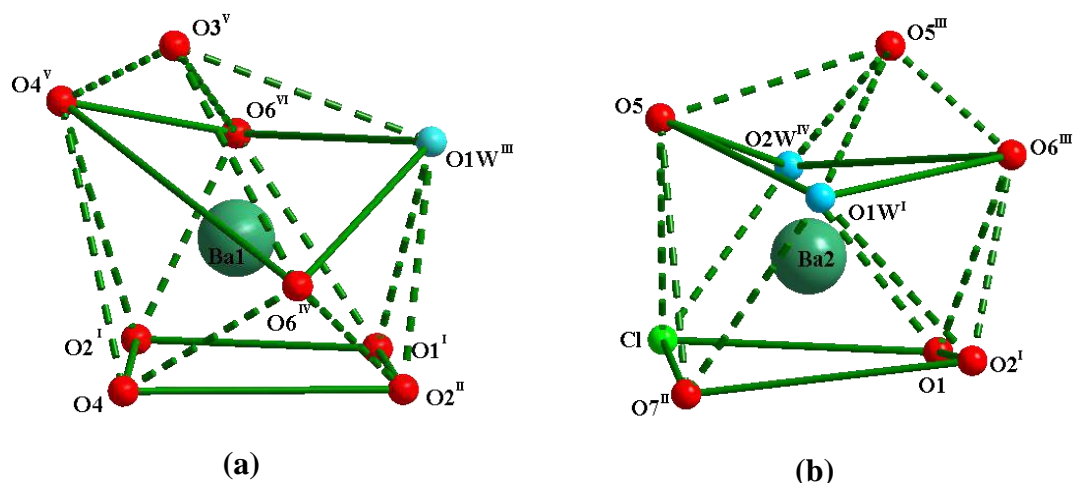


Figure 35: Les polyèdres de coordination, antiprisme d'Archimède monocapé déformé (a) pour $(Ba1O9)$ et (b) pour $(Ba2(O8,Cl))$.

e) Les projections :

En général les polymères de coordination sont limités uniquement à une ou deux dimensions [11]. Dans cette structure le polymère de coordination est tridimensionnel, donc c'est un (Metal Organic Frameworks MOF's), et structurellement il s'agit d'un solide 3 D (**Figure 36**).

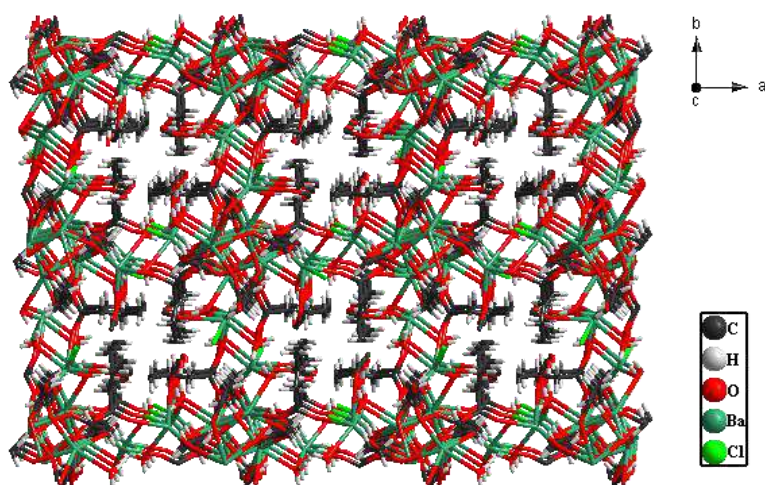


Figure 36: Une petite partie du solide tridimensionnel du composé (2).

La projection de la structure sur le plan (ab), montre une chaîne qui se développe suivant l'axe \vec{a} et l'axe \vec{b} , et sont connectées par un ligand glutarate monoanion via le mode de coordination monodenté et bidenté avec Ba2 formant donc des chaînes infinies avec une distance Sr...Sr de 11,9719 (10) Å (**Figure 37**). La projection sur le plan (ab) montre l'arrangement des entités hydratée mixte sous forme des carrée pour créer des cavités avec les entités organique (**Figure 38**).

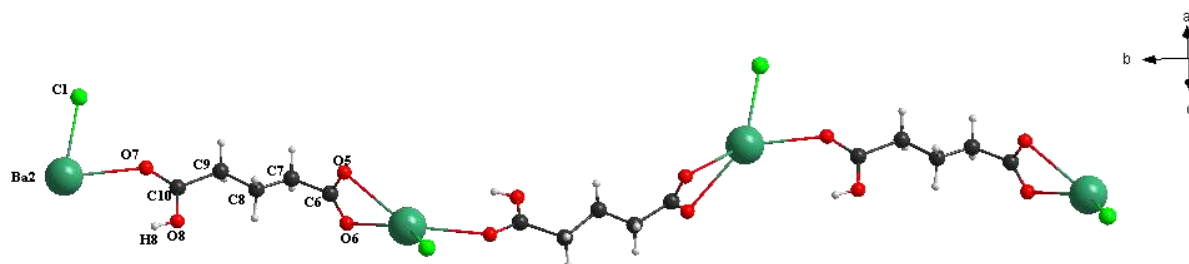


Figure 37: La chaîne polymérique suivant l'axe b ou l'axe a.

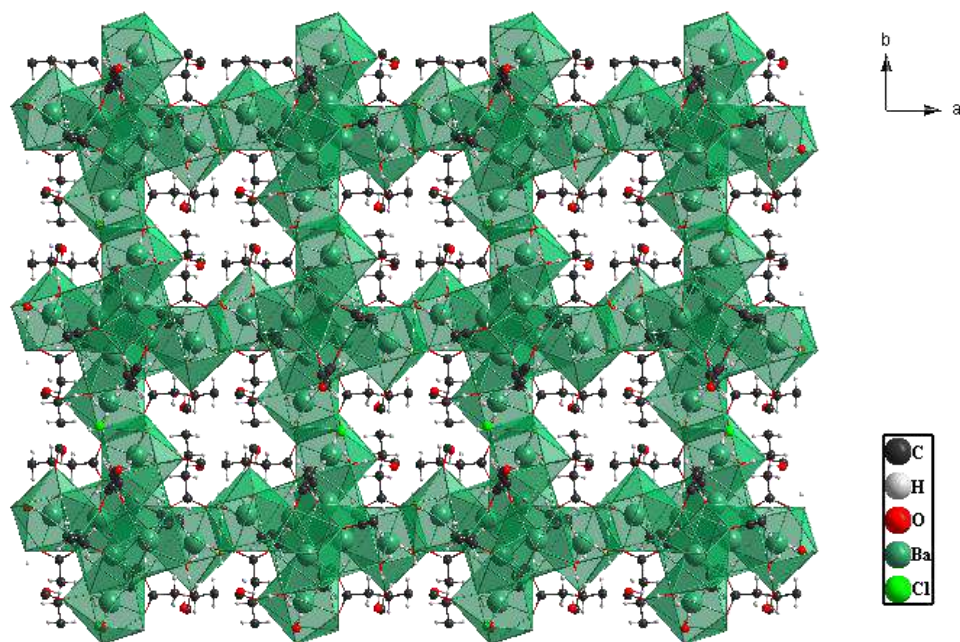


Figure 38: La projection de la structure sur le plan (ab).

La projection de la structure sur le plan (ac), montre une chaîne qui se développe suivant l'axe c, est connectée par un ligand glutarate dianion via le mode de coordination bidenté avec Ba1 formant donc des chaînes infinies avec une distance Sr...Sr de 10,8809 (9) Å (**Figure 39**), ainsi que la projection sur ce plan montre que l'arrangement des polyèdres de coordination se situent dans l'empilement sous forme de cycle autour des cavités qui se constituent avec une bordure organique (**Figure 40**).

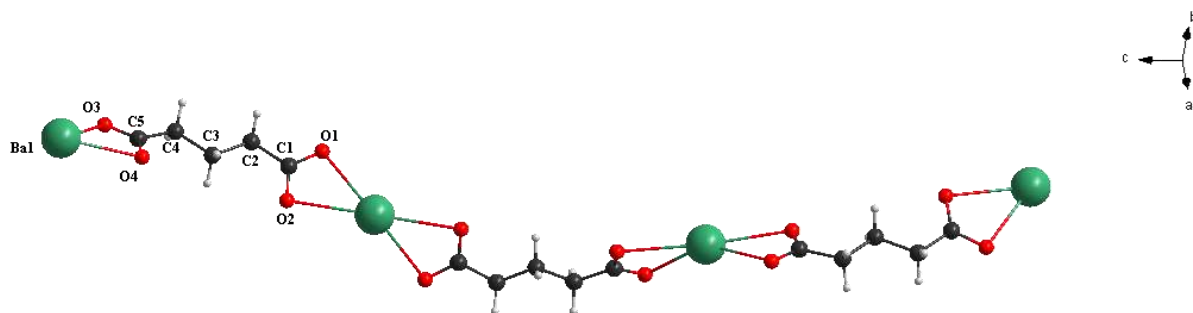


Figure 39: La chaîne polymérique suivant l'axe c

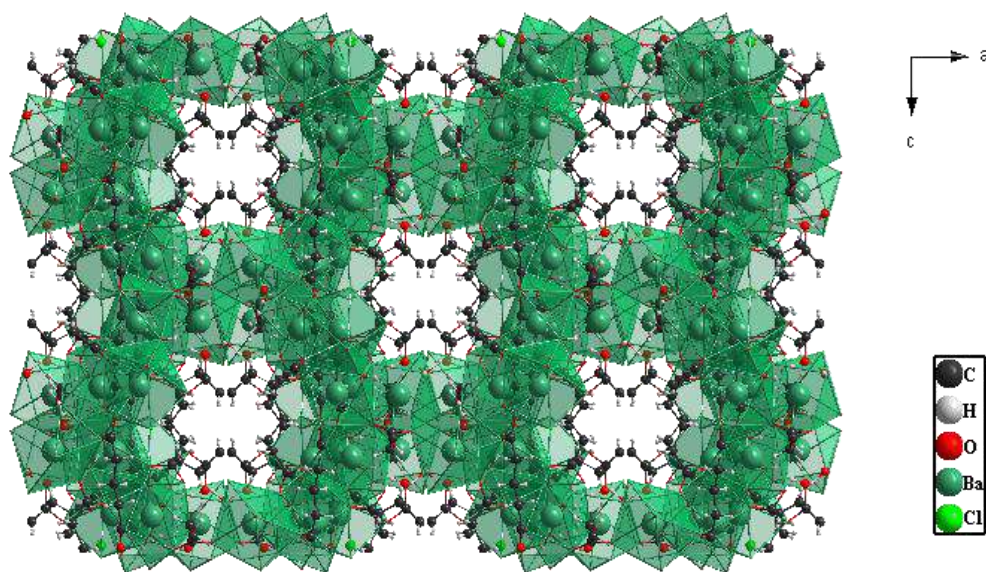


Figure 40: La projection de la structure sur le plan (ac).

3.2.3 Les liaisons hydrogène :

À l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi que par une variété de forces intermoléculaires, dont les premières sont les liaisons hydrogène [12]. Il existe des liaisons hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire faible dans ce polymère de type C-H...Cl et modérer de type O-H...O [3] (Tableau 6).

Tableau 6: La liste des liaisons hydrogène existant dans ce polymère.

D—H...A	Longueur de liaison (Å)			Angle (°)	Type
	D—H	H...A	D...A	D—H...A	
O1W—H1WA...O2W	0,97 (1)	1,77 (1)	2,719 (12)	166 (1)	Modéré
O8—H8...O1W	0,82	1,88	2,705 (13)	178	Modéré
C2—H2B...Cl	0,97	2,91	3,635 (16)	133	Faible
C4—H4A...Cl ^{xvi}	0,97	2,95	3,583 (16)	124	Faible
C7—H7B...Cl	0,97	2,81	3,69 (2)	151	Faible
O2W—H2WA...O3 ^{xvii}	1,02 (1)	2,08 (1)	2,977 (13)	145 (1)	Modéré
O2W—H2WB...O8 ^{xviii}	0,77 (1)	2,07 (1)	2,759 (15)	149 (1)	Modéré

Codes de symétrie: (xvi) $-x+1, -y, -z+1$; (xvii) $-x+1, -y+1/2, z-1$; (xviii) $y+1/4, -x+3/4, -z-1/4$.

Dans ce composé il y a deux molécules d'eau. Le premier atome d'oxygène (O1W) joue deux rôles ; donneur et accepteur des liaisons hydrogène intramoléculaire de type O-H...O. Par contre l'autre molécule d'eau, (O2W) acte comme un atome donneur de deux liaisons hydrogène intermoléculaire de type O-H...O et aussi manifeste dans la liaison hydrogène intramoléculaire fournit par (O1W) (**Figure 41**). Il y a aussi trois liaisons hydrogène faible de type C-H...Cl une intermoléculaire et les deux autre sont intramoléculaire (**Figure 42**).

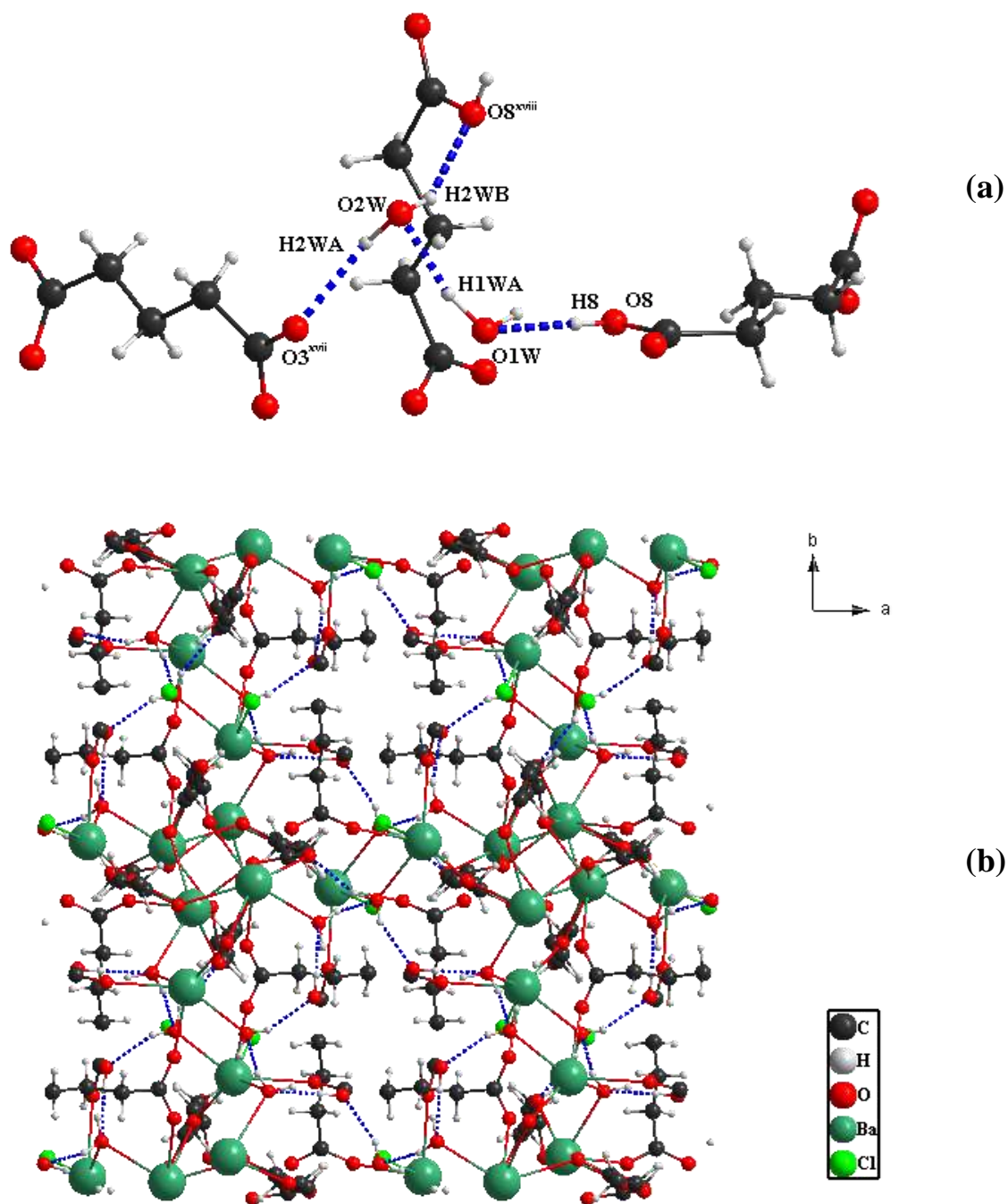


Figure 41: (a) Les quatre liaisons hydrogène de type O-H...O (b) leur emplacement dans l'empilement.

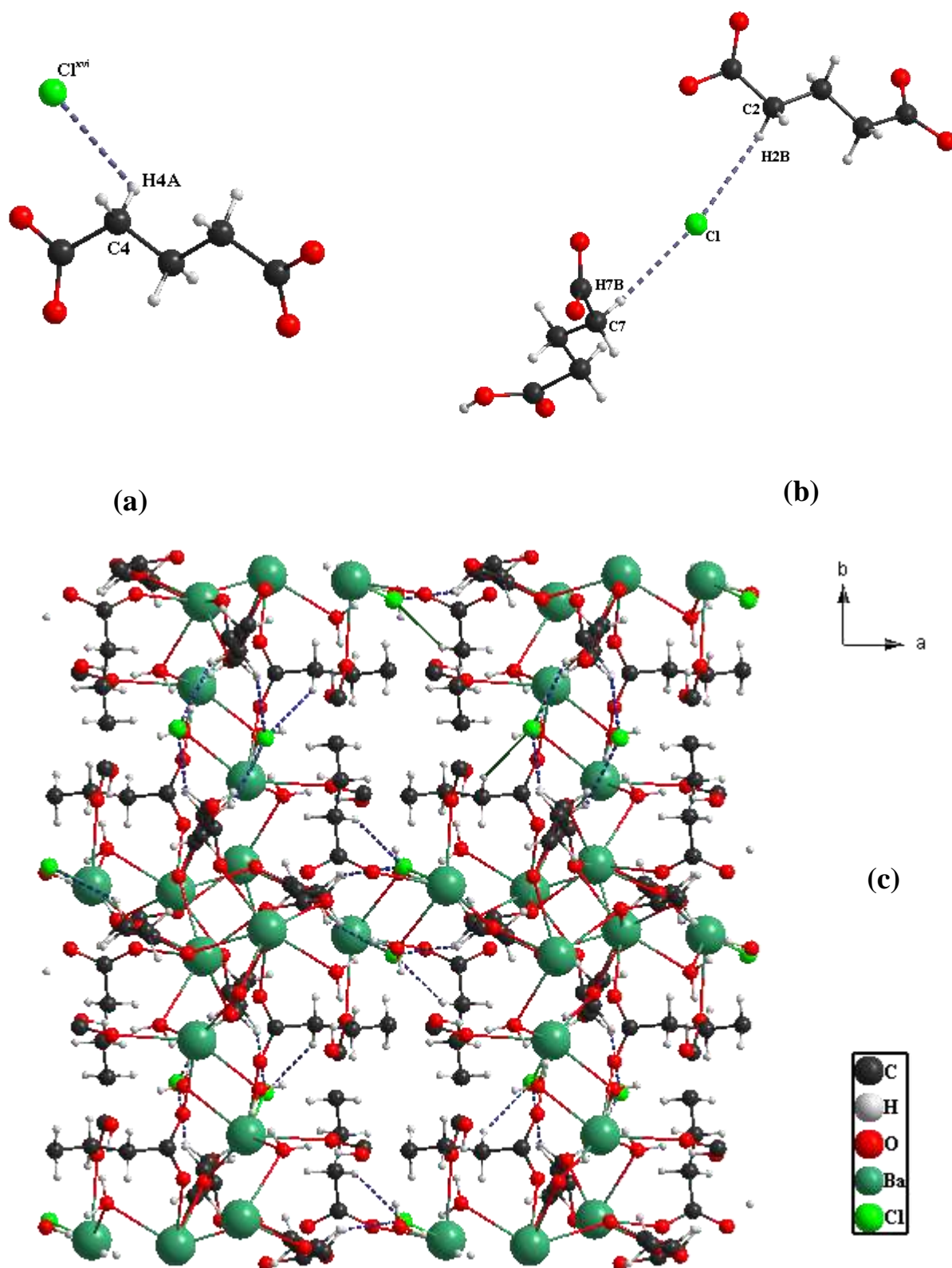


Figure 42: La liaison hydrogène de type C-H...Cl (a) intermoléculaire (b) intramoléculaire (c) leur emplacement dans l'empilement.

a) Les graphes de modèle des liaisons hydrogène :

Pour bien comprendre l'arrangement des différentes entités de cette structure cristalline via des liaisons hydrogène, la théorie des graphes a été utilisée [4]. Les modèles de graphes des liaisons hydrogène existant dans cette structure ont été réalisés par le programme Diamond version 3.2k [5]. Il y a quatre liaisons intramoléculaires dans cette structure, donc l'existence du modèle de motif S qui concerne les liaisons O1W-H1WA...O2W, O8-H8...O1W, C2-H2B...Cl, C7-H7B...Cl avec un graphe unitaire de $S^1_1(6)$ (Figure 43) pour les deux premières liaisons ainsi que $S^1_1(3)$ pour les deux dernier (Figure 44). Parlons maintenant sur les liaisons hydrogène intermoléculaire dans ce cadre on observe le modèle de motif R concernant la liaison hydrogène O2W-H2WA...O3^{xvii} avec un graphe unitaire de $R^1_1(8)$ (Figure 45), pour les deux liaisons C4-H4A...Cl^{xvi}, O2W-H2WB...O8^{xviii} forment des chaines finis avec un graphe unitaire de $D^1_1(3)$ (Figure 46, 47).

(Pour la clarté des figures quelque atomes ont été supprimés, il y a quelque liaison qui fait plusieurs graphes unitaires mais un seul pour chaque liaison a été créé).

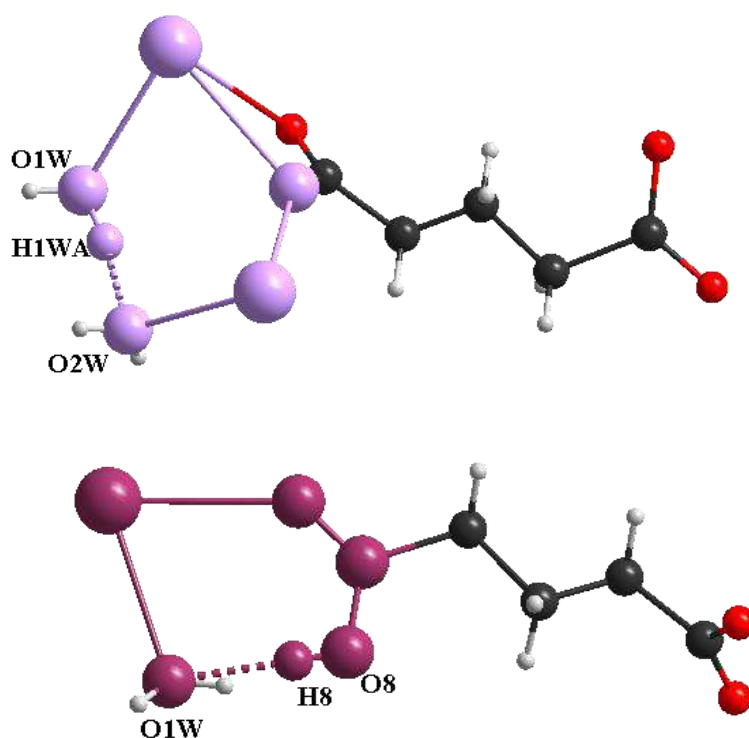


Figure 43: Modèles de motifs S du graphe unitaire $S^1_1(6)$ dans la structure.

