REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTURE DE I'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université 20 Août 1955 Skikda

Faculté des sciences Département

de chimie

Mémoire de Master

Filière : chimie –Spécialité : chimie des matériaux

Présenté par :

Bendib Sarra

Synthèse, étude structurale et comparative d'un complexe de cuivre à base d'un dérivé de dithiocarbazate.

Soutenu le : 07/07/2026

Devant le jury :

Dr. NAILI. N	MCA	Université 20 Août 1955 Skikda	Présidente
Dr. BOUAOUD. Y	MCB	Université 20 Août 1955 Skikda	Examinatrice
Dr. OUILIA. S	MCB	Université 20 Août 1955 Skikda	Rapportrice

2025 / 2026

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À ma chère maman qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ses sacrifices et privations ne l'ont pas empêchée d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.

À mon cher papa qui a su se montrer patient, compréhensif et encourageant. Sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

À mon frère Haytham Seif Eddine, ainsi qu'à mes sœurs Bouthaina et Fardawse, qui ont toujours été à mes côtés et qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager. Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer ma gratitude.

Sarra

Remerciements

Que Dieu, le Très-Haut, soit loué pour la clarté, la constance et la détermination qu'Il m'a insufflées durant ce long chemin universitaire.

Je voue une reconnaissance toute particulière à ma directrice de mémoire, le docteur Souheila OUILIA, dont l'accompagnement fin, les orientations pertinentes et la patience ont été d'un apport inestimable pour l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier les docteures Noura NAILI et Yasmina BOUAOUD d’avoir accepté de juger ce manuscrit.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à l'ensemble du département de chimie, en particulier à son chef de département, docteur N. BENACHOUR, ainsi qu'au responsable du parcours, le Professeur C. BENHAMIDECHE, pour leur accueil et leur soutien.

Je n'omettrai pas de saluer avec chaleur les responsables et tout le personnel du laboratoire, dont la gentillesse et les facilités offertes ont rendu mes manipulations possibles.

Du côté familial, je suis redevable à mes parents pour leur affection profonde, leur confiance sans faille et leurs invocations ; à mes frères pour leur complicité joyeuse et leur présence réconfortante.

Enfin, un grand merci à tous ceux qui, amis ou rencontres, m'ont accompagné et soutenu durant toutes ces années

Liste des Abréviations

DMF : Diméthylformamide.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

H_2L_2 : Acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque0

H_2L_3 : Acide 2-hydroxy[bis(méthylthio)méthylène]hydrazide benzoïque.

H_3acshz: Acétylacétosalicylhydrazone (base de Schiff).

HBH : 2-Hydroxybenzoylhydrazide (Salicylhydrazide).

J : Constante de couplage magnétique (cm^{-1}).

μ-OMe: Pont méthoxy (groupement $–OCH_3$ entre deux métaux).

Liste de figures

Chapitre I : Généralités

Figure.I.1 : Présentation du VO(Hacshz)(OEt).	5
Figure.I.2 : Présentation ORTEP des complexes à base de nickel.	7
Figure.I.3 : Présentation ORTEP des complexes à base de cobalt et zinc.	7
Figure.I.4 : ORTEP du ligand H_2L_3.	13
Figure I.5 : Une vue partielle du H_2L_3 montrant la liaison hydrogène entre les deux oxygène O1 et O2.	14
Figure.I.6 : ORTEP du complexe Fe [(L_3')]3.	15

Chpitre II : Partie Experimentale

Figure II.1 : L'unité asymétrique du complexe.	20
Figure II.2 : Structure du complexe $[Cu^{II}(L_3')_2]$.	20
Figure II.3 : Structure du complexe $[Fe^{III}(L_3')_3]$.	21
Figure II.4 : Déviation du groupement méthylthio dans la structure du complexe.	22
Figure II.5 : Angles et distances dans les sphères de coordination des deux complexes.	23
Figure II.2 : L'arrangement des molécules dans la structure.	24
Figure II.3 : Empilement moléculaire du complexe $Fe(L_3')_3$ dans la maille.	25
Figure II.6 : La connexion des doubles chaînes dans la structure du complexe $[Cu(L_3')_2]$: la liaison hydrogène (vert) et les interactions π – π stacking (rouge).	25
Figure II.4 : Représentation 3D de la structure.	26