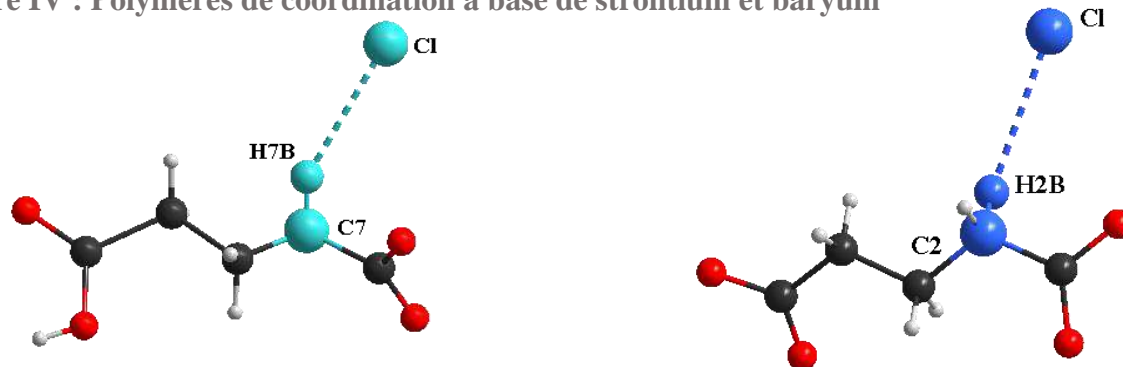


Figure 44: Les Modèles de motifs S du graphe unitaire S^1_1 (3) dans la structure.

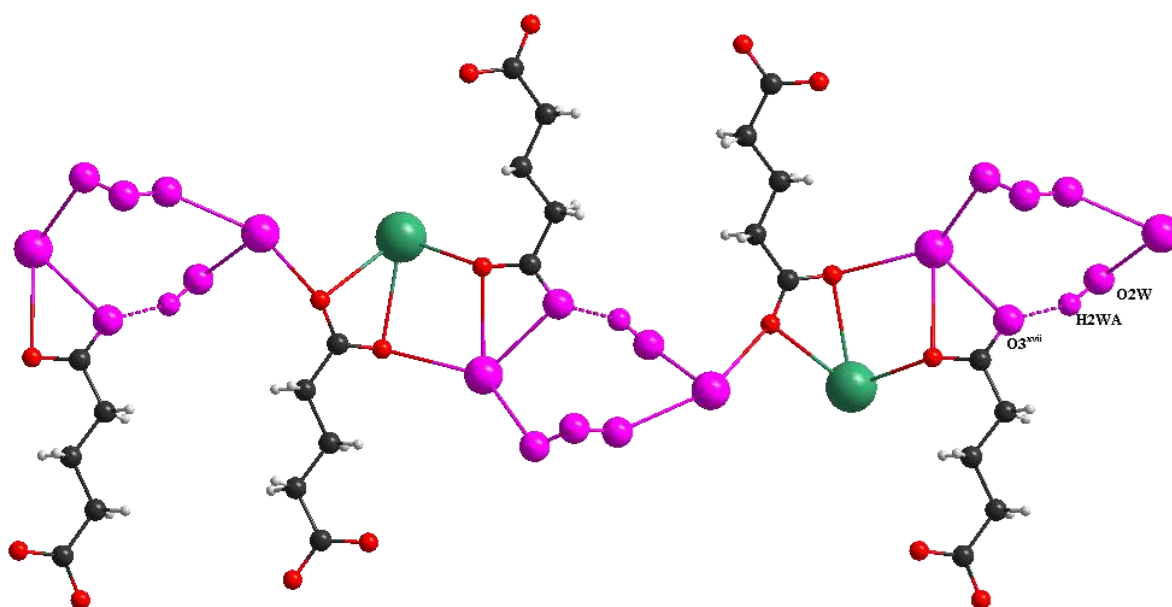


Figure 45: Le Modèle de motif R du graphe unitaire R^1_1 (8), qui se développe le long de l'axe a. →

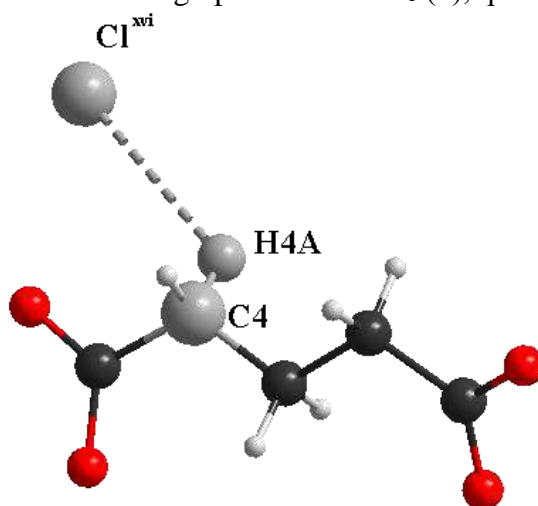


Figure 46: Le Modèle de motif D du graphe unitaire D^1_1 (3), qui se développe le long de l'axe b. →

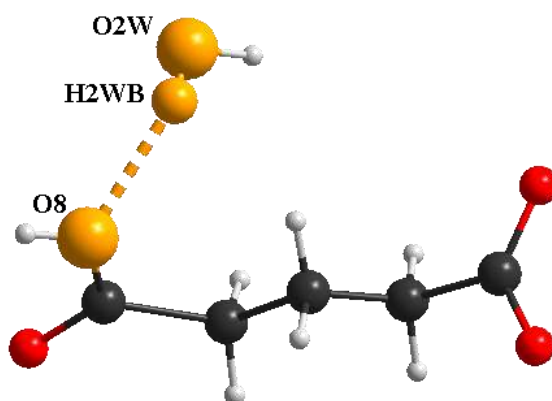


Figure 47: Le Modèle de motif D du graphe unitaire D^1_1 (3), qui se développe le long de l'axe c .

3.3 Caractérisations par spectroscopie infrarouge :

L'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques de ce composé synthétisé (**Figure 48**).

Les pics autour de 3400 cm^{-1} peuvent être associés aux modes de vibration d'étirement O – H des molécules d'eau [8]. Les vibrations d'étirement C-H sont à l'environ de 3000 cm^{-1} qui est la région caractéristique pour l'identification facile des vibrations d'étirement C-H dans ce composé a été remarqué à 2966 cm^{-1} . La liaison O-H de l'acide carboxylique manifeste dans la région $2500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ mais a été observé à 2354 cm^{-1} . Les deux bandes 1526 cm^{-1} et 1394 cm^{-1} sont attribuées à l'acide C-O carboxylique, et les pics observés autour du 1140 cm^{-1} sont attribuées à la bande vibrationnel C-C de l'acide glutarique. Toutes les bandes observées sont à l'environ à celle donnée dans la littérature [9, 10].

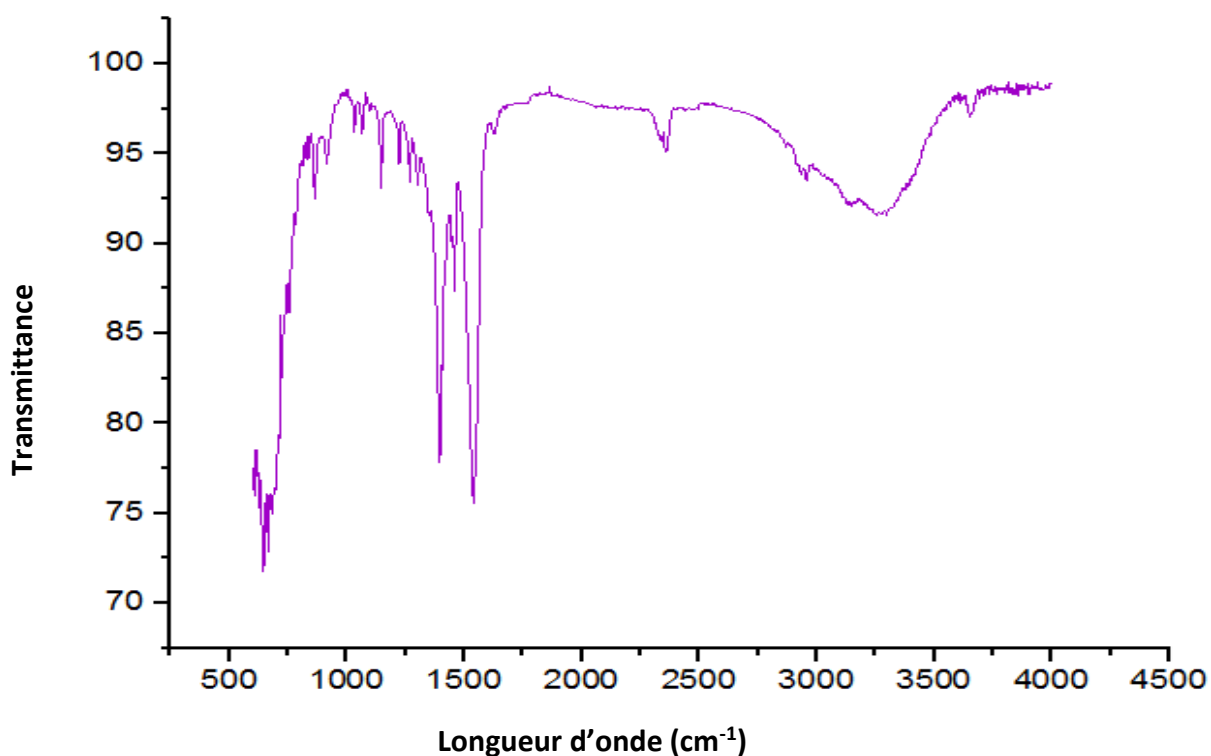


Figure 48: Spectre IR du Composé (2)

3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La courbe TG obtenue lors de la décomposition de $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$ réalisée sous air entre la température ambiante et 800°C avec un débit de chauffage entre 25 à 10 k/min représentée sur la (**Figure 49**).

Une perte de masse de 16,2% (perte de masse théorique : 11,76%) observée à 180°C est en accord avec le départ des deux molécules d'eau ainsi que l'atome de chlore.

La deuxième et la dernière étape marquée par un point d'inflexion de 180°C jusqu'à 551°C, c'est-à-dire environ 26,3% correspond à la formation de la phase $[\text{Ba}_2(\text{HCO}_3)_2]$ qui conduit à la formation final du deux carbonate de baryum $2[\text{Ba}(\text{CO}_3)]$ où la perte de masse théorique de 23,21%.

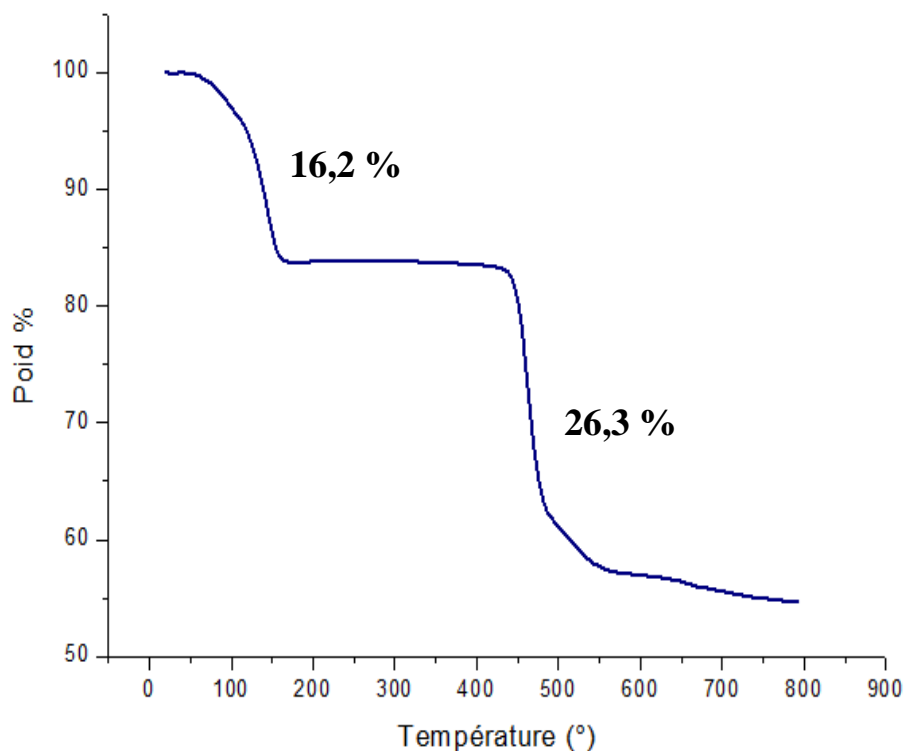


Figure 49: Analyse thermogravimétrique (ATG) issue de la décomposition thermique

4 CONCLUSION :

Dans ce chapitre, la synthèse utilisée pour les deux composés a été décrite, où les deux composés ont été obtenus par voie aqueuse. L'analyse par diffraction des rayons x sur monocristal, la spectroscopie IR et l'analyse thermogravimétrie ont été effectuées pour les deux composés. Par contre, l'analyse par diffraction des rayons x sur poudre et l'étude de la surface d'Hirshfeld ont été réalisées juste pour le premier composé.

RÉFÉRENCES

- [1] Achoura Guehria-Laidoudi, K. Aliouane, Assia Djeghri, Kamel Taïbi Acta Cryst. A61, (2005). C311
- [2] Brown, I.D. *J. Appl. Crystallogr.* , 29 (1996) 479.
- [3] G.R. Desiraju, and T. Steiner. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press. (1999).P. 13.
- [4] J. Bernstein, and R. E. Davis. Graphe set Analysis of Hydrogen-Bond Motifs. In: *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies*. (Eds. J.A.K Howard et al.). *Kluwer Academic Publishers*: Netherlands. (1999),pp.275-290.
- [5] Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact, *J. Appl. Cryst.* , 32, (1999), 1028-1029
- [6] Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* 37, (2004), 724-731.
- [7] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [8] Jing-Wang Cui1 • Yan-Qin Zhao1 • Zeng-Chuan, *Hao1.Guang-Hua Cui1 Springer Science+Business Media B. V. 2017*
- [9] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Spectrochim. Acta A*, 69, (2008). 8
- [10] S. Anandhia, T.S. Shyjub, R. Gopalakrishnanc, *Optik* 124 (2013) 5553– 5560.
- [11] kumar biradha, arunachlam ramanan and jagadese j. vital. Coordination polymers versus metal-organic framework, *Crystal growth and design* 9, 7, (2009), 2969-2970
- [12] G. Albrecht, and R. B. Corey. The crystal structure analysis of glycine. *J Am Chem Soc* 61: (1939) 1087-103.

Chapitre V : Application des nouveaux composés synthétisés sur l'inhibition de la corrosion.

1 INTRODUCTION :

Ce chapitre est divisé en trois parties principales : une partie bibliographique, les conditions expérimentales, et enfin résultats et discussion sur l'application des composés synthétisés dans le (chapitre III et IV) comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide chlorhydrique.

2 PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE :

2.1 Définition de la corrosion :

Plusieurs définitions de la corrosion ont été données et nous allons citer quelques une:

- ✓ La corrosion est le gaspillage de surface qui se produit lorsque les métaux sont exposés à des environnements réactifs [1].
- ✓ La corrosion est un aspect de la décomposition des matériaux par des agents chimiques ou biologiques [1].
- ✓ La corrosion est l'attaque destructrice d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement [1].
- ✓ Dans le domaine de l'ingénierie, la corrosion est une dégradation des matériaux ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [2].

La dernière définition permet de dire que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inemployable pour une application attendue.

Thermodynamiquement, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie espérée d'une réalisation technique [2].

La corrosion pose des problèmes aux grandes comme aux petites industries. Puisque la corrosion est inévitable à éliminer mais peut être minimisée en adoptant certaines méthodes anticorrosion plutôt que de l'empêcher. Il y a plusieurs méthodes pratiques disponibles pour la protection du métal contre la corrosion ils peuvent être largement basés sur :

- ✓ Modification du métal.
- ✓ Modification de conception.
- ✓ Modification de l'environnement de corrosion
- ✓ Utilisation d'inhibiteurs
- ✓ Modification de surface

Chapitre V : Application des nouveaux composés synthétisés sur l'inhibition de la corrosion.

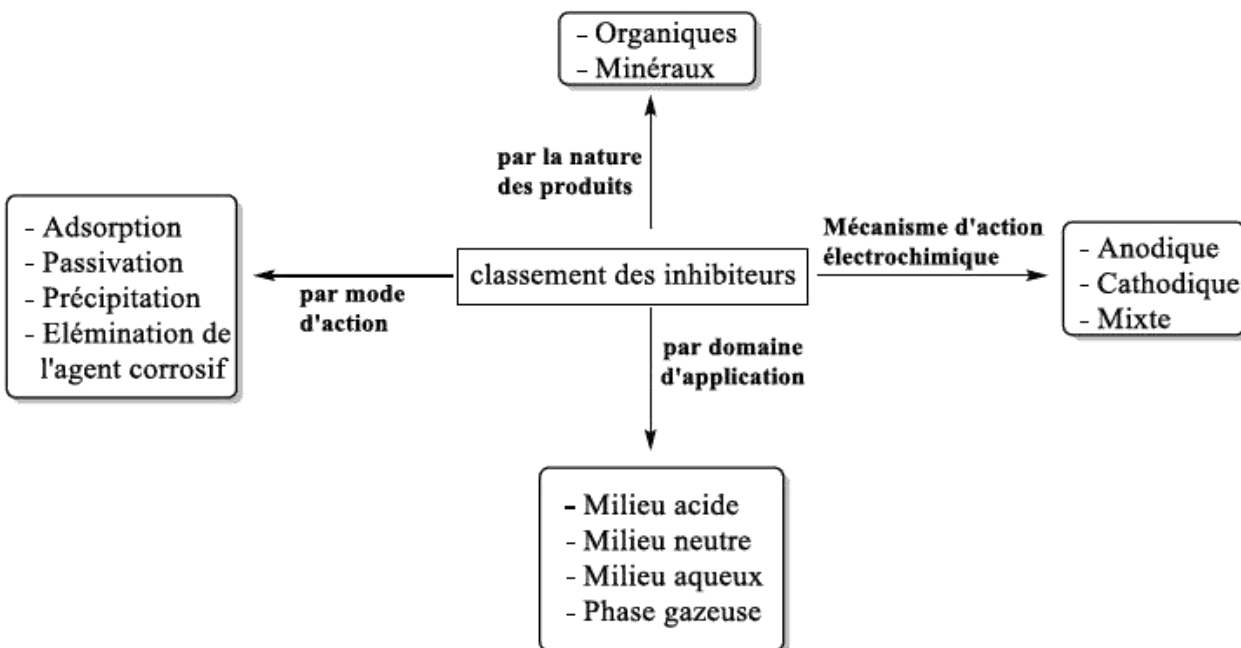
Ces méthodes peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison, l'une des méthodes de protection contre la corrosion les plus connues consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion au lieu d'utiliser les différentes méthodes pour éviter ou empêcher la destruction ou la dégradation de la surface métallique. C'est la méthode la plus pratique avec un faible coût.

2.2 Définition des inhibiteurs :

Un inhibiteur est une substance chimique ou une combinaison de substances qui, lorsqu'elle est ajoutée en très faible concentration dans un environnement de corrosion, empêche ou réduit efficacement la corrosion sans réaction significative avec les composants de l'environnement. Les concentrations d'inhibiteurs de corrosion peuvent varier de 1 à 15 000 ppm (0,0001 à 1,5 % en poids) [3].

2.2.1 Les classes des inhibiteurs :

On n'a pas une seule possibilité pour classer les inhibiteurs. Le schéma suivant représente une des classifications les plus répandues [2] :



2.2.1.1 La nature des inhibiteurs :

a) Les inhibiteurs organiques :

Les composés organiques contenant de l'oxygène, de l'azote, du soufre avec des liaisons multiples ont été signalés comme de bons inhibiteurs de corrosion. De nombreux inhibiteurs organiques tels que les amines, les aldéhydes, les alcaloïdes, les composés nitro et nitroso ont été étudiés et essayés comme inhibiteurs de corrosion. Ceux-ci sont efficaces en fonction de la taille de la molécule, de la longueur de la chaîne carbonée, de l'aromaticité, de la conjugaison et de la nature des atomes de liaison.

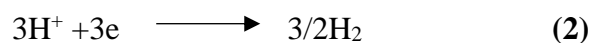
b) Les inhibiteurs inorganiques :

Les inhibiteurs minéraux sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité [4].

On remarque dans des recherches développées sur de nouveaux complexes organiques avec les cations (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}), que ces derniers sont efficaces contre la corrosion et non toxiques [5].

2.2.1.2 Les mécanismes d'action électrochimiques :

Toute réaction d'oxydo-réduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique (1), et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique (2) comme suit (oxydation de l'Aluminium en milieu acide) :



Les électrons échangés au cours de la réaction globale (3), font apparaître clairement dans les réactions partielles anodiques et cathodiques.

On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électrochimique (électrode), et un conducteur ionique

Chapitre V : Application des nouveaux composés synthétisés sur l'inhibition de la corrosion.

(électrolyte). Une réaction électrochimique peut englober une ou plusieurs réactions d'électrode. Par exemple, la réaction (3) est une réaction électrochimique : chaque atome d'aluminium qui passe en solution implique l'échange de trois électrons entre le métal et les protons. Elle contient deux réactions d'électrode : l'oxydation de l'aluminium (1) et la réduction du proton (2). D'après la définition donnée, toutes les réactions de corrosion qui provoquent une oxydation du métal sont des réactions électrochimiques [2].

Les inhibiteurs cathodiques réduisent la corrosion en ralentissant la réaction de réduction de la cellule de corrosion électrochimique. Cela se fait en bloquant les sites cathodiques par précipitation. Les éléments tels que Bi et Sb sont appelés poison cathodique qui réduisent la vitesse de réaction de réduction de l'hydrogène et abaissent la vitesse de corrosion globale. Les inhibiteurs cathodiques déplacent le potentiel de corrosion vers la direction cathodique ; ici les cations migrent vers les surfaces cathodiques où ils sont précipités chimiquement ou électrochimiquement et bloquent ainsi ces surfaces.

Les inhibiteurs anodiques construisent un mince film protecteur le long de l'anode et augmentent leur potentiel et ralentissent ainsi la réaction de corrosion.

Les inhibiteurs anodiques peuvent être dangereux car une attaque locale sévère peut se produire si certaines zones ne sont pas protégées par l'épuisement des inhibiteurs. Même si les inhibiteurs anodiques sont largement utilisés, quelques-uns d'entre eux ont des propriétés indésirables. Si de tels inhibiteurs sont utilisés à très faible concentration (en dessous des limites minimales), ils provoquent une stimulation de la corrosion telle que des piqûres et pour cette raison, il est essentiel de surveiller la concentration de l'inhibiteur.

Les inhibiteurs mixtes retardent à la fois les processus anodique et cathodique impliqués dans le processus de corrosion. Ce sont généralement des composés filmogènes qui provoquent la formation de précipités sur la surface, bloquant à la fois les sites anodiques et cathodiques de manière indirecte. De tels inhibiteurs auront d'autant encore l'avantage de contrôler à la fois les réactions de corrosion cathodique et anodique [3].

2.2.1.3 Classification en fonction de leur mode d'action :

Dans ce classement on peut distinguer différents types : ceux qui agissent par adsorption, passivation ou par précipitation.

a) Adsorption :

En général ces inhibiteurs sont de nature organique, ils se fixent sur la surface du métal afin d'empêcher l'action du milieu agressif. Ceux qui agissent par adsorption chimique (chimisorption)

Chapitre V : Application des nouveaux composés synthétisés sur l'inhibition de la corrosion.

se constatent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique (physisorption), car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur.

b) Passivation :

En général ces inhibiteurs sont de nature minérale. Ils activent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Par exemple ; L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais peu utilisé à cause de son caractère cancérigène et sa forte toxicité [4].

c) Précipitation :

Ces inhibiteurs forment des précipités à la surface du métal, fournissant ainsi un film protecteur. Les inhibiteurs les plus courants de cette catégorie sont les silicates et les phosphates. Par exemple, le silicate de sodium, est utilisé dans de nombreux adoucisseurs d'eau domestiques pour éviter l'apparition de rouille [3].

2.2.2 L'efficacité inhibitrice :

Quel que soit le type d'inhibiteur qui induit au ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion, on peut exprimer l'efficacité de l'inhibiteur (E%) par cette équation :

$$E\% = \left(\frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \right) \times 100$$

i_{corr} et i'_{corr} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur [6].

2.3 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux d'aluminium :

Généralement, pour chaque matériau on trouve un grand nombre de composés qui ont montré une bonne efficacité pour la lutte contre la corrosion dans différents environnements. Par exemple, pour l'acier, les amines sont les plus souvent utilisées comme des inhibiteurs de corrosion [7]. Pour l'aluminium dans les milieux acides et alcalins, les études ont montré l'efficacité des composés

Chapitre V : Application des nouveaux composés synthétisés sur l'inhibition de la corrosion.

organiques et des complexes comme inhibiteurs de corrosion. Nous allons citer quelques-unes dans le (Tableau 1).

Tableau 9: Quelques inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium.

Inhibiteur	Matériau	Références
Les Composés de lanthanides	(Al-Zn) AA7075	[8]
Les bases de shiff	Alliage d'Aluminium	[9]
Les acides carboxyliques aromatique et linéaire	Alliage d'Aluminium	[10]
Les acides carboxyliques aromatiques	Al-1050	[11]
Composés N-hétérocyclique	(Al-Cu) B26S	[12]
Polyéthylène glycol et alcool polyvinylique	Alliage d'Aluminium	[13]
Les composés macrocycliques, phtalocyanines et naphtalocyanines	Alliage d'Aluminium	[14]

2.4 Les méthodes d'étude :

Les méthodes d'évaluation de la corrosion sont nombreuses. Les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide sont les suivantes [15,16] :

- La gravimétrie.
- La polarisation potentiodynamique
- La spectroscopie d'Impédance électrochimique.
- La gazométrie
- La thermométrie.

3 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES :

Dans cette étude, les tests de corrosion ont été réalisés sur un alliage d'aluminium en utilisant la polarisation potentiodynamique en présence des composés $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$. Ces composés ont été synthétisés selon des méthodes spécifiques (voir chapitre III et IV). Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique (0,5M) préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (pureté de : 37-38%) et de l'eau distillée.

L'électrode utilisée dans cette étude est préparée à partir d'un alliage d'aluminium dont la composition chimique est : Si 0,2% ; Fe 0,7% ; Cu 3,5% ; Mn 0,4% ; Mg 0,4% ; Cr 0,1% ; Zn 0,25% ; Al 94,45 %. L'électrode possède une surface active égale à $0,64 \text{ cm}^2$. Avant chaque mesure la surface doit subir un traitement qui consiste en un polissage en utilisant du papier abrasif de différentes granulométries, suivie d'un rinçage avec l'acétone et de l'eau distillée.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule cylindrique, en pyrex, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'aluminium comme électrode de travail, le platine comme électrode auxiliaire, et une électrode au calomel $\text{Hg}/\text{HgCl}_2/\text{KCl}$ saturé, comme électrode de référence. La cellule est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté [7]. Les électrodes sont connectées à un potentiostat / galvanostat / GAMRY Reference 3000 (à l'unité de recherche CHEMS de l'université de constantine 1) piloté a un ordinateur (Figure 1).

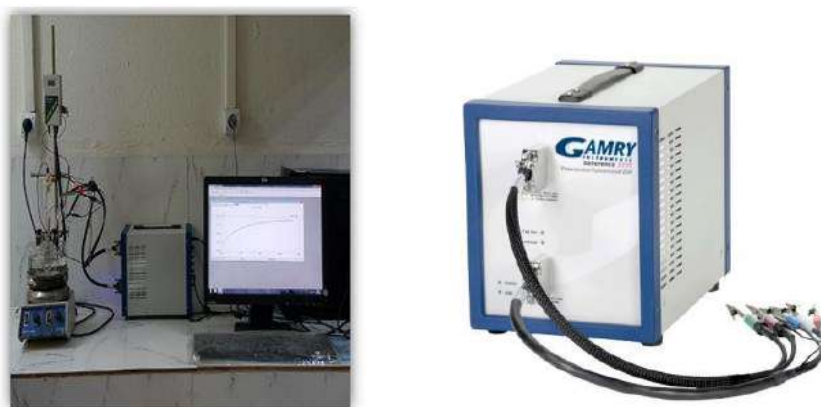


Figure 1: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques (GAMRY Reference 3000).

4 RESULTATS ET DISCUSSION :

D'après les tests de corrosion réalisés sur l'aluminium en milieu HCl (0,5M), seulement le composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**composé 1 chapitre III**) possède des propriétés inhibitrices satisfaisantes. Une étude détaillée sera présentée dans cette partie.

4.1 L'effet de la concentration du composé (1) sur la corrosion de (Al) en milieu acide chlorhydrique :

4.1.1 Suivi du potentiel libre :

Le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail et le milieu corrosif. L'évolution du potentiel en fonction du temps est représentée sur la (Figure 2).

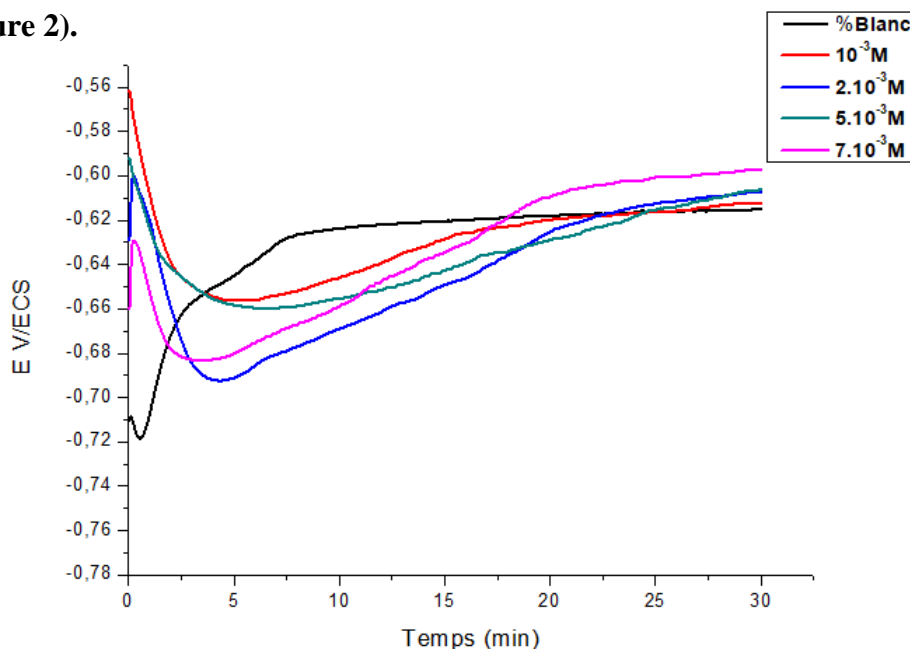


Figure 2: Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion dans HCl 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur à 25°.

La courbe enregistrée pour l'aluminium dans le milieu HCL (0,5M) montre que le potentiel se déplace légèrement vers des valeurs plus négatives ensuite il augmente progressivement pour enfin se stabiliser à partir de la 7ème min à une valeur égale à -0,62 V/ECS. L'ajout de l'inhibiteur est caractérisé par un déplacement du potentiel de stabilité vers des valeurs plus positives. Pour les différentes concentrations de l'inhibiteur les représentations graphiques présentent la même allure et le potentiel se stabilise à des temps très proches.

4.1.2 Les courbes de polarisation :

La méthode électrochimique utilisée dans ce travail est la méthode stationnaire (courbes de polarisation). Les courbes de polarisation anodique et cathodique, sont enregistrées dans un domaine de potentiel allant de -1,0V /ECS à -0,2 V/ECS avec une vitesse de balayage de 1 mV/sec, après 30 min d'immersion de l'électrode dans la solution.

Les courbes de polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel) de l'aluminium dans HCl (0,5M), en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur sont représentées dans la (Figure 3).

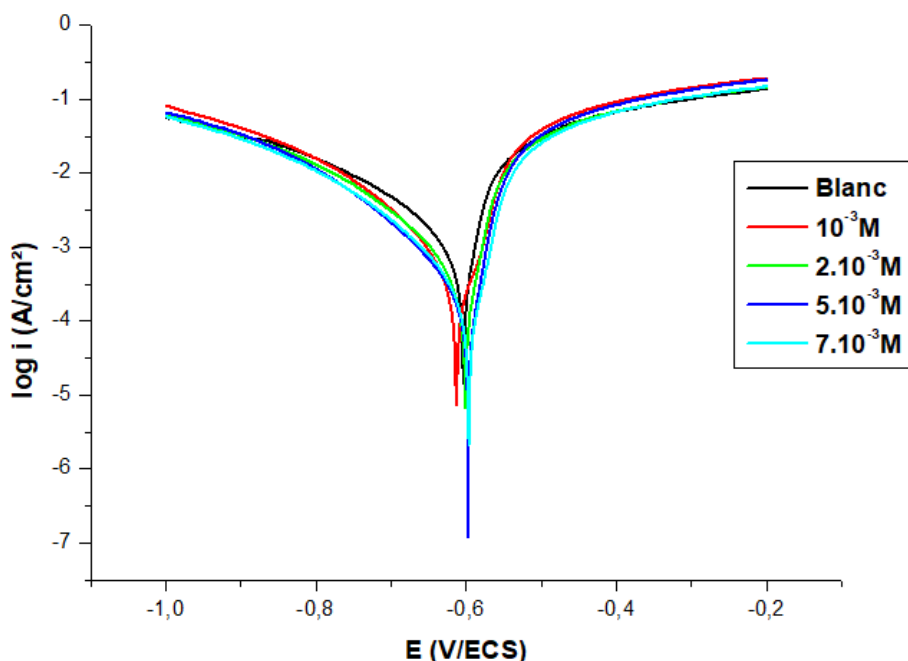


Figure 3: Courbes de tafel de l'aluminium dans HCl (0,5M) sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur.

D'après la (Figure 3), on remarque que la présence de différentes concentrations de l'inhibiteur conduit à une diminution du courant cathodique. Ce qui nous a permis de dire que ce composé agit comme un inhibiteur cathodique [3].

Le (Tableau 2) donne Les paramètres de corrosion comme suit ; la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), l'efficacité d'inhibition (E%) pour les différentes concentrations de l'inhibiteur étudié en milieu chlorhydrique (0,5 M) à une température égale à 25°C. Les valeurs du (Tableau 2) sont illustrées dans les (Figures 4).

Tableau 2: Les paramètres de corrosion de l'inhibiteur en milieu HCl 0,5M à 25°C.

	C (M)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	E (%)
Blanc	-	-604	514,06	-
Inhibiteur	10 ⁻³	-613	326,56	36,46
	2×10 ⁻³	-601	198,44	61,40
	5×10 ⁻³	-598	107,34	79,12
	7×10 ⁻³	-597	113,59	77,90

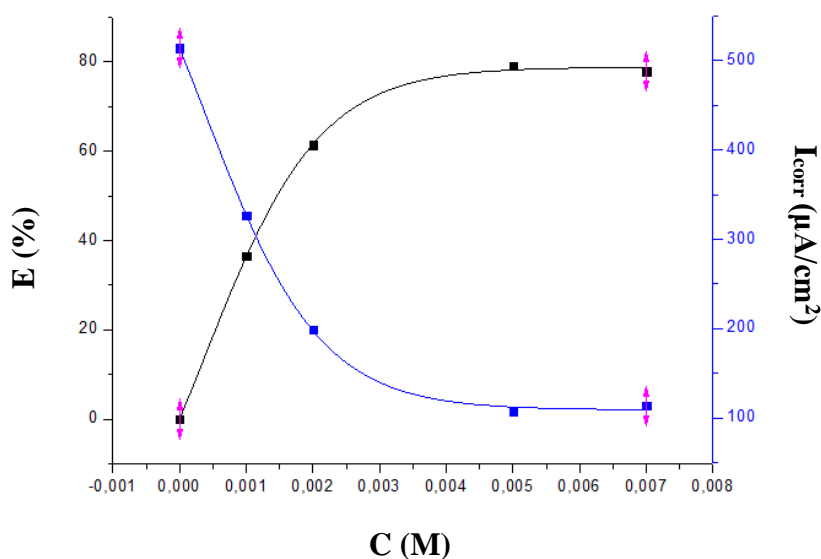


Figure 4: L'évolution du pourcentage d'inhibition et la densité du courant de corrosion en fonction des concentrations de l'inhibiteur dans HCl 0,5M à 25°C.

L'analyse du (Tableau 2) et de la (Figure 4) montre que la densité du courant de corrosion diminue en présence de l'inhibiteur. Cette diminution s'accompagne d'un faible déplacement du potentiel de corrosion. Nous remarquons également que le composé étudié est efficace contre la corrosion de l'aluminium et que son efficacité dépend de sa concentration dans le milieu corrosif. Le meilleur taux d'inhibition étant de 79,12% a été obtenu avec la concentration 5×10⁻³ M du composé.

Ce comportement peut être attribué à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium, et la formation d'une barrière qui réduit la réactivité du métal et le protège contre l'agressivité du milieu corrosif.

4.2 L'effet de la température sur l'efficacité du composé (1) sur la corrosion de (Al) en milieu acide chlorhydrique avec la concentration ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) :

La température est l'un des facteurs qui peuvent accélérer la corrosion. Plusieurs chercheurs ont étudié le changement du comportement d'un matériau avec l'augmentation de la température et ont trouvé que pour certains inhibiteurs, le pouvoir protecteur augmente simultanément [17, 18].

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur du composé étudié, nous avons effectué des mesures électrochimiques en absence et en présence de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ (M) de l'inhibiteur dans un intervalle de température allant de 25 à 55 °C.

4.2.1 Les courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel) de l'aluminium dans HCl (0,5M), en absence et en présence de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de l'inhibiteur à différentes températures sont représentées dans la (Figure 5).

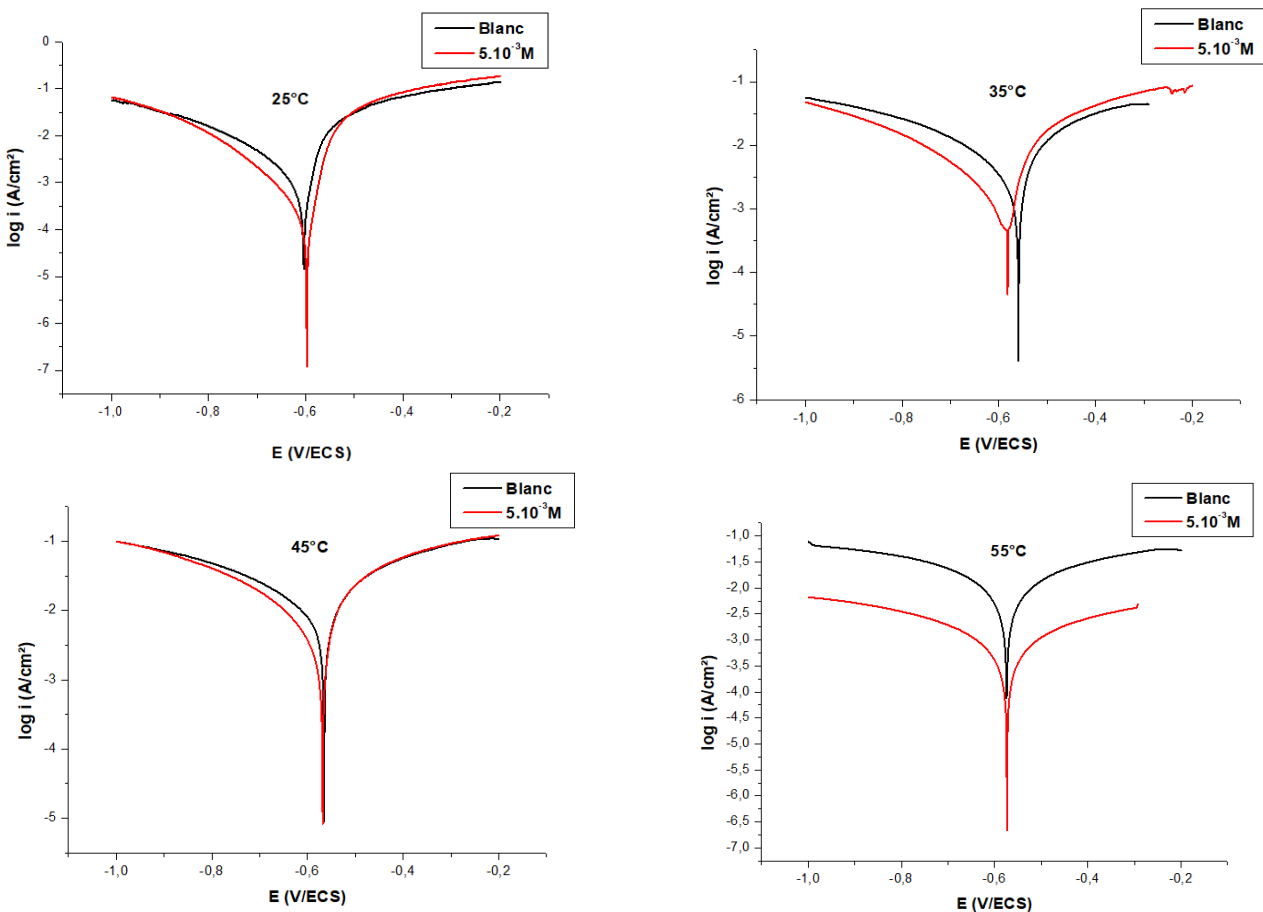


Figure 5: Courbes de polarisation de l'aluminium dans HCl (0,5M) en absence et en présence de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de l'inhibiteur à différentes températures.

Chapitre V : Application des nouveaux composés synthétisés sur l'inhibition de la corrosion.

D'après la (**Figure 5**), on remarque qu'en présence de l'inhibiteur le courant cathodique diminue pour les tests réalisés à 25°C, 35°C et 45°C, cependant à 55°C l'addition de l'inhibiteur conduit à la diminution des deux courants anodique et cathodique.

Les valeurs de la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), l'efficacité inhibitrice (E%) sont regroupées dans le (**Tableau 3**).

Tableau 3: Les paramètres de corrosion de l'aluminium dans HCl 0,5 M en absence et en présence de 5×10^{-3} M de l'inhibiteur et l'efficacité inhibitrice calculé à différentes (T).

T (°C)	Blanc		Inhibiteur		E (%)
	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
25	-604	514,06	-598	107,34	79,12
35	-559	2703,13	-583,5	536,72	80,14
45	-565	16093,75	-568	2796,88	82,62
55	-574	82031,25	-573	12984,38	84,17

Le tracé de la variation de la densité du courant de corrosion et celui de l'évolution du pourcentage d'inhibition en fonction de la température sont représentés dans la (**Figures 6**)

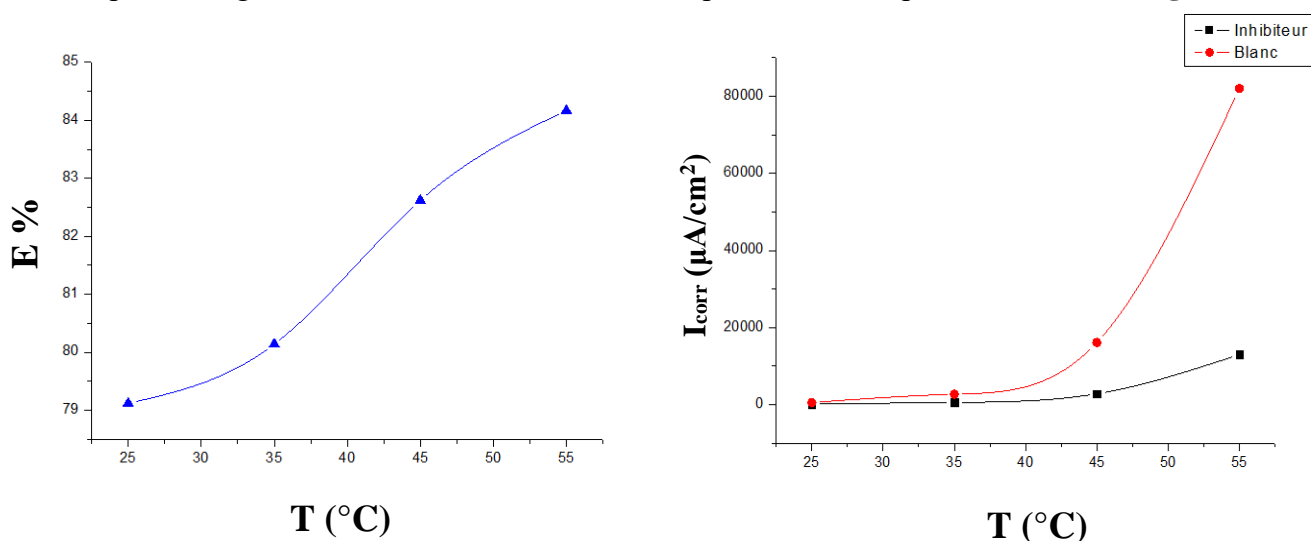


Figure 6: La variation de la densité du courant de corrosion ainsi que le pourcentage de l'inhibition en fonction de la température.

Les données du (**Tableau 3**) ainsi que les représentations graphiques de la (**Figure 6**) montrent que la densité du courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la température. Nous remarquons également que pour chaque température la densité du courant de corrosion de l'aluminium dans le milieu corrosif seul est supérieure à celle obtenue en présence de l'inhibiteur. Par conséquent, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la température. Cela suppose que le composé

étudié est stable à hautes températures et que les liaisons formées entre l'inhibiteur et le métal sont fortes. Ce comportement peut être lié à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal en formant des liaisons chimiques (chimisorption).

4.3 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption peuvent fournir des indices importants sur la nature de l'interaction métal-inhibiteur [19]. Les isothermes d'adsorption les plus utilisées pour décrire l'adsorption des inhibiteurs sur l'acier sont : Langmuir [20], Temkin [18], Frumkin [21], où chaque modèle est décrit par une équation [22].

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour les différentes concentrations de l'inhibiteur à 25°C, (Tableau 4), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur.

Tableau 4: Valeurs du taux de recouvrement obtenues pour les différentes concentrations de l'inhibiteur.

C (M)	10^{-3}	2×10^{-3}	5×10^{-3}	7×10^{-3}
θ	0,3647	0,6140	0,7912	0,7790

Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration de l'inhibiteur (C) par les équations suivantes :

$$C/\theta = 1/K + C \longrightarrow C/\theta = f(C) \quad (\text{Langmuir})$$

$$\theta = -\text{Ln}K/(2\alpha) - \text{Ln}C/(2\alpha) \longrightarrow \theta = f(\text{Ln}C) \quad (\text{Temkin})$$

$$\text{Ln}C(1-\theta)/\theta = -\text{Ln}K - 2\theta\alpha \longrightarrow \text{Ln}C(1-\theta)/\theta = f(\theta) \quad (\text{Frumkin})$$

On note que pour ces équations ; α représente la constante d'interaction entre les particules adsorbées et K la constante d'équilibre du processus d'adsorption, Le recouvrement θ est calculé selon le rapport : $\theta = E\% / 100$. Les représentations graphiques des isothermes d'adsorption de l'inhibiteur sur l'aluminium selon les modèles de Langmuir, Temkin et Frumkin, sont représentées sur les (Figures 7, 8 et 9).

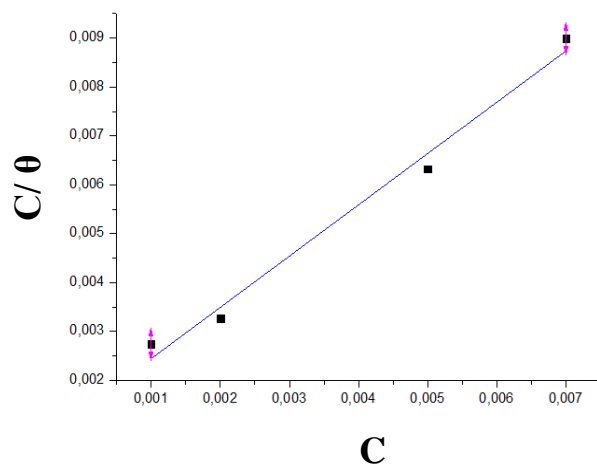


Figure 7: Isotherme d'adsorption (Langmuir) de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium dans HCl 0,5M à 25°C.

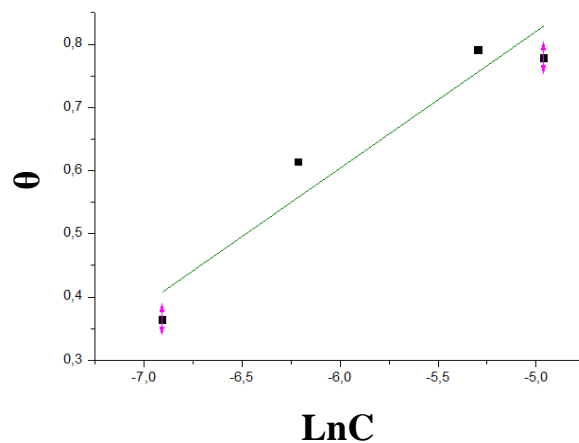


Figure 8: Isotherme d'adsorption (Temkin) de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium dans HCl 0,5M à 25°C.