Liste de schémas

Chapitre I : Généralités

Schéma.I.1 : Salicylhydrazide (HBH).	3
Schéma.I.2 : Formation du ligand(H_3acshz).	4
Schéma.I.3 : Synthèse de complexes base de Schiff à base de nickel.	5
Schéma.I.4 : Synthèse de complexes base de Schiff à base de cuivre.	6
Schéma.I.5 : Synthèse du ligand N, N'-bis-salicylhydrazide.	6
Schéma.I.6 : Synthèse des complexes à base de bis salicylhydrazide.	8
Schéma.I.7 : Les orms thione (C=S) et thiol (C=N, –SH) des dithiocarbazates.	9
Schéma.I.8 : Liste des ligands.	10
Schéma.I.9 : Synthèse du ligand H_2L_2.	11
Schéma.I.10 : Synthèses des complexes à base de manganèse à partir du ligand (H_2L_2).	12
Schéma.I.11 : Synthèses du ligand (H_2L_3).	13

Chapitre II : Partie Experimentale

Schéma II.1 : Schéma réactionnel du complexe.	17
Schéma II.2 : Cyclisation au sein du ligand (H_2L_3) formant le ligand (HL_3′).	21

Liste des tableaux

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe.	19
Tableau II.2 : Distances des liaisons (Å) et angles (°) des deux complexes.	23

Tables de matière

Dédicaces	I
Remerciements	II
Liste des abréviations	III
Liste des figures	IV
Liste des schémas	V
Liste des tableaux	VI
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités

I- Salicylhydrazide	3
II- les dérivés du salicylhydrazide	4
II.1- Les bases de Schiff et leurs complexes	4
II.2- Le Bis-salicyhydrazide	6
II.3- Les dithiocarbazates	9
a) Le ligand 2-salicyloylhydrazono-1,3-dithiolane (acide 2-hydroxy-1,3dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque) [H_2L_2]	11
b) Acide 2-hydroxy[bis(méthylthio)mèthylène]hydrazide benzoïque (H_2L_3)	13
Références	16

Chapitre II : Partie Experimentale

I.1. Introduction	17
II.2. Synthèse du complexe de Cuivre [$Cu^{II}(L_3')_2$]	17
II.3. L'étude structurale par diffraction des RX	18
Références	27
Conclusions générales et perspectives.	28

Annexes

Données cristallographiques du complexe	**I**

Introduction Générale

La chimie de coordination joue un rôle important dans la recherche scientifique actuelle grâce à son caractère interdisciplinaire, reliant la chimie fondamentale à des applications technologiques, catalytiques et biomédicales. **[1]**. Parmi les familles de ligands qui suscitent un grand intérêt, les dérivés soufrés et azotés, tels que les dithiocarbazates **[2]**.

Les dithiocarbazates NH_2NHCS_2 (DTC) ont présenté, en premier lieu, des propriétés biologiques très intéressantes comme l'activité antibactérienne et antifongique. **[3, 4]**. Ces dernières années, les DTC ont été utilisés comme une alternative très prometteuse dans le domaine de l'auto-assemblage de monocouches (self-assembled monolayers « SAMs ») sur des surfaces d'or. Plusieurs travaux ont démontré que les monocouches DTC présentent des propriétés physiques, chimiques, optiques et électroniques importantes, conduisant ainsi à des molécules électroniques. **[5, 6]**

L'interaction de cette famille de ligands avec les ions métalliques conduit à une chimie de coordination très riche et les complexes formés subissent fréquemment une réaction d'oxydoréduction à un électron, facile et réversible, ce qui permet leurs applications dans le domaine des cellules solaires photo-électrochimiques **[7].** Ces composés présentent aussi des propriétés de conductivité électrique et sont donc utilisés comme des conducteurs moléculaires **[8].**

Sur le plan théorique, l'étude de ces ligands repose sur la compréhension approfondie de leurs sites donneurs. Les dithiocarbazates présentent un système chélatant mixte, offrant des centres donneurs d'azote et de soufre (N, S) **[9]**. La réactivité de ces ligands avec les métaux de transition peut être clairement explicitée grâce à la théorie des acides et bases durs et mous (HSAB) de Pearson. **[10]**. Cette approche théorique permet de modéliser l'affinité électronique entre les orbitales des ligands et celles des ions métalliques, prédisant ainsi la stabilité et la géométrie des futurs édifices moléculaires.

Pour mener à bien cette étude, notre manuscrit est structuré en deux parties :

- **La partie théorique :** est constituée d'une revue bibliographique approfondie sur le salicylhydrazide et ses dérivés, notamment les dithiocarbazates en étudiant leurs modes de coordination décrits.
- **La partie expérimentale (résultats et discussions)** présente les résultats obtenus ainsi que leur étude structurale par RX, en menant une étude comparative approfondie entre les complexes de cuivre et de fer.

L'essentiel des résultats a été finalement, mis en lumière dans la conclusion générale.