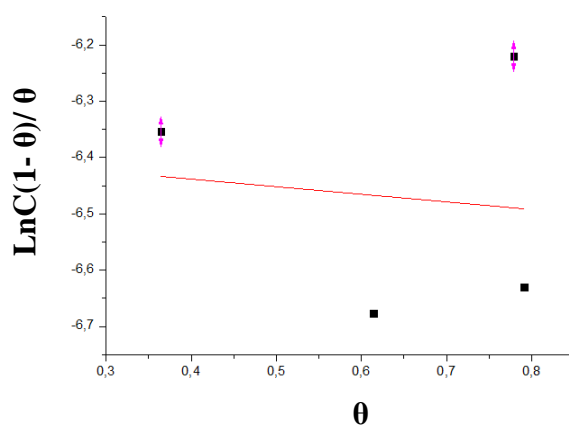


Figure 9: Isotherme d'adsorption (Frumkin) de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium dans HCl 0,5M à 25°C.

Tableau 5: Les coefficients de détermination (R^2) calculés pour les isothermes d'adsorption.

Isothermes	Langmuir	Temkin	Frumkin
Inhibiteur	0,98787	0,92636	0,01494

Le coefficient de détermination (R^2) a été utilisé pour choisir le modèle convenable à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium.

D'après les données du (tableau 5) on remarque que la valeur de (R^2) pour la courbe (C/θ) en fonction de la concentration de l'inhibiteur (Figure 7) est la plus proche de 1. Cela montre que l'adsorption du composé (1) sur la surface de l'aluminium en milieu chlorhydrique à 25°C suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, c'est-à-dire la formation d'une monocouche de l'adsorbant sur la surface métallique. Ce modèle considère que la surface comporte des sites d'adsorption qui sont tous identiques, que chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule, et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligées.

On peut calculer K (la constante d'équilibre) à partir de la pente de la droite de Langmuir ($K = 719,424$).

La relation entre le coefficient d'adsorption K et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) est représentée par l'équation suivante [23] :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{ads}}{RT}\right)$$

Où : **55,5** : la concentration de l'eau en solution (mol/l)

R : la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K)

T : la température absolue (298°K)

La valeur négative de ΔG°_{ads} (**-26,249 KJ.mol⁻¹**) indique que le processus d'adsorption est spontané et que la couche adsorbée sur la surface métallique est stable. En général, les valeurs de ΔG°_{ads} voisines de -20 KJ.mol⁻¹ ou moins négatives, sont liées à des interactions faibles (électrostatiques) entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique ou physisorption), et celles proches de -40 KJ.mol⁻¹ ou plus négatives impliquent un transfert de charges ou la formation de liaisons fortes entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique ou chimisorption). Les valeurs comprises entre -20 KJ.mol⁻¹ et -40 KJ.mol⁻¹ correspondent

à des interactions mixtes (chimisorption et physisorption) [21]. On constate que notre inhibiteur agit par adsorption mixte (chimique et physique).

4.4 Détermination des énergies d'activation E_a :

Selon Radovici, les valeurs de l'énergie d'activation du processus de corrosion en absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_a^i) peuvent nous donner des informations sur le type d'adsorption [24]:

- ✓ **Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$:** ces inhibiteurs s'adsorbent sur le métal avec des liaisons faibles (physisorption). Ce type de liaisons sensibles à la température, et ne donne pas une efficacité contre la corrosion à des températures élevées.
- ✓ **Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$:** ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface du métal par des liaisons fortes (chimisorption). Putilova et Coll Considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature d'adsorption : de la physisorption (à basse température) à la chimisorption (à haute température) [25].
- ✓ **Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$:** la température n'a pas d'influence sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice avec les composés de cette catégorie [21].

Pour calculer l'énergie d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, on utilise l'équation d'Arrhenius qui est directement proportionnelle au courant de corrosion (I_{corr}) [26] :

$$i = A \exp(-E_a/RT)$$

Où :

E_a : l'énergie d'activation (J/mol)

A : le facteur de fréquence

T : la température absolue (K)

R : la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K)

i : la densité du courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Afin de calculer l'énergie d'activation il faut tracer la courbe du logarithme de la densité du courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température (**Figure 10**) en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Ln}(i) = \text{Ln}(A) - E_a/RT \quad \longrightarrow \quad \text{Ln}(i) = f(1/T)$$

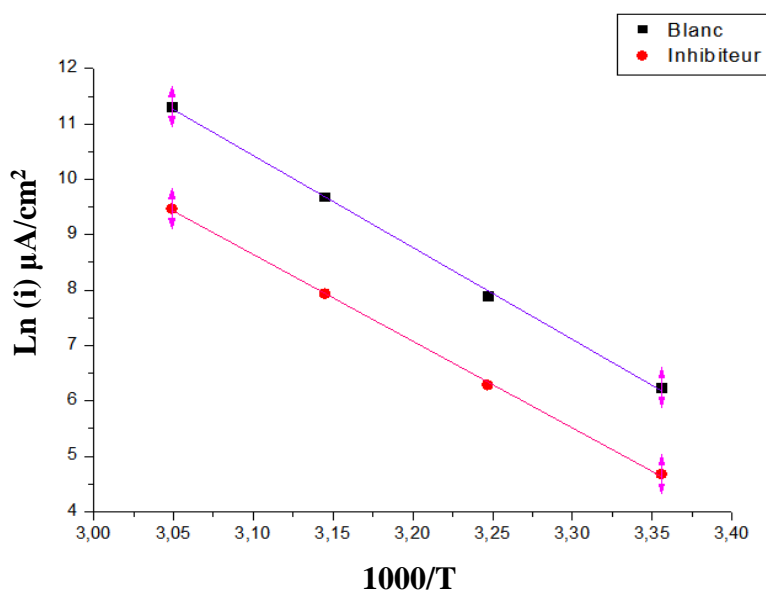


Figure 10: La Variation du logarithme de la densité du courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température.

On remarque dans la (**Figure 10**) que la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température est linéaire pour le milieu HCl 0,5M sans et avec addition de l'inhibiteur. Les valeurs de l'énergie d'activation du milieu corrosif en absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_a^i) ont été calculées à partir des pentes des deux droites. La valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion dans le milieu corrosif en présence de l'inhibiteur ($E_a^i = 130,2942 \text{ KJ.mol}^{-1}$) est inférieure à celle obtenue pour le milieu sans inhibiteur ($E_a = 138,1052 \text{ KJ.mol}^{-1}$). Nous constatons que cet inhibiteur s'adsorbe sur la surface de l'aluminium en formant des liaisons fortes (chimisorption).

5 CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'évaluation des composés $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$ sur la corrosion de l'aluminium en milieu acide chlorhydrique 0,5M, les résultats ont montré que :

- Le composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ est efficace contre la corrosion de l'aluminium dans HCl 0,5M et que son efficacité dépend de sa concentration et de la température du milieu corrosif.
- Le meilleur taux d'inhibition a atteint 84,17% en présence de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de l'inhibiteur à 55°C.

Chapitre V : Application des nouveaux composés synthétisés sur l'inhibition de la corrosion.

- Le composé étudié agit comme un inhibiteur cathodique à 25, 35 et 45°C, et se comporte comme un inhibiteur mixte à 55°C.
- L'inhibiteur s'adsorbe sur la surface de l'aluminium selon le modèle de Langmuir en formant des liaisons mixtes (physiques et chimiques) avec une prédominance chimique.

RÉFÉRENCES

- [1] Zaki Ahmad, principles of corrosion engineering and corrosion control, IChem (2006) Elsevier Ltd
- [2] Dieter Landolt, Corrosion Et Chimie De Surfaces Des Métaux, (1993), presses polytechniques et universitaires romandes.
- [3] Ambrish Singh, corrosion inhibitors, (2019), Intech Open
- [4] Srisuwan Nakarin, thèse doctorat (2008), Toulouse-France
- [5] Locquet, S.; Lagrenée, M.; Bonnans, J.; Bentiss, F., *Patent Wo.*, (2002).
- [6] Gddotokmen Siğircik, Tunc, T'uken, Mehmet Erbil, Corrosion Science, (2015)
- [7] mahdi bouchouit, thèse doctorat, URCHEMS de constantine, (2016).
- [8] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, and M. A. Rodriguez-Chacon, Corrosion Science, (1998).
- [9] Gamal K. Gomma a, Mostafa H. Wahdan, Materials Chemistry and Physics, (1995)
- [10] M.N. Moussa, M.M. El-Tagoury, A.A. Radi and S.M. Hassan, ANTI-CORROSION, (1990)
- [11] Ali Reza Madram,* Foroozan Shokri, Mohammad Reza Sovizi, Hamide Kalhor, Portugaliae Electrochimica Acta (2016)
- [12] J. D. Talati and D. K. Gandhi, Corrosion Science, (1983)
- [13] S. A. Umoren, O. Ogbobe, P. C. Okafor, E. E. Ebenso, Wiley InterScience, (2007)
- [14] Klodian Xhanari, Matjaž Finšgar, RSC Advances, (2016)
- [15] Marko Chigondo, Fidelis Chigondo, Journal of Chemistry, (2016)
- [16] m. aliofkhazraei, developments in corrosion protection, intechopen, (2014)
- [17] I. Dehri , M. O zcan, Materials Chemistry and Physics 98 (2006)
- [18] M.A. QURAIISHI, J. RAWAT and M. AJMAL, Journal of Applied Electrochemistry, (2000).
- [19] A. Yurt, A. Balaban, S. Ustün Kandemir, G. Bereket, B. Erkb, Materials Chemistry and Physics 85 (2004).
- [20] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corros. Sci. 42 (2000) 127.
- [21] Mezhoud bilel, thèse de magister, université constantine, (2011).
- [22] M. Christov, A. Popova, Corrosion Science, (2004).
- [23] M. S. MORAD, Journal of Applied Electrochemistry, (1999).
- [24] O.Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990). p.330.
- [25] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New-York, (1960). p. 196
- [26] R.T. Vashi, V.A. Champaneri, Ind. J. Chem. Technol. 4 (1997) 180.

Conclusion Générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce présent travail est basé sur la synthèse et la caractérisation des nouveaux complexes de coordination à base d'acide glutarique avec les métaux alcalino-terreux. L'utilisation des deux amines imidazole et pyridine a pour but de : les coordonner avec le métal, donner des nouvelles architectures, des nouvelles propriétés physico-chimiques ou bien de jouer le rôle d'une base dans la synthèse.

Quatre polymères de coordinations : $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$ ont été synthétisés par voie aqueuse et hydrothermale, avec un rapport molaire similaire entre le ligand le métal et l'amine de (1;1;1). Les deux premiers composés sont des polymères de coordination ionique où l'imidazolium a été co-cristallisé dans la structure comme une partie cationique, mais il a joué le rôle d'une base dans les deux autres composés.

Ensuite, ces nouveaux composés ont été caractérisés par l'utilisation des différentes analyses tels que : la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, la spectroscopie infra rouge, et aussi l'analyse thermogravimétrique (ATG). Ces analyses montrent que le métal est coordonné avec neuf atomes d'oxygène pour tous les composés sauf pour l'atome Ba_2 du quatrième composé qui est coordonné avec huit atomes d'oxygène et un atome de chlore, formant ainsi des polyèdres de géométrie antiprisme d'Archimède monocapé déformés. La cohésion de ces composés est assurée par les liaisons hydrogène ainsi que les interactions π - π stacking juste pour les deux premiers composés. Dans ce cadre, la Surface d'Hirshfeld a été utilisée pour bien envisager les interactions existantes dans ces polymères.

Dans le présent travail, une étude électrochimique a été réalisée afin d'évaluer l'effet des composés synthétisés sur la corrosion de l'aluminium en milieu HCl (0,5M). L'étude a montré que les valeurs maximales du taux d'inhibition sont très faibles pour les trois composés : $[\text{SrOCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ et $[\text{Ba}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_n$. Par contre, le composé $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ a donné une efficacité inhibitrice de 79,12% à 25°C pour une concentration égale à 5×10^{-3} (M). Ce taux d'inhibition a atteint 84,17% en augmentant la température à 55°C.

En perspective, de nouveaux ligands seront synthétisés et préparés leurs complexes avec l'utilisation des différents métaux dans le but d'étudier ces applications dans les domaines électrochimiques à savoir l'inhibition de corrosion, des activités photonique, anticancéreux et antiviral doivent être étudiés, en raison de l'influence des complexes basés sur la famille des acides carboxyliques dans ces domaines.

ANNEXES

Annexe A

Tableau 1 : Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.

Atome	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq} [\AA^2]
C1	0.1015 (2)	0.38246 (12)	0.43721 (10)	0.0131 (3)
C2	0.1447 (2)	0.47362 (13)	0.42601 (12)	0.0186 (4)
H21	0.2619	0.4770	0.4205	0.022*
H22	0.1278	0.5062	0.4646	0.022*
N2	0.1880 (3)	0.32133 (18)	0.20554 (12)	0.0311 (5)
H2	0.1352	0.3217	0.1668	0.037*
C3	0.0433 (3)	0.51474 (13)	0.36643 (12)	0.0183 (4)
H31	-0.0718	0.5196	0.3747	0.022*
H32	0.0465	0.4779	0.3288	0.022*
C4	0.1083 (3)	0.60369 (13)	0.35027 (11)	0.0187 (4)
H41	0.2261	0.5999	0.3460	0.022*
H42	0.0514	0.6225	0.3087	0.022*
N3	0.2908 (3)	0.27870 (15)	0.30097 (12)	0.0255 (4)
H4	0.3160	0.2464	0.3344	0.031*
C5	0.0824 (2)	0.66830 (11)	0.40183 (10)	0.0121 (3)
C7	0.3362 (3)	0.3613 (2)	0.29675 (15)	0.0330 (6)
H7	0.3988	0.3932	0.3288	0.040*
N1	0.0684 (2)	0.10368 (13)	0.37058 (11)	0.0219 (4)
C8	0.2714 (4)	0.3886 (2)	0.23574 (17)	0.0382 (7)
H9	0.2824	0.4427	0.2183	0.046*
C6	0.2021 (3)	0.25522 (19)	0.24601 (14)	0.0284 (5)
H10	0.1570	0.2014	0.2371	0.034*
O1	0.21406 (17)	0.33217 (9)	0.45995 (9)	0.0176 (3)
O2	-0.04798 (17)	0.35768 (9)	0.42307 (9)	0.0178 (3)
O1W	-0.1160 (2)	0.10554 (10)	0.56800 (9)	0.0189 (3)
O3	-0.06495 (18)	0.69265 (11)	0.40604 (9)	0.0184 (3)
O4	0.20218 (19)	0.69474 (11)	0.44081 (10)	0.0198 (3)
O5	0.1039 (4)	0.06304 (17)	0.32368 (12)	0.0521 (7)
O6	0.0394 (2)	0.18230 (10)	0.36620 (9)	0.0218 (3)
O7	0.0588 (2)	0.06855 (11)	0.42536 (10)	0.0255 (4)
Sr1	0.00025 (2)	0.21192 (2)	0.49002 (2)	0.01095 (6)
H1W	-0.103 (4)	0.060 (3)	0.5791 (19)	0.028 (9)*
H2W	-0.199 (8)	0.117 (4)	0.586 (4)	0.11 (2)*

Tableau 2 : Les facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0103 (6)	0.0106 (6)	0.0181 (8)	0.0014 (5)	0.0006 (6)	0.0024 (6)
C2	0.0149 (7)	0.0128(7)	0.0264(10)	-0.0020 (6)	-0.0045 (7)	0.0005 (7)
N2	0.0229 (9)	0.0507(15)	0.0187 (10)	0.0037 (9)	-0.0016 (7)	0.0068 (10)
C3	0.0191 (8)	0.0120 (7)	0.0223 (10)	-0.0010 (6)	-0.0040 (7)	-0.0006 (7)
C4	0.0229 (8)	0.0174 (8)	0.0159 (9)	0.0009 (7)	0.0025 (7)	0.0010 (7)
N3	0.0205 (8)	0.0349(11)	0.0203 (10)	0.0021 (7)	-0.0005 (7)	0.0066 (8)
C5	0.0120 (6)	0.0096 (6)	0.0143 (8)	-0.0004 (5)	-0.0006 (6)	0.0013 (6)
C7	0.0292(12)	0.0388(14)	0.0292 (13)	-0.0094(10)	-0.0036(10)	0.0052 (11)
N1	0.0220 (8)	0.0212 (8)	0.0217 (9)	0.0062 (6)	-0.0007 (7)	-0.0040 (7)
C8	0.0356(14)	0.0419(16)	0.0357 (16)	-0.0054(12)	-0.0020(12)	0.0177 (13)
C6	0.0252(10)	0.0355(13)	0.0238 (11)	0.0038 (9)	-0.0004 (9)	-0.0024(11)
O1	0.0105 (5)	0.0130 (6)	0.0281 (8)	0.0021 (4)	-0.0022 (5)	0.0051 (6)
O2	0.0091 (5)	0.0132 (6)	0.0305 (8)	0.0005 (4)	-0.0004 (5)	0.0031 (6)
O1W	0.0161 (6)	0.0140 (6)	0.0268 (8)	0.0028 (5)	0.0038 (6)	0.0051 (6)
O3	0.0117 (5)	0.0226 (6)	0.0201 (7)	0.0027 (5)	-0.0019 (5)	-0.0034 (6)
O4	0.0133 (6)	0.0202 (6)	0.0244 (8)	0.0003 (5)	-0.0036 (6)	-0.0052 (6)
O5	0.0838(19)	0.0451(14)	0.0270 (11)	0.0252 (13)	0.0050 (12)	-0.0129(10)
O6	0.0240 (7)	0.0168 (7)	0.0247 (8)	0.0039 (5)	0.0037 (6)	0.0043 (6)
O7	0.0365 (9)	0.0140 (6)	0.0261 (9)	0.0052 (6)	0.0040 (7)	0.0012 (6)
Sr1	0.00829(8)	0.00902 (8)	0.01504(10)	0.00065 (4)	-0.00071 (5)	0.00077 (5)

Tableau 3 : Les distances interatomique (Å).

Atome1-Atome2	Distance	Atome1-Atome2	Distance
C1—O1	1.254 (2)	C7—H7	0.9300
C1—O2	1.272 (2)	N1—O5	1.221 (3)
C1—C2	1.499 (3)	N1—O6	1.258 (3)
C1—Sr1	3.0408 (19)	N1—O7	1.267 (3)
C2—C3	1.537 (3)	N1—Sr1	3.095 (2)
C2—H21	0.9700	C8—H9	0.9300
C2—H22	0.9700	C6—H10	0.9300
N2—C6	1.329 (4)	O1—Sr1ⁱⁱ	2.5152 (14)
N2—C8	1.364 (4)	O1—Sr1	2.6838 (15)
N2—H2	0.8600	O2—Sr1	2.6783 (15)
C3—C4	1.544 (3)	O1W—Sr1	2.5733 (17)
C3—H31	0.9700	O1W—H1W	0.75 (4)
C3—H32	0.9700	O1W—H2W	0.83 (7)
C4—C5	1.502 (3)	O3—Sr1ⁱ	2.6168 (17)
C4—H41	0.9700	O4—Sr1ⁱⁱⁱ	2.5186 (15)
C4—H42	0.9700	O4—Sr1ⁱ	2.7245 (17)
N3—C6	1.320 (4)	O6—Sr1	2.6507 (19)
N3—C7	1.354 (4)	O7—Sr1	2.6878 (18)
N3—H4	0.8600	Sr1—O1ⁱⁱ	2.5151 (14)

C5—O4	1.254 (2)	Sr1—O4 ^{iv}	2.5186 (15)
C5—O3	1.265 (2)	Sr1—O3 ⁱ	2.6169 (17)
C5—Sr1 ⁱ	3.052 (2)	Sr1—O4 ⁱ	2.7245 (17)
C7—C8	1.373 (4)	Sr1—C5 ⁱ	3.052 (2)

Tableau 4 : Les angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2- Atome3	Angles	Atome1-Atome2- Atome3	Angles
O1—C1—O2	121.48 (17)	O1 ⁱⁱ —Sr1—O1W	87.22 (5)
O1—C1—C2	119.15 (16)	O4 ^{iv} —Sr1—O1W	77.18 (6)
O2—C1—C2	119.37 (16)	O1 ⁱⁱ —Sr1—O3 ⁱ	74.75 (5)
O1—C1—Sr1	61.70 (10)	O4 ^{iv} —Sr1—O3 ⁱ	118.72 (5)
O2—C1—Sr1	61.50 (10)	O1W—Sr1—O3 ⁱ	85.01 (6)
C2—C1—Sr1	167.14 (16)	O1 ⁱⁱ —Sr1—O6	97.91 (6)
C1—C2—C3	114.36 (17)	O4 ^{iv} —Sr1—O6	79.12 (6)
C1—C2—H21	108.7	O1W—Sr1—O6	125.59 (6)
C3—C2—H21	108.7	O3 ⁱ —Sr1—O6	148.66 (6)
C1—C2—H22	108.7	O1 ⁱⁱ —Sr1—O2	121.17 (5)
C3—C2—H22	108.7	O4 ^{iv} —Sr1—O2	79.04 (5)
H21—C2—H22	107.6	O1W—Sr1—O2	146.66 (5)
C6—N2—C8	108.5 (2)	O3 ⁱ —Sr1—O2	86.28 (5)
C6—N2—H2	125.7	O6—Sr1—O2	71.36 (5)
C8—N2—H2	125.7	O1 ⁱⁱ —Sr1—O1	72.66 (5)
C2—C3—C4	112.92 (17)	O4 ^{iv} —Sr1—O1	126.55 (5)
C2—C3—H31	109.0	O1W—Sr1—O1	153.52 (5)
C4—C3—H31	109.0	O3 ⁱ —Sr1—O1	73.38 (6)
C2—C3—H32	109.0	O6—Sr1—O1	75.35 (5)
C4—C3—H32	109.0	O2—Sr1—O1	48.53 (4)
H31—C3—H32	107.8	O1 ⁱⁱ —Sr1—O7	76.41 (6)
C5—C4—C3	112.28 (19)	O4 ^{iv} —Sr1—O7	85.83 (6)
C5—C4—H41	109.1	O1W—Sr1—O7	82.23 (6)
C3—C4—H41	109.1	O3 ⁱ —Sr1—O7	148.90 (5)
C5—C4—H42	109.1	O6—Sr1—O7	47.70 (6)
C3—C4—H42	109.1	O2—Sr1—O7	118.96 (6)
H41—C4—H42	107.9	O1—Sr1—O7	108.58 (6)
C6—N3—C7	109.7 (3)	O1 ⁱⁱ —Sr1—O4 ⁱ	120.95 (5)
C6—N3—H4	125.2	O4 ^{iv} —Sr1—O4 ⁱ	70.23 (6)
C7—N3—H4	125.2	O1W—Sr1—O4 ⁱ	74.65 (6)
O4—C5—O3	121.29 (19)	O3 ⁱ —Sr1—O4 ⁱ	48.50 (5)
O4—C5—C4	120.98 (17)	O6—Sr1—O4 ⁱ	138.29 (5)
O3—C5—C4	117.68 (17)	O2—Sr1—O4 ⁱ	75.50 (5)
O4—C5—Sr1 ⁱ	63.10 (11)	O1—Sr1—O4 ⁱ	100.74 (5)
O3—C5—Sr1 ⁱ	58.23 (11)	O7—Sr1—O4 ⁱ	149.66 (5)
C4—C5—Sr1 ⁱ	174.04 (13)	O1 ⁱⁱ —Sr1—C1	96.65 (5)
N3—C7—C8	106.3 (3)	O4 ^{iv} —Sr1—C1	103.66 (5)
N3—C7—H7	126.8	O1W—Sr1—C1	158.42 (6)

C8—C7—H7	126.8	O3 ⁱ —Sr1—C1	75.65 (6)
O5—N1—O6	121.0 (2)	O6—Sr1—C1	75.04 (5)
O5—N1—O7	121.5 (2)	O2—Sr1—C1	24.66 (5)
O6—N1—O7	117.4 (2)	O1—Sr1—C1	24.29 (4)
O5—N1—Sr1	176.4 (2)	O7—Sr1—C1	119.33 (6)
O6—N1—Sr1	57.91 (12)	O4 ⁱ —Sr1—C1	85.27 (5)
O7—N1—Sr1	59.66 (11)	O1 ⁱⁱ —Sr1—C5 ⁱ	98.09 (5)
N2—C8—C7	106.9 (3)	O4 ^{iv} —Sr1—C5 ⁱ	94.47 (5)
N2—C8—H9	126.6	O1W—Sr1—C5 ⁱ	79.39 (5)
C7—C8—H9	126.6	O3 ⁱ —Sr1—C5 ⁱ	24.27 (5)
N3—C6—N2	108.5 (3)	O6—Sr1—C5 ⁱ	150.87 (5)
N3—C6—H10	125.7	O2—Sr1—C5 ⁱ	79.53 (5)
N2—C6—H10	125.7	O1—Sr1—C5 ⁱ	86.45 (5)
C1—O1—Sr1 ⁱⁱ	156.74 (13)	O7—Sr1—C5 ⁱ	161.06 (6)
C1—O1—Sr1	94.01 (11)	O4 ⁱ —Sr1—C5 ⁱ	24.24 (5)
Sr1 ⁱⁱ —O1—Sr1	107.35 (5)	C1—Sr1—C5 ⁱ	79.05 (5)
C1—O2—Sr1	93.84 (11)	O1 ⁱⁱ —Sr1—N1	86.16 (5)
Sr1—O1W—H1W	139 (3)	O4 ^{iv} —Sr1—N1	82.71 (6)
Sr1—O1W—H2W	121 (5)	O1W—Sr1—N1	104.66 (6)
H1W—O1W—H2W	100 (5)	O3 ⁱ —Sr1—N1	158.27 (5)
C5—O3—Sr1 ⁱ	97.50 (12)	O6—Sr1—N1	23.72 (5)
C5—O4—Sr1 ⁱⁱⁱ	157.57 (15)	O2—Sr1—N1	95.08 (6)
C5—O4—Sr1 ⁱ	92.66 (12)	O1—Sr1—N1	91.28 (6)
Sr1 ⁱⁱⁱ —O4—Sr1 ⁱ	109.77 (6)	O7—Sr1—N1	24.01 (6)
N1—O6—Sr1	98.37 (14)	O4 ⁱ —Sr1—N1	152.50 (5)
N1—O7—Sr1	96.32 (13)	C1—Sr1—N1	96.79 (6)
O1 ⁱⁱ —Sr1—O4 ^{iv}	157.82 (5)	C5 ⁱ —Sr1—N1	174.33 (5)

Tableau 5 : Les angles de torsion(°).

Atome1-Atome2- Atome3-Atome4	Angles	Atome1-Atome2- Atome3-Atome4	Angles
O1—C1—C2—C3	145.8 (2)	O2—C1—O1—Sr1	-15.1 (2)
O2—C1—C2—C3	-33.7 (3)	C2—C1—O1—Sr1	165.35 (18)
Sr1—C1—C2—C3	-124.0 (5)	O1—C1—O2—Sr1	15.2 (2)
C1—C2—C3—C4	-171.40 (19)	C2—C1—O2—Sr1	-165.32 (18)
C2—C3—C4—C5	-67.7 (2)	O4—C5—O3—Sr1 ⁱ	-2.4 (2)
C3—C4—C5—O4	106.4 (2)	C4—C5—O3—Sr1 ⁱ	175.01 (15)
C3—C4—C5—O3	-71.1 (2)	O3—C5—O4—Sr1 ⁱⁱⁱ	-177.5 (3)
C6—N3—C7—C8	-0.2 (3)	C4—C5—O4—Sr1 ⁱⁱⁱ	5.1 (5)
C6—N2—C8—C7	-0.5 (4)	Sr1 ⁱ —C5—O4—Sr1 ⁱⁱⁱ	-179.8 (4)
N3—C7—C8—N2	0.4 (4)	O3—C5—O4—Sr1 ⁱ	2.3 (2)
C7—N3—C6—N2	-0.1 (3)	C4—C5—O4—Sr1 ⁱ	-175.04 (16)
C8—N2—C6—N3	0.4 (3)	O5—N1—O6—Sr1	-175.9 (2)
O2—C1—O1—Sr1 ⁱⁱ	-172.0 (3)	O7—N1—O6—Sr1	4.2 (2)
C2—C1—O1—Sr1 ⁱⁱ	8.4 (5)	O5—N1—O7—Sr1	176.0 (2)
Sr1—C1—O1—Sr1 ⁱⁱ	-156.9 (4)	O6—N1—O7—Sr1	-4.1 (2)

Annexes

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

Annexe B

Tableau 1 : Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}	<i>Occ. (<1)</i>
Sr1	0.5	0.29737 (2)	0.5	0.01952 (16)	
Cl1	0.7159 (3)	0.5	0.86273 (13)	0.0591 (5)	
O2	0.7674 (3)	0.31984 (14)	0.4200 (2)	0.0261 (5)	
C3	0.8531 (5)	0.5	0.3401 (4)	0.0184 (7)	
H3B	0.9779	0.5	0.3437	0.022*	
H3A	0.8353	0.5	0.4205	0.022*	
C2	0.7706 (4)	0.42313 (17)	0.2753 (3)	0.0210 (6)	
H2A	0.6447	0.4256	0.2661	0.025*	
H2B	0.796	0.4213	0.1969	0.025*	
C1	0.8394 (4)	0.34635 (17)	0.3422 (3)	0.0179 (5)	
O3	0.5	0.4649 (4)	0.5	0.0841 (19)	
O1WB	0.7036 (6)	0.3556 (3)	0.6912 (4)	0.0267 (9)	0.5
H2WB	0.7055	0.4212	0.7026	0.04*	0.5
H1WB	0.6697	0.3411	0.7741	0.04*	0.5
O1WA	0.6856 (6)	0.3967 (3)	0.6328 (5)	0.0299 (10)	0.5
H2WA	0.8395	0.3959	0.6471	0.045*	0.5
H1WA	0.6934	0.3952	0.7359	0.045*	0.5
O1	0.9725 (4)	0.31127 (19)	0.3209 (3)	0.0491 (9)	
N1	0.9811 (6)	0.2747 (3)	0.0868 (4)	0.0586 (11)	
C4	1	0.3210 (6)	0	0.078 (3)	
H4	1	0.3782	0	0.093*	
C5	0.9846 (7)	0.1958 (4)	0.0581 (5)	0.0623 (15)	
H5	0.9702	0.1505	0.1042	0.075*	
H1	0.9695	0.2982	0.1663	0.075*	

Tableau 2 : Les facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sr1	0.0161 (2)	0.0237 (2)	0.0212 (2)	0	0.00927 (14)	0
C11	0.0984 (14)	0.0468 (8)	0.0296 (7)	0	0.0086 (7)	0
O2	0.0291 (11)	0.0224 (10)	0.0328 (12)	0.0051 (9)	0.0203 (9)	0.0075 (9)
C3	0.0182 (18)	0.0149 (17)	0.0208 (18)	0	0.0015 (14)	0
C2	0.0255 (14)	0.0154 (12)	0.0208 (13)	-0.0003 (10)	0.0023 (11)	0.0004 (10)
C1	0.0193 (12)	0.0138 (12)	0.0223 (13)	-0.0007 (10)	0.0082 (10)	-0.0007 (10)
O3	0.093 (4)	0.051 (3)	0.107 (5)	0	0.019 (4)	0
O1WB	0.019 (2)	0.033 (3)	0.028 (2)	0.0022 (18)	0.0042 (17)	-0.010 (2)
O1WA	0.022 (2)	0.034 (3)	0.034 (3)	0.0048 (19)	0.0080 (19)	-0.006 (2)
O1	0.0495 (17)	0.0496 (16)	0.0626 (19)	0.0316 (14)	0.0438 (16)	0.0348 (15)
N1	0.050 (2)	0.066 (3)	0.069 (3)	0.017 (2)	0.031 (2)	0.005 (2)
C4	0.112 (7)	0.062 (5)	0.080 (6)	0	0.066 (6)	0
C5	0.041 (2)	0.081 (4)	0.055 (3)	-0.007 (2)	-0.012 (2)	0.029 (3)

Tableau 3 : Les distances interatomique (Å).

Atome1-Atome2	Distance	Atome1-Atome2	Distance
Sr1—O1WA	2.473 (5)	C2—C1	1.506 (4)
Sr1—O1WAⁱ	2.473 (5)	C2—H2A	0.97
Sr1—O2	2.495 (2)	C2—H2B	0.97
Sr1—O2ⁱ	2.495 (2)	C1—O1	1.260 (4)
Sr1—O1WBⁱ	2.608 (4)	C1—Sr1ⁱⁱⁱ	3.063 (3)
Sr1—O1WB	2.608 (4)	O3—O3^v	1.142 (12)
Sr1—O2ⁱⁱ	2.661 (2)	O1WB—H2WB	1.0749
Sr1—O2ⁱⁱⁱ	2.661 (2)	O1WB—H1WB	1.0762
Sr1—O1ⁱⁱ	2.696 (3)	O1WA—H2WA	1.1816
Sr1—O1ⁱⁱⁱ	2.696 (3)	O1WA—H1WA	1.1812
Sr1—O3	2.724 (6)	O1—Sr1ⁱⁱⁱ	2.696 (3)
Sr1—C1ⁱⁱ	3.063 (3)	N1—C4	1.290 (7)
O2—C1	1.239 (4)	N1—C5	1.326 (8)
O2—Sr1ⁱⁱⁱ	2.661 (2)	N1—H1	1.019 (5)
C3—C2	1.527 (4)	C4—N1^{vi}	1.290 (7)
C3—C2^{iv}	1.527 (4)	C4—H4	0.93
C3—H3B	0.97	C5—C5^{vi}	1.417 (12)
C3—H3A	0.97	C5—H5	0.93

Tableau 4 : Les angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2- Atome3	Angles	Atome1-Atome2- Atome3	Angles
O1WA—Sr1—O1WA ⁱ	98.4 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—O3	130.94 (8)
O1WA—Sr1—O2	72.96 (13)	O1WA—Sr1—C1 ⁱⁱ	168.22 (13)
O1WA ⁱ —Sr1—O2	95.83 (12)	O1WA ⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	91.04 (15)
O1WA—Sr1—O2 ⁱ	95.83 (12)	O2—Sr1—C1 ⁱⁱ	99.21 (8)
O1WA ⁱ —Sr1—O2 ⁱ	72.96 (13)	O2 ⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	93.64 (7)
O2—Sr1—O2 ⁱ	163.16 (11)	O1WB ⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	71.04 (13)
O2—Sr1—O1WB ⁱ	92.33 (11)	O1WB—Sr1—C1 ⁱⁱ	151.54 (14)
O2 ⁱ —Sr1—O1WB ⁱ	81.55 (12)	O2 ⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	23.69 (7)
O2—Sr1—O1WB	81.55 (12)	O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	79.78 (8)
O2 ⁱ —Sr1—O1WB	92.33 (11)	O1 ⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	24.20 (8)
O1WB ⁱ —Sr1—O1WB	137.4 (3)	O1 ⁱⁱⁱ —Sr1—C1 ⁱⁱ	84.96 (10)
O1WA—Sr1—O2 ⁱⁱ	161.83 (14)	O3—Sr1—C1 ⁱⁱ	139.73 (5)
O1WA ⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱ	89.19 (14)	C1—O2—Sr1	150.7 (2)
O2—Sr1—O2 ⁱⁱ	122.89 (8)	C1—O2—Sr1 ⁱⁱⁱ	96.66 (17)
O2 ⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱ	70.54 (8)	Sr1—O2—Sr1 ⁱⁱⁱ	109.46 (8)
O1WB ⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱ	73.64 (13)	C2—C3—C2 ^{iv}	109.9 (3)
O1WB—Sr1—O2 ⁱⁱ	143.32 (14)	C2—C3—H3B	109.7
O1WA—Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	89.19 (14)	C2 ^{iv} —C3—H3B	109.7
O1WA ⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	161.83 (14)	C2—C3—H3A	109.7
O2—Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	70.54 (8)	C2 ^{iv} —C3—H3A	109.7
O2 ⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	122.89 (8)	H3B—C3—H3A	108.2
O1WB ⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	143.32 (14)	C1—C2—C3	111.1 (2)
O1WB—Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	73.64 (13)	C1—C2—H2A	109.4
O2 ⁱⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	88.50 (11)	C3—C2—H2A	109.4
O1WA—Sr1—O1 ⁱⁱ	147.54 (12)	C1—C2—H2B	109.4
O1WA ⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱ	90.71 (16)	C3—C2—H2B	109.4
O2—Sr1—O1 ⁱⁱ	75.17 (8)	H2A—C2—H2B	108
O2 ⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱ	116.61 (8)	O2—C1—O1	120.8 (3)
O1WB ⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱ	69.76 (15)	O2—C1—C2	119.5 (3)
O1WB—Sr1—O1 ⁱⁱ	145.27 (13)	O1—C1—C2	119.6 (3)
O2 ⁱⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱ	47.85 (7)	O2—C1—Sr1 ⁱⁱⁱ	59.65 (15)
O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱ	74.48 (10)	O1—C1—Sr1 ⁱⁱⁱ	61.36 (17)
O1WA—Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	90.71 (16)	C2—C1—Sr1 ⁱⁱⁱ	173.72 (19)
O1WA ⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	147.54 (12)	O3 ^v —O3—Sr1	180
O2—Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	116.61 (8)	Sr1—O1WB—H2WB	117
O2 ⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	75.17 (8)	Sr1—O1WB—H1WB	116.9
O1WB ⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	145.27 (13)	H2WB—O1WB—H1WB	96.1
O1WB—Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	69.76 (15)	Sr1—O1WA—H2WA	121.6
O2 ⁱⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	74.48 (10)	Sr1—O1WA—H1WA	120.6
O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	47.85 (7)	H2WA—O1WA—H1WA	91.8
O1 ⁱⁱ —Sr1—O1 ⁱⁱⁱ	98.12 (16)	C1—O1—Sr1 ⁱⁱⁱ	94.44 (19)
O1WA—Sr1—O3	49.21 (13)	C4—N1—C5	111.0 (6)
O1WA ⁱ —Sr1—O3	49.21 (13)	C4—N1—H1	122.1 (6)
O2—Sr1—O3	81.58 (5)	C5—N1—H1	126.9 (5)

Annexes

O2ⁱ—Sr1—O3	81.58 (5)	N1^{vi}—C4—N1	108.4 (8)
O1WBⁱ—Sr1—O3	68.70 (13)	N1^{vi}—C4—H4	125.8
O1WB—Sr1—O3	68.70 (13)	N1—C4—H4	125.8
O2ⁱⁱ—Sr1—O3	135.75 (5)	N1—C5—C5^{vi}	104.7 (3)
O2ⁱⁱⁱ—Sr1—O3	135.75 (5)	N1—C5—H5	127.6
O1ⁱⁱ—Sr1—O3	130.94 (8)	C5^{vi}—C5—H5	127.6

Tableau 5 : Les angles de torsion(°).

Atome1-Atome2- Atome3-Atome4	Angles	Atome1-Atome2- Atome3-Atome4	Angles
C2^{iv}—C3—C2—C1	-175.6 (2)	C3—C2—C1—O2	87.3 (4)
Sr1—O2—C1—O1	-148.4 (4)	C3—C2—C1—O1	-90.6 (4)
Sr1ⁱⁱⁱ—O2—C1—O1	5.1 (4)	O2—C1—O1—Sr1ⁱⁱⁱ	-5.0 (4)
Sr1—O2—C1—C2	33.7 (6)	C2—C1—O1—Sr1ⁱⁱⁱ	172.9 (2)
Sr1ⁱⁱⁱ—O2—C1—C2	-172.8 (2)	C5—N1—C4—N1^{vi}	-0.9 (3)
Sr1—O2—C1—Sr1ⁱⁱⁱ	-153.5 (5)	C4—N1—C5—C5^{vi}	2.2 (7)

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

Annexe C

Tableau 1 : Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq} [Å ²]
Sr1	0.77549 (4)	0.46975 (3)	0.59599 (2)	0.00983 (9)
O5	0.4173 (3)	0.4212 (2)	0.58765 (19)	0.0152 (4)
O2	1.0554 (3)	0.7167 (2)	0.75618 (19)	0.0177 (4)
O6	0.0931 (3)	0.4009 (2)	0.55116 (19)	0.0144 (4)
O2W	0.6514 (3)	0.2688 (2)	0.37214 (19)	0.0159 (4)
H2WA	0.5385	0.2807	0.3324	0.024*
H2WB	0.7327	0.2784	0.3250	0.024*
O4	0.7460 (3)	1.2137 (2)	0.6225 (2)	0.0182 (4)
O1	0.7366 (3)	0.7222 (2)	0.7061 (2)	0.0177 (4)
O1W	0.8838 (4)	0.4928 (3)	0.8278 (2)	0.0255 (5)
H1WA	0.8378	0.4405	0.8674	0.038*
H1WB	0.9871	0.5484	0.8814	0.038*
O3	0.6953 (4)	1.0478 (2)	0.4380 (2)	0.0226 (5)
H3	0.6712	1.1138	0.4111	0.034*
O8	0.6149 (3)	0.2111 (3)	1.0679 (2)	0.0316 (6)
H8	0.7271	0.2261	1.1161	0.047*
O7	0.7720 (3)	0.3520 (3)	0.9888 (2)	0.0324 (6)
C6	0.2542 (4)	0.3831 (3)	0.6095 (2)	0.0102 (5)
C7	0.2465 (4)	0.3102 (3)	0.7066 (3)	0.0136 (5)
H7A	0.1426	0.3406	0.7501	0.016*
H7B	0.2072	0.2084	0.6632	0.016*
C5	0.7453 (4)	1.0944 (3)	0.5616 (3)	0.0152 (6)
C1	0.9115 (4)	0.7824 (3)	0.7547 (3)	0.0151 (6)
C10	0.6219 (4)	0.2804 (3)	0.9888 (3)	0.0157 (6)
C8	0.4393 (4)	0.3375 (3)	0.8036 (3)	0.0143 (5)
H8A	0.4765	0.4389	0.8498	0.017*
H8B	0.5448	0.3099	0.7606	0.017*
C9	0.4268 (4)	0.2585 (4)	0.8964 (3)	0.0202 (6)
H9A	0.3262	0.2896	0.9425	0.024*
H9B	0.3831	0.1575	0.8500	0.024*
C4	0.8099 (5)	0.9850 (3)	0.6166 (3)	0.0188 (6)
H4A	0.9426	0.9719	0.6031	0.023*
H4B	0.7177	0.8954	0.5708	0.023*
C3	0.8185 (6)	1.0186 (3)	0.7543 (3)	0.0259 (7)
H3A	0.6840	0.9942	0.7657	0.031*
H3B	0.8650	1.1202	0.7967	0.031*
C2	0.9567 (7)	0.9390 (4)	0.8145 (4)	0.0396 (11)
H2A	1.0935	0.9735	0.8125	0.048*
H2B	0.9518	0.9610	0.9033	0.048*

Tableau 2 : Les facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sr1	0.00551 (12)	0.01384 (14)	0.01229 (13)	0.00153 (9)	0.00196 (8)	0.00764 (9)
O5	0.0090 (9)	0.0233 (11)	0.0177 (10)	0.0021 (8)	0.0039 (8)	0.0128 (9)
O2	0.0124 (10)	0.0254 (11)	0.0180 (10)	0.0017 (8)	0.0004 (8)	0.0136 (9)
O6	0.0091 (9)	0.0226 (11)	0.0166 (10)	0.0053 (8)	0.0030 (8)	0.0127 (8)
O2W	0.0114 (10)	0.0229 (11)	0.0165 (10)	0.0041 (8)	0.0023 (8)	0.0111 (8)
O4	0.0215 (11)	0.0129 (10)	0.0240 (11)	0.0057 (8)	0.0076 (9)	0.0091 (9)
O1	0.0134 (10)	0.0195 (11)	0.0212 (11)	0.0050 (8)	0.0021 (8)	0.0084 (9)
O1W	0.0251 (12)	0.0298 (13)	0.0161 (11)	-0.0132 (10)	-0.0061 (9)	0.0129 (10)
O3	0.0325 (13)	0.0170 (11)	0.0195 (11)	0.0049 (9)	0.0045 (9)	0.0085 (9)
O8	0.0172 (12)	0.0501 (16)	0.0306 (13)	-0.0083 (11)	-0.0067 (10)	0.0314 (12)
O7	0.0181 (12)	0.0512 (16)	0.0284 (13)	-0.0121 (11)	-0.0089 (10)	0.0296 (12)
C6	0.0101 (12)	0.0102 (12)	0.0103 (12)	0.0006 (10)	0.0012 (10)	0.0046 (10)
C7	0.0070 (12)	0.0219 (15)	0.0141 (13)	-0.0004 (10)	-0.0001 (10)	0.0121 (11)
C5	0.0097 (13)	0.0185 (14)	0.0198 (14)	0.0012 (11)	0.0037 (11)	0.0101 (12)
C1	0.0175 (14)	0.0192 (14)	0.0094 (12)	0.0017 (11)	0.0004 (10)	0.0082 (11)
C10	0.0132 (14)	0.0229 (15)	0.0121 (13)	0.0023 (11)	0.0002 (11)	0.0096 (11)
C8	0.0105 (13)	0.0179 (14)	0.0147 (13)	0.0013 (10)	-0.0009 (10)	0.0086 (11)
C9	0.0122 (14)	0.0326 (18)	0.0180 (15)	-0.0013 (12)	-0.0019 (11)	0.0168 (13)
C4	0.0215 (15)	0.0146 (14)	0.0237 (16)	0.0063 (12)	0.0071 (12)	0.0092 (12)
C3	0.046 (2)	0.0130 (14)	0.0160 (15)	0.0076 (14)	0.0017 (14)	0.0036 (12)
C2	0.058 (3)	0.0167 (17)	0.0266 (19)	0.0022 (17)	-0.0217 (18)	0.0035 (14)

Tableau 3 : Les distances interatomique (Å).

Atome1-Atome2	Distance	Atome1-Atome2	Distance
Sr1—O5	2.481 (2)	O3—H3	0.8400
Sr1—O6 ⁱ	2.513 (2)	O8—C10	1.312 (4)
Sr1—O1W	2.568 (2)	O8—H8	0.8400
Sr1—O1	2.586 (2)	O7—C10	1.208 (4)
Sr1—O6 ⁱⁱ	2.663 (2)	C6—C7	1.519 (4)
Sr1—O2W	2.692 (2)	C6—Sr1 ⁱⁱ	3.143 (3)
Sr1—O4 ⁱⁱⁱ	2.704 (2)	C7—C8	1.519 (4)
Sr1—O5 ⁱⁱ	2.8608 (19)	C7—H7A	0.9900
Sr1—O2	2.887 (2)	C7—H7B	0.9900
Sr1—C1	3.101 (3)	C5—C4	1.506 (4)
Sr1—C6 ⁱⁱ	3.143 (3)	C1—C2	1.509 (4)
Sr1—Sr1 ^{iv}	4.2685 (6)	C10—C9	1.513 (4)
O5—C6	1.259 (3)	C8—C9	1.525 (4)
O5—Sr1 ⁱⁱ	2.8608 (19)	C8—H8A	0.9900
O2—C1	1.275 (4)	C8—H8B	0.9900
O6—C6	1.261 (3)	C9—H9A	0.9900
O6—Sr1 ^v	2.513 (2)	C9—H9B	0.9900
O6—Sr1 ⁱⁱ	2.663 (2)	C4—C3	1.512 (4)

O2W—H2WA	0.8761	C4—H4A	0.9900
O2W—H2WB	0.8764	C4—H4B	0.9900
O4—C5	1.212 (4)	C3—C2	1.528 (5)
O4—Sr1^{vi}	2.704 (2)	C3—H3A	0.9900
O1—C1	1.247 (4)	C3—H3B	0.9900
O1W—H1WA	0.8696	C2—H2A	0.9900
O1W—H1WB	0.8696	C2—H2B	0.9900
O3—C5	1.326 (4)		

Tableau 4 : Les angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2- Atome3	Angles	Atome1-Atome2- Atome3	Angles
O5—Sr1—O6ⁱ	153.48 (7)	C1—O2—Sr1	87.32 (17)
O5—Sr1—O1W	94.26 (7)	C6—O6—Sr1^v	138.42 (18)
O6ⁱ—Sr1—O1W	92.98 (7)	C6—O6—Sr1ⁱⁱ	100.25 (16)
O5—Sr1—O1	82.01 (7)	Sr1^v—O6—Sr1ⁱⁱ	111.06 (7)
O6ⁱ—Sr1—O1	124.48 (7)	Sr1—O2W—H2WA	109.7
O1W—Sr1—O1	77.59 (7)	Sr1—O2W—H2WB	109.6
O5—Sr1—O6ⁱⁱ	120.69 (6)	H2WA—O2W—H2WB	104.2
O6ⁱ—Sr1—O6ⁱⁱ	68.94 (7)	C5—O4—Sr1^{vi}	139.0 (2)
O1W—Sr1—O6ⁱⁱ	134.71 (7)	C1—O1—Sr1	102.31 (18)
O1—Sr1—O6ⁱⁱ	79.77 (7)	Sr1—O1W—H1WA	128.6
O5—Sr1—O2W	80.46 (7)	Sr1—O1W—H1WB	126.3
O6ⁱ—Sr1—O2W	77.44 (6)	H1WA—O1W—H1WB	104.6
O1W—Sr1—O2W	139.28 (7)	C5—O3—H3	109.5
O1—Sr1—O2W	139.98 (6)	C10—O8—H8	109.5
O6ⁱⁱ—Sr1—O2W	78.83 (6)	O5—C6—O6	122.0 (2)
O5—Sr1—O4ⁱⁱⁱ	80.41 (7)	O5—C6—C7	120.2 (2)
O6ⁱ—Sr1—O4ⁱⁱⁱ	78.18 (7)	O6—C6—C7	117.8 (2)
O1W—Sr1—O4ⁱⁱⁱ	70.06 (7)	O5—C6—Sr1ⁱⁱ	65.51 (14)
O1—Sr1—O4ⁱⁱⁱ	141.63 (7)	O6—C6—Sr1ⁱⁱ	56.49 (14)
O6ⁱⁱ—Sr1—O4ⁱⁱⁱ	138.24 (6)	C7—C6—Sr1ⁱⁱ	174.34 (18)
O2W—Sr1—O4ⁱⁱⁱ	69.25 (6)	C8—C7—C6	114.8 (2)
O5—Sr1—O5ⁱⁱ	73.83 (7)	C8—C7—H7A	108.6
O6ⁱ—Sr1—O5ⁱⁱ	111.13 (6)	C6—C7—H7A	108.6
O1W—Sr1—O5ⁱⁱ	147.79 (8)	C8—C7—H7B	108.6
O1—Sr1—O5ⁱⁱ	71.24 (6)	C6—C7—H7B	108.6
O6ⁱⁱ—Sr1—O5ⁱⁱ	46.87 (6)	H7A—C7—H7B	107.6
O2W—Sr1—O5ⁱⁱ	69.41 (6)	O4—C5—O3	123.1 (3)
O4ⁱⁱⁱ—Sr1—O5ⁱⁱ	134.04 (6)	O4—C5—C4	124.3 (3)
O5—Sr1—O2	126.29 (7)	O3—C5—C4	112.6 (3)
O6ⁱ—Sr1—O2	79.49 (7)	O1—C1—O2	122.5 (3)
O1W—Sr1—O2	62.91 (6)	O1—C1—C2	119.3 (3)
O1—Sr1—O2	47.26 (6)	O2—C1—C2	118.1 (3)
O6ⁱⁱ—Sr1—O2	72.87 (6)	O1—C1—Sr1	54.57 (15)
O2W—Sr1—O2	148.41 (6)	O2—C1—Sr1	68.43 (16)

O4ⁱⁱⁱ—Sr1—O2	126.13 (6)	C2—C1—Sr1	170.7 (2)
O5ⁱⁱ—Sr1—O2	99.72 (6)	O7—C10—O8	122.6 (3)
O5—Sr1—C1	104.33 (8)	O7—C10—C9	123.8 (3)
O6ⁱ—Sr1—C1	102.13 (7)	O8—C10—C9	113.6 (3)
O1W—Sr1—C1	70.30 (7)	C7—C8—C9	113.0 (2)
O1—Sr1—C1	23.13 (7)	C7—C8—H8A	109.0
O6ⁱⁱ—Sr1—C1	73.52 (7)	C9—C8—H8A	109.0
O2W—Sr1—C1	150.24 (7)	C7—C8—H8B	109.0
O4ⁱⁱⁱ—Sr1—C1	140.31 (7)	C9—C8—H8B	109.0
O5ⁱⁱ—Sr1—C1	83.56 (7)	H8A—C8—H8B	107.8
O2—Sr1—C1	24.25 (7)	C10—C9—C8	112.7 (2)
O5—Sr1—C6ⁱⁱ	97.44 (7)	C10—C9—H9A	109.0
O6ⁱ—Sr1—C6ⁱⁱ	89.75 (7)	C8—C9—H9A	109.0
O1W—Sr1—C6ⁱⁱ	147.83 (7)	C10—C9—H9B	109.0
O1—Sr1—C6ⁱⁱ	74.53 (7)	C8—C9—H9B	109.0
O6ⁱⁱ—Sr1—C6ⁱⁱ	23.26 (6)	H9A—C9—H9B	107.8
O2W—Sr1—C6ⁱⁱ	72.47 (7)	C5—C4—C3	114.7 (3)
O4ⁱⁱⁱ—Sr1—C6ⁱⁱ	141.49 (7)	C5—C4—H4A	108.6
O5ⁱⁱ—Sr1—C6ⁱⁱ	23.62 (6)	C3—C4—H4A	108.6
O2—Sr1—C6ⁱⁱ	86.20 (6)	C5—C4—H4B	108.6
C1—Sr1—C6ⁱⁱ	77.78 (7)	C3—C4—H4B	108.6
O5—Sr1—Sr1^{iv}	147.71 (5)	H4A—C4—H4B	107.6
O6ⁱ—Sr1—Sr1^{iv}	35.61 (4)	C4—C3—C2	111.7 (3)
O1W—Sr1—Sr1^{iv}	118.01 (6)	C4—C3—H3A	109.3
O1—Sr1—Sr1^{iv}	102.86 (5)	C2—C3—H3A	109.3
O6ⁱⁱ—Sr1—Sr1^{iv}	33.33 (4)	C4—C3—H3B	109.3
O2W—Sr1—Sr1^{iv}	75.59 (5)	C2—C3—H3B	109.3
O4ⁱⁱⁱ—Sr1—Sr1^{iv}	110.17 (5)	H3A—C3—H3B	107.9
O5ⁱⁱ—Sr1—Sr1^{iv}	77.63 (4)	C1—C2—C3	115.4 (3)
O2—Sr1—Sr1^{iv}	73.07 (4)	C1—C2—H2A	108.4
C1—Sr1—Sr1^{iv}	86.94 (6)	C3—C2—H2A	108.4
C6ⁱⁱ—Sr1—Sr1^{iv}	54.85 (5)	C1—C2—H2B	108.4
C6—O5—Sr1	162.92 (18)	C3—C2—H2B	108.4
C6—O5—Sr1ⁱⁱ	90.88 (15)	H2A—C2—H2B	107.5
Sr1—O5—Sr1ⁱⁱ	106.17 (7)		

Tableau 5 : Les angles de torsion(°).

Atome1-Atome2- Atome3-Atome4	Angles	Atome1-Atome2- Atome3-Atome4	Angles
Sr1—O5—C6—O6	177.7 (5)	Sr1—O1—C1—O2	-8.4 (3)
Sr1ⁱⁱ—O5—C6—O6	1.3 (3)	Sr1—O1—C1—C2	171.7 (3)
Sr1—O5—C6—C7	-3.7 (8)	Sr1—O2—C1—O1	7.3 (3)
Sr1ⁱⁱ—O5—C6—C7	179.9 (2)	Sr1—O2—C1—C2	-172.8 (3)
Sr1—O5—C6—Sr1ⁱⁱ	176.4 (7)	C6—C7—C8—C9	-178.0 (3)
Sr1^v—O6—C6—O5	-140.4 (2)	O7—C10—C9—C8	-0.5 (5)
Sr1ⁱⁱ—O6—C6—O5	-1.4 (3)	O8—C10—C9—C8	-178.8 (3)
Sr1^v—O6—C6—C7	41.0 (4)	C7—C8—C9—C10	177.2 (3)

Annexes

Sr1ⁱⁱ—O6—C6—C7	180.0 (2)	O4—C5—C4—C3	17.7 (4)
Sr1^v—O6—C6—Sr1ⁱⁱ	-138.9 (3)	O3—C5—C4—C3	-165.1 (3)
O5—C6—C7—C8	22.4 (4)	C5—C4—C3—C2	-157.5 (3)
O6—C6—C7—C8	-158.9 (3)	O1—C1—C2—C3	-32.3 (5)
Sr1^{vi}—O4—C5—O3	-23.8 (5)	O2—C1—C2—C3	147.8 (3)
Sr1^{vi}—O4—C5—C4	153.1 (2)	C4—C3—C2—C1	-55.4 (5)

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

Annexe D

Tableau 1 : Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
C1	0.6528 (4)	-0.0374 (4)	0.3078 (6)	0.030 (2)
C2	0.6163 (5)	-0.0246 (5)	0.3913 (7)	0.046 (3)
H2A	0.5834	-0.0506	0.3899	0.055*
H2B	0.6014	0.0143	0.3843	0.055*
C3	0.6437 (5)	-0.0291 (6)	0.4874 (7)	0.053 (3)
H3A	0.6599	-0.0675	0.4938	0.063*
H3B	0.6755	-0.0019	0.4901	0.063*
C4	0.6059 (5)	-0.0184 (7)	0.5691 (8)	0.071 (4)
H4A	0.5789	-0.0502	0.5737	0.086*
H4B	0.5836	0.0162	0.5562	0.086*
C5	0.6339 (5)	-0.0110 (5)	0.6636 (7)	0.047 (3)
C6	0.4152 (4)	0.0765 (4)	0.0392 (7)	0.037 (2)
C7	0.4101 (8)	0.1324 (6)	0.1022 (14)	0.101 (6)
H7A	0.3721	0.1324	0.1309	0.121*
H7B	0.4381	0.1292	0.1529	0.121*
C8	0.4180 (9)	0.1841 (10)	0.0596 (15)	0.130 (7)
H8A	0.3898	0.1889	0.0097	0.156*
H8B	0.4562	0.1856	0.0316	0.156*
C9	0.4113 (10)	0.2353 (7)	0.1349 (14)	0.123 (7)
H9A	0.4418	0.2324	0.1814	0.147*
H9B	0.3746	0.2314	0.1673	0.147*
C10	0.4145 (8)	0.2998 (10)	0.0829 (19)	0.118 (6)
O1	0.6331 (3)	-0.0248 (3)	0.2282 (5)	0.0462 (18)
O2	0.7018 (3)	-0.0606 (3)	0.3173 (4)	0.0361 (16)
O3	0.6026 (4)	-0.0128 (5)	0.7354 (5)	0.077 (3)
O2W	0.4979 (4)	0.4467 (4)	-0.1907 (6)	0.086 (3)
O4	0.6869 (3)	-0.0016 (3)	0.6677 (4)	0.0425 (18)
O1W	0.4119 (3)	0.4132 (4)	-0.0721 (5)	0.057 (2)
H1WA	0.4383	0.4297	-0.1181	0.086*
O5	0.4631 (3)	0.0543 (4)	0.0321 (6)	0.068 (2)
O6	0.3713 (3)	0.0540 (3)	0.0062 (5)	0.0481 (19)
O7	0.4255 (5)	0.3446 (5)	0.1355 (8)	0.095 (3)
O8	0.4055 (5)	0.3023 (4)	-0.0134 (11)	0.115 (4)
H8	0.4083	0.3358	-0.0313	0.172*
Ba1	0.77710 (2)	0.06459 (2)	0.61423 (4)	0.0285 (2)
Ba2	0.56690 (3)	0.03481 (3)	0.10760 (4)	0.0442 (3)
Cl	0.5070 (5)	0.0620 (6)	0.2735 (7)	0.275 (6)
H2WA	0.4652	0.4564	-0.2361	0.413*
H2WB	0.5036	0.4141	-0.1904	0.413*
H1WB	0.418 (6)	0.3772 (12)	-0.074 (9)	0.12 (7)*

Tableau 2 : Les facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.032 (6)	0.037 (6)	0.021 (6)	0.000 (5)	-0.006 (4)	0.005 (4)
C2	0.045 (7)	0.069 (8)	0.024 (6)	0.007 (6)	-0.003 (5)	-0.005 (5)
C3	0.043 (7)	0.091 (9)	0.024 (6)	0.006 (6)	-0.002 (5)	-0.002 (6)
C4	0.048 (8)	0.138 (13)	0.028 (7)	-0.012 (8)	0.002 (6)	-0.013 (7)
C5	0.043 (8)	0.072 (8)	0.028 (6)	-0.020 (6)	0.003 (5)	-0.003 (5)
C6	0.023 (6)	0.044 (6)	0.044 (6)	0.001 (5)	-0.004 (5)	0.009 (5)
C7	0.101 (13)	0.052 (9)	0.150 (17)	-0.011 (8)	-0.007 (11)	0.021 (10)
C8	0.114 (16)	0.15 (2)	0.122 (17)	0.016 (14)	0.003 (13)	0.041 (15)
C9	0.164 (19)	0.061 (11)	0.143 (18)	0.015 (11)	-0.033 (14)	-0.022 (11)
C10	0.086 (13)	0.120 (18)	0.15 (2)	-0.001 (12)	-0.010 (13)	0.008 (15)
O1	0.038 (4)	0.077 (5)	0.024 (4)	0.010 (4)	0.001 (3)	0.010 (3)
O2	0.040 (4)	0.042 (4)	0.027 (4)	0.002 (3)	-0.003 (3)	0.000 (3)
O3	0.060 (5)	0.146 (9)	0.025 (4)	-0.041 (5)	0.010 (4)	-0.006 (5)
O2W	0.062 (6)	0.125 (9)	0.072 (6)	-0.020 (5)	0.007 (5)	-0.027 (6)
O4	0.044 (5)	0.059 (5)	0.026 (4)	-0.010 (4)	0.001 (3)	-0.006 (3)
O1W	0.057 (5)	0.061 (6)	0.055 (5)	0.009 (4)	-0.007 (4)	-0.008 (4)
O5	0.040 (5)	0.095 (7)	0.068 (6)	0.016 (5)	-0.014 (4)	-0.018 (5)
O6	0.031 (4)	0.065 (5)	0.048 (4)	-0.001 (4)	-0.010 (4)	0.003 (4)
O7	0.093 (8)	0.086 (8)	0.105 (8)	-0.007 (6)	0.003 (6)	-0.014 (7)
O8	0.126 (10)	0.060 (7)	0.157 (13)	-0.004 (6)	-0.060 (9)	0.023 (7)
Ba1	0.0292 (4)	0.0370 (4)	0.0192 (4)	0.0004 (2)	0.0033 (2)	-0.0033 (2)
Ba2	0.0287 (4)	0.0758 (5)	0.0281 (4)	0.0105 (3)	0.0002 (3)	0.0086 (3)
Cl	0.270 (12)	0.378 (16)	0.178 (9)	0.058 (11)	0.036 (8)	0.004 (10)

Tableau 3 : Les distances interatomique (Å).

Atome1-Atome2	Distance	Atome1-Atome2	Distance
C1—O1	1.253 (11)	O2W—Ba2 ^v	2.847 (9)
C1—O2	1.260 (11)	O2W—H2WA	1.019 (9)
C1—C2	1.486 (14)	O2W—H2WB	0.765 (10)
C1—Ba1 ⁱ	3.250 (9)	O4—Ba1	2.698 (7)
C2—C3	1.508 (14)	O4—Ba1 ⁱⁱ	2.866 (6)
C2—H2A	0.9700	O1W—Ba1 ^{vi}	2.793 (8)
C2—H2B	0.9700	O1W—Ba2 ^{vii}	2.861 (8)
C3—C4	1.473 (15)	O1W—H1WA	0.972 (8)
C3—H3A	0.9700	O1W—H1WB	0.85 (2)
C3—H3B	0.9700	O5—Ba2	2.670 (8)
C4—C5	1.497 (16)	O5—Ba2 ⁱⁱⁱ	2.943 (8)
C4—H4A	0.9700	O6—Ba1 ^{viii}	2.781 (7)
C4—H4B	0.9700	O6—Ba1 ^{ix}	2.936 (7)
C5—O4	1.248 (12)	O6—Ba2 ⁱⁱⁱ	2.980 (7)
C5—O3	1.250 (13)	O7—Ba2 ^{vii}	2.826 (11)
C5—Ba1 ⁱⁱ	3.209 (10)	O8—H8	0.8200
C6—O5	1.226 (12)	Ba1—O6 ^x	2.781 (7)
C6—O6	1.235 (12)	Ba1—O1 ^{xi}	2.791 (7)
C6—C7	1.576 (19)	Ba1—O1W ^{xii}	2.793 (8)

C6—Ba2ⁱⁱⁱ	3.340 (11)	Ba1—O3^{iv}	2.805 (8)
C7—C8	1.36 (2)	Ba1—O2ⁱⁱ	2.805 (7)
C7—H7A	0.9700	Ba1—O4^{iv}	2.866 (6)
C7—H7B	0.9700	Ba1—O2^{xi}	2.922 (6)
C8—C9	1.60 (3)	Ba1—O6^{xiii}	2.936 (7)
C8—H8A	0.9700	Ba1—C5^{iv}	3.209 (10)
C8—H8B	0.9700	Ba1—C1^{xi}	3.250 (9)
C9—C10	1.67 (3)	Ba1—Ba1^{iv}	4.2226 (5)
C9—H9A	0.9700	Ba2—Cl	2.803 (10)
C9—H9B	0.9700	Ba2—O7^{vii}	2.826 (11)
C10—O7	1.30 (2)	Ba2—O2W^{xiv}	2.847 (9)
C10—O8	1.38 (3)	Ba2—O1W^{vii}	2.861 (8)
O1—Ba2	2.678 (7)	Ba2—O2^{iv}	2.910 (6)
O1—Ba1ⁱ	2.791 (7)	Ba2—O5ⁱⁱⁱ	2.943 (8)
O2—Ba1^{iv}	2.805 (7)	Ba2—O6ⁱⁱⁱ	2.980 (7)
O2—Ba2ⁱⁱ	2.911 (6)	Ba2—C6ⁱⁱⁱ	3.339 (11)
O2—Ba1ⁱ	2.922 (6)	Ba2—Ba1ⁱ	4.2838 (9)
O3—Ba1ⁱⁱ	2.805 (8)	Ba2—Ba1^{xv}	4.4128 (8)

Tableau 4 : Les angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2- Atome3	Angles	Atome1-Atome2- Atome3	Angles
O1—C1—O2	121.6 (9)	O4—Ba1—O2^{xi}	80.49 (19)
O1—C1—C2	117.6 (9)	O6^x—Ba1—O2^{xi}	118.1 (2)
O2—C1—C2	120.8 (8)	O1^{xi}—Ba1—O2^{xi}	45.10 (19)
O1—C1—Ba1ⁱ	57.8 (5)	O1W^{xii}—Ba1—O2^{xi}	67.9 (2)
O2—C1—Ba1ⁱ	63.9 (5)	O3^{iv}—Ba1—O2^{xi}	136.0 (2)
C2—C1—Ba1ⁱ	175.1 (7)	O2ⁱⁱ—Ba1—O2^{xi}	99.09 (16)
C1—C2—C3	117.8 (9)	O4^{iv}—Ba1—O2^{xi}	175.48 (19)
C1—C2—H2A	107.9	O4—Ba1—O6^{xiii}	65.4 (2)
C3—C2—H2A	107.9	O6^x—Ba1—O6^{xiii}	157.69 (17)
C1—C2—H2B	107.9	O1^{xi}—Ba1—O6^{xiii}	105.2 (2)
C3—C2—H2B	107.9	O1W^{xii}—Ba1—O6^{xiii}	75.7 (2)
H2A—C2—H2B	107.2	O3^{iv}—Ba1—O6^{xiii}	83.8 (2)
C4—C3—C2	116.7 (9)	O2ⁱⁱ—Ba1—O6^{xiii}	137.86 (19)
C4—C3—H3A	108.1	O4^{iv}—Ba1—O6^{xiii}	117.8 (2)
C2—C3—H3A	108.1	O2^{xi}—Ba1—O6^{xiii}	60.31 (19)
C4—C3—H3B	108.1	O4—Ba1—C5^{iv}	104.3 (3)
C2—C3—H3B	108.1	O6^x—Ba1—C5^{iv}	72.8 (3)
H3A—C3—H3B	107.3	O1^{xi}—Ba1—C5^{iv}	147.3 (3)
C3—C4—C5	117.8 (10)	O1W^{xii}—Ba1—C5^{iv}	97.0 (3)
C3—C4—H4A	107.9	O3^{iv}—Ba1—C5^{iv}	22.7 (2)
C5—C4—H4A	107.9	O2ⁱⁱ—Ba1—C5^{iv}	102.2 (2)
C3—C4—H4B	107.9	O4^{iv}—Ba1—C5^{iv}	22.8 (2)
C5—C4—H4B	107.9	O2^{xi}—Ba1—C5^{iv}	158.7 (2)
H4A—C4—H4B	107.2	O6^{xiii}—Ba1—C5^{iv}	102.3 (2)

Annexes

O4—C5—O3	122.5 (10)	O4—Ba1—C1 ^{xi}	92.2 (2)
O4—C5—C4	119.2 (9)	O6 ^x —Ba1—C1 ^{xi}	96.3 (2)
O3—C5—C4	118.3 (10)	O1 ^{xi} —Ba1—C1 ^{xi}	22.3 (2)
O4—C5—Ba1 ⁱⁱ	63.0 (5)	O1W ^{xii} —Ba1—C1 ^{xi}	68.7 (2)
O3—C5—Ba1 ⁱⁱ	60.1 (6)	O3 ^{iv} —Ba1—C1 ^{xi}	147.9 (2)
C4—C5—Ba1 ⁱⁱ	170.1 (9)	O2 ⁱⁱ —Ba1—C1 ^{xi}	83.2 (2)
O5—C6—O6	122.3 (10)	O4 ^{iv} —Ba1—C1 ^{xi}	159.2 (2)
O5—C6—C7	117.3 (11)	O2 ^{xi} —Ba1—C1 ^{xi}	22.8 (2)
O6—C6—C7	120.0 (10)	O6 ^{xiii} —Ba1—C1 ^{xi}	82.9 (2)
O5—C6—Ba2 ⁱⁱⁱ	60.8 (6)	C5 ^{iv} —Ba1—C1 ^{xi}	163.3 (3)
O6—C6—Ba2 ⁱⁱⁱ	62.6 (6)	O4—Ba1—Ba1 ^{iv}	96.28 (14)
C7—C6—Ba2 ⁱⁱⁱ	174.9 (8)	O6 ^x —Ba1—Ba1 ^{iv}	43.82 (15)
C8—C7—C6	117.6 (18)	O1 ^{xi} —Ba1—Ba1 ^{iv}	99.60 (14)
C8—C7—H7A	107.9	O1W ^{xii} —Ba1—Ba1 ^{iv}	125.11 (17)
C6—C7—H7A	107.9	O3 ^{iv} —Ba1—Ba1 ^{iv}	82.19 (15)
C8—C7—H7B	107.9	O2 ⁱⁱ —Ba1—Ba1 ^{iv}	43.59 (13)
C6—C7—H7B	107.9	O4 ^{iv} —Ba1—Ba1 ^{iv}	39.17 (14)
H7A—C7—H7B	107.2	O2 ^{xi} —Ba1—Ba1 ^{iv}	140.98 (13)
C7—C8—C9	110.1 (18)	O6 ^{xiii} —Ba1—Ba1 ^{iv}	151.83 (15)
C7—C8—H8A	109.6	C5 ^{iv} —Ba1—Ba1 ^{iv}	59.91 (19)
C9—C8—H8A	109.6	C1 ^{xi} —Ba1—Ba1 ^{iv}	120.62 (17)
C7—C8—H8B	109.6	O5—Ba2—O1	149.1 (3)
C9—C8—H8B	109.6	O5—Ba2—Cl	81.6 (3)
H8A—C8—H8B	108.1	O1—Ba2—Cl	82.1 (3)
C8—C9—C10	111.3 (18)	O5—Ba2—O7 ^{vii}	86.9 (3)
C8—C9—H9A	109.4	O1—Ba2—O7 ^{vii}	112.6 (3)
C10—C9—H9A	109.4	Cl—Ba2—O7 ^{vii}	72.0 (4)
C8—C9—H9B	109.4	O5—Ba2—O2W ^{xiv}	77.4 (3)
C10—C9—H9B	109.4	O1—Ba2—O2W ^{xiv}	71.8 (2)
H9A—C9—H9B	108.0	Cl—Ba2—O2W ^{xiv}	62.4 (3)
O7—C10—O8	124.2 (19)	O7 ^{vii} —Ba2—O2W ^{xiv}	133.3 (3)
O7—C10—C9	118 (2)	O5—Ba2—O1W ^{vii}	74.1 (3)
O8—C10—C9	117.8 (18)	O1—Ba2—O1W ^{vii}	133.4 (2)
C1—O1—Ba2	154.8 (6)	Cl—Ba2—O1W ^{vii}	137.6 (3)
C1—O1—Ba1 ⁱ	99.9 (6)	O7 ^{vii} —Ba2—O1W ^{vii}	72.4 (3)
Ba2—O1—Ba1 ⁱ	103.1 (2)	O2W ^{xiv} —Ba2—O1W ^{vii}	140.0 (2)
C1—O2—Ba1 ^{iv}	138.2 (6)	O5—Ba2—O2 ^{iv}	141.3 (2)
C1—O2—Ba2 ⁱⁱ	122.1 (6)	O1—Ba2—O2 ^{iv}	67.85 (19)
Ba1 ^{iv} —O2—Ba2 ⁱⁱ	97.1 (2)	Cl—Ba2—O2 ^{iv}	128.5 (3)
C1—O2—Ba1 ⁱ	93.4 (5)	O7 ^{vii} —Ba2—O2 ^{iv}	82.0 (3)
Ba1 ^{iv} —O2—Ba1 ⁱ	94.97 (19)	O2W ^{xiv} —Ba2—O2 ^{iv}	134.8 (2)
Ba2 ⁱⁱ —O2—Ba1 ⁱ	98.32 (19)	O1W ^{vii} —Ba2—O2 ^{iv}	67.2 (2)
C5—O3—Ba1 ⁱⁱ	97.1 (6)	O5—Ba2—O5 ⁱⁱⁱ	68.7 (3)
Ba2 ^v —O2W—H2WA	121.4 (7)	O1—Ba2—O5 ⁱⁱⁱ	101.8 (2)
Ba2 ^v —O2W—H2WB	127.3 (8)	Cl—Ba2—O5 ⁱⁱⁱ	127.3 (3)
H2WA—O2W—H2WB	110.5 (9)	O7 ^{vii} —Ba2—O5 ⁱⁱⁱ	143.3 (3)
C5—O4—Ba1	147.9 (7)	O2W ^{xiv} —Ba2—O5 ⁱⁱⁱ	69.2 (3)
C5—O4—Ba1 ⁱⁱ	94.2 (6)	O1W ^{vii} —Ba2—O5 ⁱⁱⁱ	74.7 (3)
Ba1—O4—Ba1 ⁱⁱ	98.7 (2)	O2 ^{iv} —Ba2—O5 ⁱⁱⁱ	99.9 (2)

Annexes

Ba1 ^{vi} —O1W—Ba2 ^{vii}	102.6 (3)	O5—Ba2—O6 ⁱⁱⁱ	109.4 (2)
Ba1 ^{vi} —O1W—H1WA	95.4 (5)	O1—Ba2—O6 ⁱⁱⁱ	73.5 (2)
Ba2 ^{vii} —O1W—H1WA	108.9 (6)	C1—Ba2—O6 ⁱⁱⁱ	148.0 (3)
Ba1 ^{vi} —O1W—H1WB	128 (10)	O7 ^{vii} —Ba2—O6 ⁱⁱⁱ	136.7 (3)
Ba2 ^{vii} —O1W—H1WB	114 (10)	O2W ^{xiv} —Ba2—O6 ⁱⁱⁱ	90.0 (2)
H1WA—O1W—H1WB	105 (4)	O1W ^{vii} —Ba2—O6 ⁱⁱⁱ	74.0 (2)
C6—O5—Ba2	148.4 (7)	O2 ^{iv} —Ba2—O6 ⁱⁱⁱ	59.94 (19)
C6—O5—Ba2 ⁱⁱⁱ	97.9 (6)	O5 ⁱⁱⁱ —Ba2—O6 ⁱⁱⁱ	42.7 (2)
Ba2—O5—Ba2 ⁱⁱⁱ	111.3 (3)	O5—Ba2—C6 ⁱⁱⁱ	89.5 (3)
C6—O6—Ba1 ^{viii}	147.2 (7)	O1—Ba2—C6 ⁱⁱⁱ	86.0 (2)
C6—O6—Ba1 ^{ix}	113.7 (6)	C1—Ba2—C6 ⁱⁱⁱ	139.3 (3)
Ba1 ^{viii} —O6—Ba1 ^{ix}	95.2 (2)	O7 ^{vii} —Ba2—C6 ⁱⁱⁱ	147.4 (3)
C6—O6—Ba2 ⁱⁱⁱ	95.8 (6)	O2W ^{xiv} —Ba2—C6 ⁱⁱⁱ	77.0 (3)
Ba1 ^{viii} —O6—Ba2 ⁱⁱⁱ	96.0 (2)	O1W ^{vii} —Ba2—C6 ⁱⁱⁱ	75.4 (2)
Ba1 ^{ix} —O6—Ba2 ⁱⁱⁱ	96.5 (2)	O2 ^{iv} —Ba2—C6 ⁱⁱⁱ	80.7 (2)
C10—O7—Ba2 ^{vii}	136.0 (13)	O5 ⁱⁱⁱ —Ba2—C6 ⁱⁱⁱ	21.3 (2)
C10—O8—H8	109.5	O6 ⁱⁱⁱ —Ba2—C6 ⁱⁱⁱ	21.6 (2)
O4—Ba1—O6 ^x	136.8 (2)	O5—Ba2—Ba1 ⁱ	149.16 (18)
O4—Ba1—O1 ^{xi}	103.1 (2)	O1—Ba2—Ba1 ⁱ	39.39 (14)
O6 ^x —Ba1—O1 ^{xi}	75.1 (2)	C1—Ba2—Ba1 ⁱ	121.3 (2)
O4—Ba1—O1W ^{xii}	138.6 (2)	O7 ^{vii} —Ba2—Ba1 ⁱ	118.4 (2)
O6 ^x —Ba1—O1W ^{xii}	83.2 (2)	O2W ^{xiv} —Ba2—Ba1 ⁱ	94.54 (18)
O1 ^{xi} —Ba1—O1W ^{xii}	73.2 (2)	O1W ^{vii} —Ba2—Ba1 ⁱ	95.79 (16)
O4—Ba1—O3 ^{iv}	108.4 (3)	O2 ^{iv} —Ba2—Ba1 ⁱ	40.53 (13)
O6 ^x —Ba1—O3 ^{iv}	85.3 (3)	O5 ⁱⁱⁱ —Ba2—Ba1 ⁱ	80.62 (16)
O1 ^{xi} —Ba1—O3 ^{iv}	148.1 (3)	O6 ⁱⁱⁱ —Ba2—Ba1 ⁱ	40.21 (13)
O1W ^{xii} —Ba1—O3 ^{iv}	79.8 (3)	C6 ⁱⁱⁱ —Ba2—Ba1 ⁱ	59.63 (17)
O4—Ba1—O2 ⁱⁱ	75.6 (2)	O5—Ba2—Ba1 ^{xv}	104.65 (19)
O6 ^x —Ba1—O2 ⁱⁱ	63.6 (2)	O1—Ba2—Ba1 ^{xv}	97.06 (14)
O1 ^{xi} —Ba1—O2 ⁱⁱ	67.90 (19)	C1—Ba2—Ba1 ^{xv}	166.7 (3)
O1W ^{xii} —Ba1—O2 ⁱⁱ	133.7 (2)	O7 ^{vii} —Ba2—Ba1 ^{xv}	96.4 (2)
O3 ^{iv} —Ba1—O2 ⁱⁱ	124.9 (2)	O2W ^{xiv} —Ba2—Ba1 ^{xv}	130.1 (2)
O4—Ba1—O4 ^{iv}	94.99 (16)	O1W ^{vii} —Ba2—Ba1 ^{xv}	38.15 (16)
O6 ^x —Ba1—O4 ^{iv}	65.4 (2)	O2 ^{iv} —Ba2—Ba1 ^{xv}	40.94 (12)
O1 ^{xi} —Ba1—O4 ^{iv}	137.0 (2)	O5 ⁱⁱⁱ —Ba2—Ba1 ^{xv}	65.90 (17)
O1W ^{xii} —Ba1—O4 ^{iv}	116.0 (2)	O6 ⁱⁱⁱ —Ba2—Ba1 ^{xv}	41.38 (14)
O3 ^{iv} —Ba1—O4 ^{iv}	45.4 (2)	C6 ⁱⁱⁱ —Ba2—Ba1 ^{xv}	53.41 (17)
O2 ⁱⁱ —Ba1—O4 ^{iv}	79.73 (19)	Ba1 ⁱ —Ba2—Ba1 ^{xv}	58.074 (12)

Tableau 5 : Les angles de torsion(°).

Atome1-Atome2- Atome3-Atome4	Angles	Atome1-Atome2- Atome3-Atome4	Angles
O1—C1—C2—C3	-168.7 (10)	C2—C1—O2—Ba1 ⁱ	178.2 (9)
O2—C1—C2—C3	11.8 (16)	O4—C5—O3—Ba1 ⁱⁱ	9.0 (13)
C1—C2—C3—C4	-177.7 (11)	C4—C5—O3—Ba1 ⁱⁱ	-168.8 (10)
C2—C3—C4—C5	-168.2 (12)	O3—C5—O4—Ba1	-122.5 (12)

Annexes

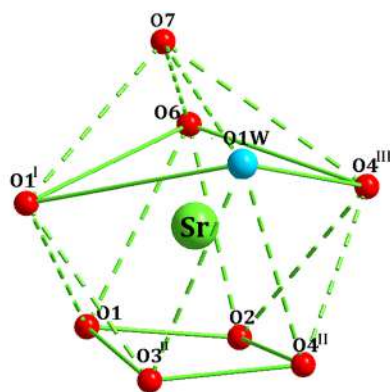
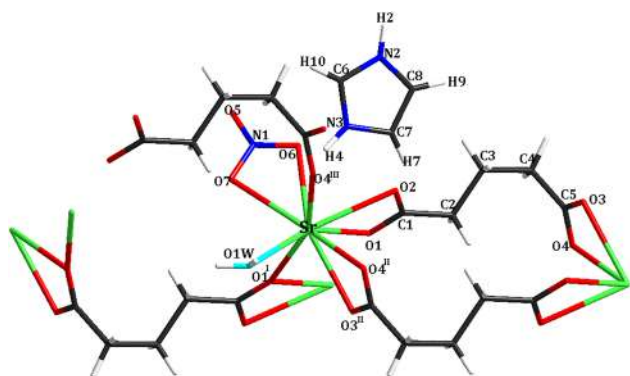
C3—C4—C5—O4	15.4 (19)	C4—C5—O4—Ba1	55.3 (19)
C3—C4—C5—O3	-166.7 (13)	Ba1ⁱⁱ—C5—O4—Ba1	-113.7 (12)
O5—C6—C7—C8	90.0 (19)	O3—C5—O4—Ba1ⁱⁱ	-8.8 (13)
O6—C6—C7—C8	-96.4 (18)	C4—C5—O4—Ba1ⁱⁱ	169.1 (11)
C6—C7—C8—C9	-179.8 (14)	O6—C6—O5—Ba2	-145.7 (11)
C7—C8—C9—C10	-174.5 (17)	C7—C6—O5—Ba2	28 (2)
C8—C9—C10—O7	-161.6 (17)	Ba2ⁱⁱⁱ—C6—O5—Ba2	-157.7 (16)
C8—C9—C10—O8	18 (2)	O6—C6—O5—Ba2ⁱⁱⁱ	12.0 (11)
O2—C1—O1—Ba2	-154.4 (10)	C7—C6—O5—Ba2ⁱⁱⁱ	-174.6 (9)
C2—C1—O1—Ba2	26 (2)	O5—C6—O6—Ba1^{viii}	-122.4 (12)
Ba1ⁱ—C1—O1—Ba2	-155.7 (16)	C7—C6—O6—Ba1^{viii}	64.3 (17)
O2—C1—O1—Ba1ⁱ	1.4 (10)	Ba2ⁱⁱⁱ—C6—O6—Ba1^{viii}	-110.7 (12)
C2—C1—O1—Ba1ⁱ	-178.2 (8)	O5—C6—O6—Ba1^{ix}	88.0 (11)
O1—C1—O2—Ba1^{iv}	100.0 (11)	C7—C6—O6—Ba1^{ix}	-85.3 (11)
C2—C1—O2—Ba1^{iv}	-80.5 (12)	Ba2ⁱⁱⁱ—C6—O6—Ba1^{ix}	99.7 (4)
Ba1ⁱ—C1—O2—Ba1^{iv}	101.3 (7)	O5—C6—O6—Ba2ⁱⁱⁱ	-11.7 (11)
O1—C1—O2—Ba2ⁱⁱ	-103.3 (9)	C7—C6—O6—Ba2ⁱⁱⁱ	175.0 (10)
C2—C1—O2—Ba2ⁱⁱ	76.2 (10)	O8—C10—O7—Ba2^{vii}	4 (3)
Ba1ⁱ—C1—O2—Ba2ⁱⁱ	-102.0 (5)	C9—C10—O7—Ba2^{vii}	-176.5 (11)
O1—C1—O2—Ba1ⁱ	-1.3 (9)		

Codes de symétries : (i) $-x+3/2, -y, z-1/2$; (ii) $-y+3/4, x-3/4, z+1/4$; (iii) $-x+1, -y, -z$; (iv) $y+3/4, -x+3/4, z-1/4$; (v) $x, y+1/2, -z$; (vi) $y+1/4, -x+5/4, z-3/4$; (vii) $-x+1, -y+1/2, z$; (viii) $x-1/2, y, -z+1/2$; (ix) $y+1/4, -x+3/4, -z+3/4$; (x) $x+1/2, y, -z+1/2$; (xi) $-x+3/2, -y, z+1/2$; (xii) $-y+5/4, x-1/4, z+3/4$; (xiii) $-y+3/4, x-1/4, -z+3/4$; (xiv) $x, y-1/2, -z$; (xv) $-y+3/4, x-3/4, z-3/4$.

Publication

Rawiya Dridi, Amira Bouhali*, Chaouki Boudaren, Abdelmalek Bouraiou and Hocine Merazig

Crystal structure of 1*H*-imidazol-3-ium poly[aqua-(μ_4 -glutarato- $\kappa^6 O, O':O':O'', O''':O'''$)-(nitrate- $\kappa^2 O, O'$)strontium(II)], $C_8H_{13}N_3O_8Sr$



<https://doi.org/10.1515/ncrs-2020-0638>

Received December 19, 2020; accepted February 18, 2021;
published online March 5, 2021

*Corresponding author: Amira Bouhali, Unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université des frères Mentouri Constantine 1, 25000, Constantine, Algeria,
E-mail: bouhali_amira@yahoo.fr. <https://orcid.org/0000-0003-1301-5431>

Rawiya Dridi, Chaouki Boudaren, Abdelmalek Bouraiou and Hocine Merazig, Unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université des frères Mentouri Constantine 1, 25000, Constantine, Algeria,
E-mail: dridirawiya@gmail.com (R. Dridi), cboudaren@yahoo.com (C. Boudaren), bouraiou.abdelmalek@yahoo.fr (A. Bouraiou), hmerazig@gmail.com (H. Merazig)

Table 1: Data collection and handling.

Crystal:	Colourless block
Size:	0.12 × 0.10 × 0.08 mm
Wavelength:	Mo $K\alpha$ radiation (0.71073 Å)
μ :	4.19 mm ⁻¹
Diffractometer, scan mode:	Bruker APEXII
θ_{\max} , completeness:	27.5°, 99%
$N(hkl)_{\text{measured}}$, $N(hkl)_{\text{unique}}$, R_{int} :	15,520, 2983, 0.021
Criterion for I_{obs} , $N(hkl)_{\text{gt}}$:	$I_{\text{obs}} > 2 \sigma(I_{\text{obs}})$, 2823
$N(\text{param})_{\text{refined}}$:	189
Programs:	Bruker [1], SHELX [2], WinGX/ ORTEP [3], Diamond [4]

Abstract

$C_8H_{13}N_3O_8Sr$, monoclinic, $C2/c$ (no. 15), $a = 8.0945(2)$ Å, $b = 15.7091(5)$ Å, $c = 20.6169(6)$ Å, $\beta = 96.807(2)^\circ$, $V = 2603.11(13)$ Å³, $Z = 8$, $R_{\text{gt}}(F) = 0.021$, $wR_{\text{ref}}(F^2) = 0.0494$, $T = 273(2)$ K.

CCDC no.: 1983535

A part of the molecular structure is shown in the Figure. Table 1 contains crystallographic data, and Table 2 contains the list of the atoms including atomic coordinates and displacement parameters.

Source of material

Glutaric acid (0.13 g, 1 mmol) was added to NaOH (0.04 g, 1 mmol) dissolved in 5 ml distilled water. Strontium nitrate (0.26 g, 1 mmol) was mixed with the stirred aqueous solution and finally 0.06 g of imidazole (1 mmol) was added to the incolor solution by continuous stirring at room temperature overnight. After a few days, several colorless block crystals were obtained and filtered, washed with cold distilled water and dried in a vacuum desiccator containing calcium chloride to a constant weight (yield 33.6%).

Experimental details

All H atoms were placed in idealized positions using the standard riding models of the SHELX System [2]. The

Table 2: Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²).

Atom	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}
C1	0.1018 (2)	0.38255 (10)	0.43721 (8)	0.0151 (3)
C2	0.1449 (2)	0.47344 (12)	0.42628 (10)	0.0221 (4)
H21	0.2621	0.4769	0.4209	0.027*
H22	0.1275	0.506	0.4649	0.027*
N2	0.1885 (2)	0.32133 (14)	0.20577 (9)	0.0346 (4)
H2	0.1363	0.3216	0.1669	0.042*
C3	0.0431 (2)	0.51473 (11)	0.36632 (10)	0.0230 (4)
H31	-0.0721	0.5196	0.3745	0.028*
H32	0.0466	0.478	0.3287	0.028*
C4	0.1091 (2)	0.60442 (12)	0.35033 (9)	0.0223 (4)
H41	0.2271	0.6006	0.3462	0.027*
H42	0.0527	0.6234	0.3087	0.027*
N3	0.2905 (2)	0.27889 (12)	0.30059 (9)	0.0287 (4)
H4	0.3156	0.2466	0.334	0.034*
C5	0.0827 (2)	0.66847 (10)	0.40181 (8)	0.0147 (3)
C7	0.3358 (3)	0.36130 (16)	0.29630 (12)	0.0368 (5)
H7	0.3989	0.393	0.3283	0.044*
N1	0.06789 (19)	0.10379 (10)	0.37074 (8)	0.0245 (3)
C8	0.2711 (3)	0.38874 (17)	0.23611 (13)	0.0419 (6)
H9	0.2811	0.443	0.2189	0.05*
C6	0.2020 (3)	0.25568 (15)	0.24578 (11)	0.0316 (4)
H10	0.1566	0.202	0.2368	0.038*
O1	0.21403 (14)	0.33205 (8)	0.45999 (7)	0.0199 (3)
O2	-0.04789 (14)	0.35761 (8)	0.42307 (7)	0.0202 (3)
O1W	-0.11563 (17)	0.10539 (9)	0.56795 (7)	0.0215 (3)
O3	-0.06482 (15)	0.69278 (8)	0.40604 (7)	0.0213 (3)
O4	0.20262 (15)	0.69467 (8)	0.44076 (7)	0.0216 (3)
O5	0.1037 (3)	0.06317 (12)	0.32359 (9)	0.0540 (5)
O6	0.03955 (16)	0.18226 (8)	0.36632 (7)	0.0242 (3)
O7	0.05833 (18)	0.06854 (8)	0.42545 (7)	0.0278 (3)
Sr1	0.00025 (2)	0.21191 (2)	0.49004 (2)	0.01294 (6)
H1W	-0.094 (3)	0.0520 (18)	0.5708 (13)	0.037 (7)*
H2W	-0.215 (4)	0.1113 (19)	0.5702 (15)	0.053 (9)*

position and U_{iso} of H atoms were freely refined. Reflections, whose intensities were obstructed or shadowed by the beamstop, were omitted during refinement.

Comment

Coordination polymers and in particular metal–organic frameworks (MOFs) [5, 6] are a relatively new classes of compounds showing promising properties for the chemical industry [7, 8]. Synthesis and study of new salts of dicarboxylic acids with metals reveal new types of structures, which are interesting from the viewpoint of crystal engineering and practical applications [9–13]. The glutarate anion contains four potential donor atoms, coming from two carboxylate groups. For this anion, the aliphatic carbon backbone may show in three conformations: anti–anti, anti–*gauche* and *gauche–gauche*.

The asymmetric unit of the title compound contains one Sr²⁺ ion, one coordinated nitrate anion, a (C₅H₆O₄)²⁻ anion, one aqua ligand and one protonated imidazole molecule. The crystal structure is linked into a polymeric chain running parallel to the (010) by a bridging glutarate ligand ($\mu_4, -k^6, \eta^1:\eta^2:\eta^1, \eta^2$). Pairs of these bridging adjacent strontium atoms form [Sr₂(glu)₂] dimeric units with a Sr...Sr distance of 9.0606 (3) Å. The layers are stacked into a three-dimensional structure and linked *via* a weak π – π interaction between imidazole rings in neighboring layers. The strontium atom is coordinated by the O atoms from four glutarate anions involved in a mono- and bidentate mode, one bidentate nitrate anion and a water molecule. The nine-fold coordination polyhedron of Sr can be described as a distorted monocapped square antiprism where the cap position is occupied by O7, which is separated from Sr by 2.6881 Å and from the first square face by 1.7368 Å. First, the mean standard deviation from planarity of the face capped by O7 [O1^I, O4^{III}, O6, O1w] is 0.3394 Å *versus* 0.1024 Å for the second face [O1, O2, O3^{II}, O4^{II}] (for symmetry operation (I) 1/2 – x, 1/2 – y, 1 – z (II) –x, 1 – y, 1 – z and (III) –1/2 + x, –1/2 + y, z). The deformation of two squares is also perceptible from the angles around the oxygen atoms. In particular, the comparison between the two sets of torsion angles confirms a twist more marked for the square face capped by O7 (± 22 against $\pm 9.0^\circ$ for the other plane). Also, the distances from the central Sr atom to the center of each square face differ from each other [0.8004 Å against 1.8271 Å for the second plane]. The dihedral angle between the two planes is equal to 3.536°. Nevertheless, such a distortion into the SrO₇(H₂O) antiprism can be related with the constraints induced by both the capping position and the two opposite pyramidal O7–O6 and O7–O1w edges [2.1607 and 3.4624 Å, respectively]. The Sr–O distances fall in the range 2.5142(1)–2.7258(1) Å (av. = 2.628 Å), in good accordance with the value calculated with the bond valence program VALENCE [13, 14] for ninefold-coordinated Sr²⁺ cation, *i.e.*, 2.672 Å. The bond valences are close to 0.340, 0.214, 0.218, 0.259 and 0.336 valence units (v.u.) for Sr–O1, Sr–O1^I, Sr–O2, Sr–O3^{II} and Sr–O4^{III}, respectively. The bond valences are 0.192, 0.234, 0.212 and 0.289 v.u. for Sr–O4^{II}, Sr–O6, Sr–O7 and Sr–O1w, respectively. Then, the sum of the bond valences around the strontium atom, *i.e.*, 2.2 v.u. must be compared with the +2 oxidation state of Sr. The glutarate ligands adopt the *anti-gauche* conformation, illustrated by the C1–C2–C3–C4 [171.408(2)°] and C2–C3–C4–C5 [67.666(2)°] torsion angles. The dihedral angle between the C1/O1/O2 and C5/O3/O4 carboxylate group at each end of the ion is 62.281°. The carboxylate group binds four metal cations through bidentate and monodentate chelation. The three C_{sp3}–C_{sp3}–C_{sp3} angles

of the glutarate anion C1–C2–C3, C2–C3–C4 and C3–C4–C5 are $114.144(2)^\circ$, $112.823(2)^\circ$ and $112.189(1)^\circ$ but they are considerably greater than the tetrahedral angle 109.28° (mainly due to the presence of intermolecular hydrogen bonding).

Author contributions: All the authors have accepted responsibility for the entire content of this submitted manuscript and approved submission.

Research funding: The authors thank the Unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université des Frères Mentouri Constantine 1, Algeria and MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) for funding and support.

Conflict of interest statement: The authors declare no conflicts of interest regarding this article.

References

1. Bruker. *APEX2*; Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA, 2011.
2. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallogr.* 2015, *C71*, 3–8.
3. Farrugia L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Crystallogr.* 2012, *45*, 849–854.
4. Brandenburg K., Berndt M. *DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System*; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, 2001.
5. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, *43*, 2334–2375.
6. Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* 2008, *37*, 191–214.
7. Zhou H.-C., Long J. R., Yaghi O. M. Introduction to metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* 2012, *112*, 673–674.
8. Chughtai A. H., Ahmad N., Younus H. A., Laypkov A., Verpoort F. Metal-organic frameworks: versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chem. Soc. Rev.* 2015, *44*, 6804–6849.
9. Bataille T., Bouhali A., Kouvatat C., Trifa C., Audebrand N., Boudaren C. Hydrates and polymorphs of lead squarate $Pb(C_4O_4)$: structural transformations studied by in situ X-ray powder diffraction and solid state NMR. *Polyhedron* 2019, *164*, 123–131.
10. Bouhali A., Trifa C., Bouacida S., Boudaren C., Bataille T. Poly [[μ -aqua-tetraaquabis (μ -2-hydroxy-4-oxocyclobut-1-ene-1,3-diolato)strontium] hemihydrate]. *Acta Crystallogr.* 2011, *E67*, m1130–m1131.
11. Boudaren C., Auffrédic J. P., Bénard-Rocherullé P., Louër D. Structure determination from powder diffraction data and thermal behaviour of layered lead nitrate oxalate hydrate, $Pb_2(NO_3)_2(C_2O_4) \cdot 2H_2O$. *Solid State Sci.* 2001, *3*, 847–858.
12. Boudaren C., Bataille T., Auffrédic J. P., Louër D. Synthesis, structure determination from powder diffraction data and thermal behaviour of titanium(IV) oxalate $[Ti_2O_3(H_2O)_2](C_2O_4) \cdot H_2O$. *Solid State Sci.* 2003, *5*, 175–182.
13. Grzesiak-Nowak M., Nitek W., Rafalska-Lasocha A., Lasocha W. Synthesis and investigations of new strontium dicarboxylates. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2013, *228*, 590–597.
14. Brown I. D. VALENCE: a program for calculating bond valences. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, *29*, 479–480.

Résumé

Résumé

Ce travail est consacré à la synthèse et la caractérisation structurale des nouveaux composés à base d'acide glutarique avec les métaux alcalino-terreux avec l'incorporation des amines dans la synthèse.

Quatre nouveaux polymères de coordination ont été trouvés par voie aqueuse et hydrothermal, trois entre eux avec le métal strontium et le quatrième avec le baryum, ainsi que l'imidazolium a été co-cristallisé dans deux composés.

La diffraction des rayons X sur monocristal a été utilisée pour la détermination structurale des composés et la DRX sur poudre pour confirmer la pureté de ces derniers. L'utilisation de l'IR comme une analyse préliminaire, l'ATG pour l'étude de la stabilité thermique, et enfin l'étude des réseaux des liaisons hydrogène et l'analyse des surfaces d'Hirshfeld.

Une étude électrochimique a été menée sur un seul composé pour voir son pouvoir inhibitrice sur la corrosion de l'aluminium qui a parvenu à une valeur très bonne, par contre le reste des composés ne montre pas une efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'aluminium.

Mots clés : Acide glutarique, métaux alcalino-terreux, DRX sur monocristal, Analyse de surface d'Hirshfeld, inhibition de corrosion.

ملخص

تم تخصيص هذا العمل لتركيب مركبات جديدة ودراسة التوصيف الهيكلي لها، بناءً على حمض الجلوتاريك مع المعادن الأرضية القلوية مع دمج الأمينات في التركيبة.

تم العثور على أربعة مركبات تنسيق جديدة بالطريق المائي والحراري المائي ، ثلاثة منها بمعدن السترونسيوم والرابع مع الباريوم ، وكذلك الإמידازوليوم المبلور المشترك الذي تشكل في مركبين إثنين.

تم استخدام حيود الأشعة السينية على بلورة واحدة من أجل التحديد الهيكلي للمركبات، وعلى المسحوق لتأكيد نقائهم ، استخدام الأشعة تحت الحمراء كتحليل أولي، التحليل الوزني الحراري لدراسة الاستقرار الحراري ثم ننتهي بدراسة شبكات الروابط الهيدروجينية وتحليل مساحة هارشفلد.

تم إجراء دراسة كهروكيميائية على مركب واحد لمعرفة نمو قدرته التثبيطية على تآكل الألومنيوم والتي وصلت إلى قيمة جيدة للغاية ، ومن ناحية أخرى لم تظهر بقية المركبات أي فعالية مثبطة ضد تآكل الألومنيوم.

الكلمات المفتاحية : حمض الجلوتاريك ، المعادن الأرضية القلوية ، حيود الأشعة السينية على

بلورة واحدة، تحليل مساحة هارشفلد ، تثبيط التآكل.

Abstract

This work is devoted to the synthesis and structural characterization of new compounds based on glutaric acid with alkaline earth metals with the incorporation of amines in the synthesis.

Four new coordination polymers were found by aqueous and hydrothermal route, three between them with strontium metal and the fourth with barium, as well as the imidazolium was co-crystallized in two compounds.

Single crystal X-ray diffraction was used for the structural determination of the compounds, XRD on powder to confirm the purity of the compounds, used the IR as a preliminary analysis, the ATG for the study of thermal stability, then we will end with the study of hydrogen bonds networks and the analysis of Hirshfeld surfaces.

An electrochemical study was carried out on a single compound to see the growth of its inhibitory power on the corrosion of aluminum, which reached a very good value, on the other hand the rest of the compounds did not show any inhibitory effectiveness against the corrosion of aluminum.

Key words: Glutaric acid, alkaline earth metals, single crystal XRD, Hirshfeld surface analysis, corrosion inhibition.

RÉFÉRENCES:

1) Introduction générale

- [1] J.C. Bailar Jr., *Prep. Inorg. React.* 1 (1964) 1.
- [2] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2003) 2781.
- [3] B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1629
- [4] S. Kitagawa, S. Noro, *Compreh. Coord. Chem.* 7 (2004) 231.
- [5] Adeline Y. Robin, Katharina M. Fromm *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 2127–2157
- [6] Long Pan, Thomas Frydel, Michelle B. Sander, Xiaoying Huang, and Jing Li* The Effect of pH on the Dimensionality of Coordination Polymers, *Inorg. Chem.* 40, (2001), 1271-1283.
- [7] Christopher J. Sumby, *Aust. J. Chem.* 66, (2013), 397–400.
- [8] Katharina M. Fromm, *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 408, 1 April (2020), 213193
- [9] Erwann Le Coz. *Chimie de coordination du baryum : synthèse et applications en catalyse. Chimie de coordination.* Université Rennes 1, (2019). Français.
- [10] Faizan Ullah, Naveen Kosar, Asghar Ali, Maria, Tariq Mahmood, Khurshid Ayub, *Optik*, (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163792>
- [11] Naveen Kosar, Saman Gul, Khurshid Ayub, Ali Bahader, Mazhar Amjad Gilani, Muhammad Arshad, Tariq Mahmood, *Materials Chemistry and Physics* 242, (2020), 122-507.
- [12] William P. Armstrong, Adalbert Braig, Markus Frey, Andreas Kramer, 5, (1995), 458-678.
- [13] Yang Liu, Li-Na Ma, Wen-Juan Shi, Yu-Ke Lu, Lei Hou, Yao-Yu Wang, *Journal of Solid State Chemistry* 277, (2019), 636–647.
- [14] (a) J. March in *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, (1992), pp. 1183 – 1184; b) Hudlicky' in *Oxidation in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, (1990), pp. 105 – 109; c) K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, (2000), pp. 1081 – 1087.
- [15] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, (2000), pp. 893 – 952.
- [16] Kailas L. Wasewar, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 3, (2012), No. 4.
- [17] Muhammad Sirajuddin, Saqib Ali, Vickie McKee, Hameed Ullah Wazir, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2014).

2) Chapitre I:

- [1] Shang-Tian Yang, Hanjing Huang, Abdullatif Tay, Wei Qin, Lucita De Guzman, and Ellen C. San Nicolasd, *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, (2007) Elsevier.
- [2] Author links open overlay panelRobert J.OuelletteJ. David Rawn, *Principles of Organic Chemistry*, (2015), Pages 287-314.
- [3] Author links open overlay panelRobert J.OuelletteJ. David Rawn, *Organic Chemistry Study Guide, Key Concepts, Problems, and Solutions*, (2015), Pages 361-384.
- [4] Kailas L. Wasewar, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 3, August (2012), No. 4.
- [5] Natalya V. Likhanova, Paulina Arellanes-Lozada2, Octavio Olivares-Xometl, Irina V. Lijanova, Janette Arriola-Morales, José Carlos Mendoza-Hérendez, Grisel Corro, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 2655 – 2671.
- [6] P. Kern, D. Landolt, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 589–598.
- [7] Krishnamraju Ankireddy,Swathi Vunnam, Jon Kellara and William Cross, *J. Mater. Chem. C*, 1, (2013), 572.
- [8] Thangavel Sathiya Kamatchi, Nataraj Chitrapriya, Seog K. Kim, Frank R. Fronczek, Karuppanan Natarajan, *European Journal of Medicinal Chemistry* 59 (2013) 253-264.
- [9] H. Hirotani, H. Ohigashi, M. Kobayashi, K. Koshimizu and E. Takahashi a *FEMS Microbiology Letters* 77, (1991), 13-18.
- [10] By J. D. MORRISON and J. MONTEATH ROBERTSON, (1949), *The CrystaL and Molecular Structure*, etc. Part VII.
- [11] Philippe Espeau,Philippe Négrier, and Yohann Corvis, *Cryst. Growth Des.* 13, (2013), 723–730.
- [12] Yeong hoon Han, Ye Lim Park, Soo-Yeon Yang, Hye-Rim Jung, Jeong-Chan Joo, Bong-Keun Song, Sang-Hyun Lee, Kyungmoon Park, Jung-Oh Ahn, Yung-Hun Yang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 82, (2020), 98-104.
- [13] Manawwer Alam, Naser M. Alandis, Naushad Ahmad, Eram Sharmin, Mukhtar Ahmed, *Journal of Polymers and the Environment*, Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature (2020).
- [14] Dominic Diana Guy, *Application EP79102884A events* (1980).
- [15] saliha guermouche, chérifa rabia (USTHB), *cours chimie minéral descriptive, métaux alcalino-terreux*.
- [16] ATKINS Peter William, JONES Loretta. *Chimie : molécules, matière, métamorphoses*. De Boeck Supérieur, (1998), 1018 p.
- [17] I. Fuks-Janczareka, R. Miedzinskia, M. Rebenb, El Sayed Yousef, *Optics and Laser Technology* 111, (2019), 184–190.

- [18] Yang Liu, Li-Na Ma, Wen-Juan Shi , Yu-Ke Lu , Lei Hou , Yao-Yu Wang , Journal of Solid State Chemistry 277, (2019), 636–647.
- [19] Zhen Cui, Xia Wangc, Meiqin Lia, Jiangshan Zhenga, Yingchun Ding, Tong Liue, Solid State Communications 296, (2019), 26–31.
- [20] William P. Armstrong, Adalbert Braig, Markus Frey, Andreas Kramer, 5, (1995), 458-678.
- [21] Arineh Tahmasian, Vahid Safarifard, Ali Morsali, Sang Woo Joo, Polyhedron 67 (2014) 81–88.
- [22] Faizan Ullah, Naveen Kosar, Asghar Ali, Maria, Tariq Mahmood, Khurshid Ayub, Optik, (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163792>
- [23] Naveen Kosar, Saman Gul, Khurshid Ayub, Ali Bahader, Mazhar Amjad Gilani, Muhammad Arshad, Tariq Mahmood, Materials Chemistry and Physics 242, (2020), 122-507. [24] Jacques METZGER, « AMINES », Encyclopædia Universalis.
- [25] Professeur AHCÈNE BOUMENDJEL, Chapitre 5 : Amines, Université Joseph Fourier de Grenoble (2011).
- [26] Mathieu Fournier, Claude Ostiguy, Jacques Lesage, Huu Van Tra, Abonnement : 1-877-221-7046, (2007).
- [27] A.Z.Werner, Anorg Chem 3, (1893), 267.
- [28] OUIS Sakina, magister, Chimie fine structurale, (2005).
- [29] B. Faure, chimie inorganique, (2014).
- [30] kumar biradha, arunachlam ramanan and jagadese j. vital. Crystal growth and design 9, 7, (2009), 2969-2970.
- [31] Christopher J. Sumbly, Aust. J. Chem., 66, (2013), 397–400.
- [32] J.Baier, U.Thewalt, Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 628, (2002), 315-321.
- [33] Z.Hulvey, A.K.Cheetham, Solid State Sciences 9, (2007), 137.
- [34] M.Mathew, S.Takagi, Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials, 210, (1995), 199-201.
- [35] S.R.Miller, P.Horcajada, C.Serre, CrystEngComm 13, (2011), 1894-1898.
- [36] M. Grzesiak-Nowak, W. Nitek, A. Rafalska-Lasocha, W. Lasocha, Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials, 228, (2013), 590-597.
- [37] K.Aliouane, K.Taibi, A.Guehria-Laidoudi, S.Dahaoui, C.Lecomte, Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 62, (2006), 2316-2318.
- [38] M.Grzesiak, W.Nitek, A.Rafalska-Lasocha, W.Lasocha, Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials, 227, (2012), 629-634.
- [39] K. Aliouane, A. Djeghri, A. Guehria-Laidoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, Journal of Molecular Structure 832, (2007), 150–155.

3) Chapitre II :

- [1] Joel KRIER et Norbert BROLL, Janvier (1996) - n°4.
- [2] Christophe Aronica, Diffraction des rayons X, *culture science physique*, (2009).
- [3] Kenfack tsohnang patrice, En Physico - Chimie des Matériaux, thèse de doctorat, (2014).
- [4] Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* 32, (1999), 837–838.
- [5] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 27, (1994), 435.
- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 64, (2008), 112-122.
- [7] M. Nardelli *J. Appl. Cryst.* 32, (1999), 563-571.
- [8] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, Towler and van der Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, 39, (2006), 453-457.
- [9] Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, *J. Appl. Cryst.* 32, (1999), 1028-1029.
- [10] Bouhali amira, chimie inorganique, thèse de doctorat, (2014).
- [11] LIFA SAID, cristalochimie, thèse de Magister, (2009).
- [12] Runge, C., *Phys.Z.*, 18, (1917), 509.
- [13] De Wolff, P.M., *Acta Cryst.*, 10, (1957), 590.
- [14] Visser, J.W., *J.Appl.Cryst.*, 2, (1969), 89.
- [15] Werner, P.E., *Zeits.Krist.*, 120, (1964), 375.
- [16] Werner, P.E.; Erikson, L. & Westdahl, M., *J.Appl.Cryst.*, 18, (1985), 367.
- [17] Louër, D. & Louër, M., *J.Appl.Cryst.*, 5, (1972), 271.
- [18] Boultif, A. & Louër, D., *J.Appl.Cryst.*, 24, (1991), 987.
- [19] Boultif, A. & Louër, D., *J.Appl.Cryst.*, 37, (2004), 724-731.
- [20] DeWolff, P.M., *J.Appl.Cryst.*, 1, (1968), 108.
- [21] Smith, G.S. & Synder, R.L., *J.Appl.Cryst.*, 12, (1979), 60.
- [22] Mighell, A.D.; Hubbard, C.R. & Stalick, J.K., 1981. NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note. 1141.
(NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [23] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffr. File, Newtown Square, P.A. (USA), (1994).
- [24] Infra-red spectroscopy, Martin Chaplin (2013), www.ifsc.usp.br/pdf
- [25] Theophile Theophanides. Infrared Spectroscopy. Materials Science, Engineering and Technology. ISBN: 978-953-51-4300-0, (2012).
- [26] C. Rathika Thaya Kumari, S. Sudha, G. Vinitha, M. Nageshwari, M. Lydia Caroline, G. Mathubala, A. Manikandan. *Physica B: Physics of Condensed Matter*. PHYSB 411804, (2019).
- [27] R.Makhloufi, Sciences des Matériaux, Thèse de magister, (2000).
- [28] Etter, M.C., *Accts. Chem. Res.* 23, (1990), 120-26.
- [29] M. C. Etter, J. C. MacDonald and J. Bernstein. *Acta Cryst.* B46, (1990), 256-262.

- [30] Etter, M.C., *J. Phys. Chem.* 95, (1991), 4610-10.
- [31] Bernstein, J., *Acta Cryst B* 74, (1991), 1004-10.
- [32] Bernstein, J., R., E. Davis, L. Shimoni, and N.-L. Chang, *Angew Chem Int. Ed. Engl.* 34, (1995), 1555-73.
- [33] Bensegueni Abdellatif, chimie d'analyse, synthèse et environnement, thèse de magister, (2007).
- [34] Yang-Hui Luo and Bai-Wang Sun, *Cryst. Growth Des.* 13, (2013), 2098–2106.
- [35] Mark A. Spackman* and Dylan Jayatilaka, *CrystEngComm*, 11, (2009), 19-32.
- [36] Joshua J. McKinnon,* Dylan Jayatilaka and Mark A. Spackman, *Chem. Commun.*, 37, (2007), 3814–3816.
- [37] Wolff S. K.; Grimwood D. J.; McKinnon J. J.; Turner M. J.; Jayatilaka D. et Spackman M. A. Crystal Explorer. Université de Western Australia, (2012).

4) Chapitre III :

- [1] Brown, I.D. *J. Appl. Crystallogr.* , 29 (1996) 479.
- [2] kumar biradha, arunachlam ramanan and jagadese j. vital. Coordination polymers versus metal-organic framework, *Crystal growth and design* 9, 7, (2009), 2969-2970
- [3] G. Albrecht, and R. B. Corey. The crystal structure analysis of glycine. *J Am Chem Soc* 61: (1939) 1087-103.
- [4] G.R. Desiraju, and T. Steiner. The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press. (1999). P. 13.
- [5] J. Bernstein, and R. E. Davis. Graphe set Analysis of Hydrogen-Bond Motifs. In: Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies. (Eds. J.A.K Howard et al.). *Kluwer Academic Publishers: Netherlands.* (1999). pp.275-290.
- [6] Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact, *J. Appl. Cryst* 32 (1999), 1028-1029.
- [7] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* 44, (1977), 129
- [8] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer 3.1; University of Western Australia: Crawley, Australia (2013)
- [9] Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* 37, (2004), 724-731.
- [10] A.D. Mighell, C.R. Hubbard et J.K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [11] Jing-Wang Cui¹ • Yan-Qin Zhao¹ • Zeng-Chuan, *Hao1.Guang-Hua Cui1 Springer Science+Business Media B.V.* 2017
- [12] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Spectrochim. Acta A*, 69, (2008). 8
- [13] S. Anandhia, T.S. Shyjub, R. Gopalakrishnanc, *Optik* 124 (2013) 5553– 5560

- [14] Paul V. Bernhardt and Geoffrey A. Lawrance *, J. CHEM. SOC. DALTON TRANS. (1990).
- [15] Sushil Kumar, and Rajeev Gupta*, Eur. J. Inorg. Chem. (2014), 5567–5576.
- [16] Lei-Lei Liu, Hong-Xi Li, Li-Min Wan, Zhi-Gang Ren, Hui-Fang Wang and Jian-Ping Lang, Chem. Commun., 47, (2011), 11146–11148.ç

5) Chapitre IV :

- [1] Achoura Guehria-Laidoudi, K. Aliouane, Assia Djeghri, Kamel Taïbi Acta Cryst. A61, (2005). C311
- [2] Brown, I.D. *J. Appl. Crystallogr.* , 29 (1996) 479.
- [3] G.R. Desiraju, and T. Steiner. The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press. (1999).P. 13.
- [4] J. Bernstein, and R. E. Davis. Graphe set Analysis of Hydrogen-Bond Motifs. In: Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies. (Eds. J.A.K Howard et al.). *Kluwer Academic Publishers*: Netherlands. (1999).pp.275-290.
- [5] Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact, *J. Appl. Cryst.* , 32, (1999), 1028-1029
- [6] Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* 37, (2004), 724-731.
- [7] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [8] Jing-Wang Cui1 • Yan-Qin Zhao1 • Zeng-Chuan, *Hao1.Guang-Hua Cui1 Springer Science+Business Media B.V.* 2017
- [9] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Spectrochim. Acta A*, 69, (2008). 8
- [10] S. Anandhia, T.S. Shyjub, R. Gopalakrishnanc, *Optik* 124 (2013) 5553– 5560.
- [11] kumar biradha, arunachlam ramanan and jagadese j. vital. Coordination polymers versus metal-organic framework, *Crystal growth and design* 9, 7, (2009), 2969-2970
- [12] G. Albrecht, and R. B. Corey. The crystal structure analysis of glycine. *J Am Chem Soc* 61: (1939) 1087-103.

6) Chapitre V :

- [1] Zaki Ahmad, principles of corrosion engineering and corrosion control, IChem (2006) Elsevier Ltd
- [2] Dieter Landolt, Corrosion Et Chimie De Surfaces Des Métaux, (1993), presses polytechniques et universitaires romandes.
- [3] Ambrish Singh, corrosion inhibitors, (2019), Intech Open
- [4] Srisuwan Nakarin, thèse doctorat (2008), Toulouse-France
- [5] Locquet, S.; Lagrenée, M.; Bonnans, J.; Bentiss, F., *Patent Wo.*, (2002).
- [6] Gddotokmen Si ğircik, Tunc, T̄uken, Mehmet Erbil, Corrosion Science, (2015)

- [7] mahdi bouchouit, thèse doctorat, URCHEMS de constantine, (2016).
- [8] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, and M. A. Rodriguez-Chacon, Corrosion Science, (1998).
- [9] Gamal K. Gomma a, Mostafa H. Wahdan, Materials Chemistry and Physics, (1995)
- [10] M.N. Moussa, M.M. El-Tagoury, A.A. Radi and S.M. Hassan, ANTI-CORROSION, (1990)
- [11] Ali Reza Madram,* Foroozan Shokri, Mohammad Reza Sovizi, Hamide Kalhor, Portugaliae Electrochimica Acta (2016)
- [12] J. D. Talati and D. K. Gandhi, Corrosion Science, (1983)
- [13] S. A. Umoren, O. Ogbobe, P. C. Okafor, E. E. Ebenso, Wiley InterScience, (2007)
- [14] Klodian Xhanari, Matjaž Finšgar, RSC Advances, (2016)
- [15] Marko Chigondo, Fidelis Chigondo, Journal of Chemistry, (2016)
- [16] m. aliofkhazraei, developments in corrosion protection, intechopen, (2014)
- [17] I. Dehri , M. O zcan, Materials Chemistry and Physics 98 (2006)
- [18] M.A. QURAIISHI, J. RAWAT and M. AJMAL, Journal of Applied Electrochemistry, (2000).
- [19] A. Yurt, A. Balaban, S. Ustün Kandemir, G. Bereket, B. Erkb, Materials Chemistry and Physics 85 (2004).
- [20] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corros. Sci. 42 (2000) 127.
- [21] Mezhoud bilel, thèse de magister, université constantine, (2011).
- [22] M. Christov, A. Popova, Corrosion Science, (2004).
- [23] M. S. MORAD, Journal of Applied Electrochemistry, (1999).
- [24] O.Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990). p.330.
- [25] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New-York, (1960). p. 196
- [26] R.T. Vashi, V.A. Champaneri, Ind. J. Chem. Technol. 4 (1997) 180.