Références

[1] F. A. Cotton, G. Wilkinson. Adv. Inorg. Chem., 3rd Edition, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York. (1972).

[2] M. L. Low. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI & Universiti Putra Malaysia. (2014).

[3] K. C.Ragenovic et al, Molecules, 7, 815. (2001).

[4] G. Shaohua, C. Hongchao, Nongyao, 47, 521. (2008).

[5] Y.Zhao,W.P. Segarra, Q.Shi, A.Wei, A. J. Am. Chem. Soc, 127, 7328. (2005).

[6] P.Morf, et al, T. A. Langmuir, 22, 658. (2006).

[7] L. Bahadur, J.P. Pandey, J. Electrochem. Soc, 137 3755. (1990).

[8] N. Singh, S. Gupta, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-metal Chem, 32, 189. (2002).

[9] M. T. H. Tarafder, K. Chew, K. A. Crouse, et al. Polyhedron., 21, 2683-2690. (2002).

[10] R. G. Pearson. J. Am. Chem. Soc., 85, No. 22, 3533–3539. (1963).

Chapitre I : Généralités

Depuis plus d'un siècle, la synthèse d'hétérocycles constitue un objectif majeur de la recherche, donnant naissance à une grande variété de méthodes dans la littérature. Le développement de nouvelles approches de synthèse, basées sur des techniques efficaces et économes en atomes, constitue actuellement un domaine de recherche particulièrement dynamique. Dans le développement de nouvelles voies de synthèse, les hydrazides comptent parmi les précurseurs les plus prometteurs pour accéder aux structures hétérocycliques.

Les hydrazides ainsi que leurs dérivés trouvent un large spectre d'applications dans l'industrie comme la fabrication de polymères, leurs propriétés biologiques et pharmacologiques permettent leur utilisation comme des médicaments, des conservateurs chimiques pour les plantes, pour la fabrication de polymères, colles, etc., dans l'industrie, et pour beaucoup d'autres objectifs.

I. Salicylhydrazide:

Le 2-Hydroxybenzoylhydrazide (HBH) est connu commercialement sous le nom de salicylhydrazide. Ce composé est très soluble dans les alcools et dans DMF, DMSO et la Pyridine. Il a un point de fusion entre 147-150°C, avec une masse molaire de 152,15 g/mol.

(Schéma I.1).

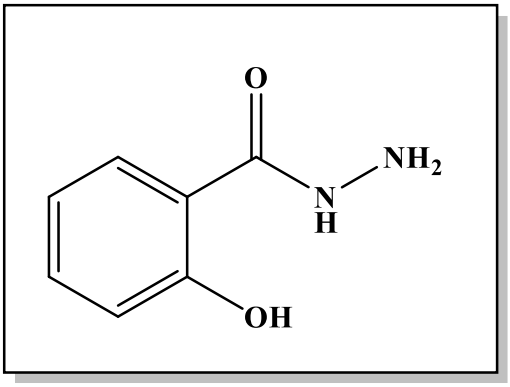


Schéma I.1 : Salicylhydrazide (HBH).

Ce composé de formule générale $C_7H_8N_2O_2$ cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$ et les paramètres de la maille a = 6.072 (4), b = 11,256 (4), c = 10,556 (3), β = 98,81 (4), ρ = 1,417g/cm^3.

II. les dérivés du salicylhydrazide :

Les dérivés du salicylhydrazide entrent autant que précurseurs, dans la composition de médicaments, de colorants, d'arômes et de conservateurs **[1-3]**. De plus, ces molécules possèdent plusieurs sites de coordination. Cette structure leur permet de se coordiner facilement à différents métaux de transition pour former des complexes.

La réaction entre le salicylhydrazide et certains composés organiques conduit à de nouveaux composés organiques variés et d'importance cruciale, comme les bases de Schiff, les bissalicyhydrazides et le dithiocarbazates.

II.1. Les bases de Schiff et leurs complexes

Les bases de Schiff sont des composés possèdants une double liaison (C=N), avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle.

En 2001, Yinshi Jin et al. **[4]** ont élaboré un complexe mononucléaire de formule [VO(Hacshz)(OEt)],)], [Hacshz2- : anionacetylacetosalicylhydrazone] **(Figure I.1)**, obtenu par réaction du ligand salicylhydrazide avec l'acétylacétonate de vanadium (III) dans l'éthanol. La formation de cette base de Schiff (H_3acshz), résulte d'une condensation entre le groupement NH_2 du salicylhydrazide avec un groupement carbonyle d l'acetylacétonate **(Schéma I.2)**.

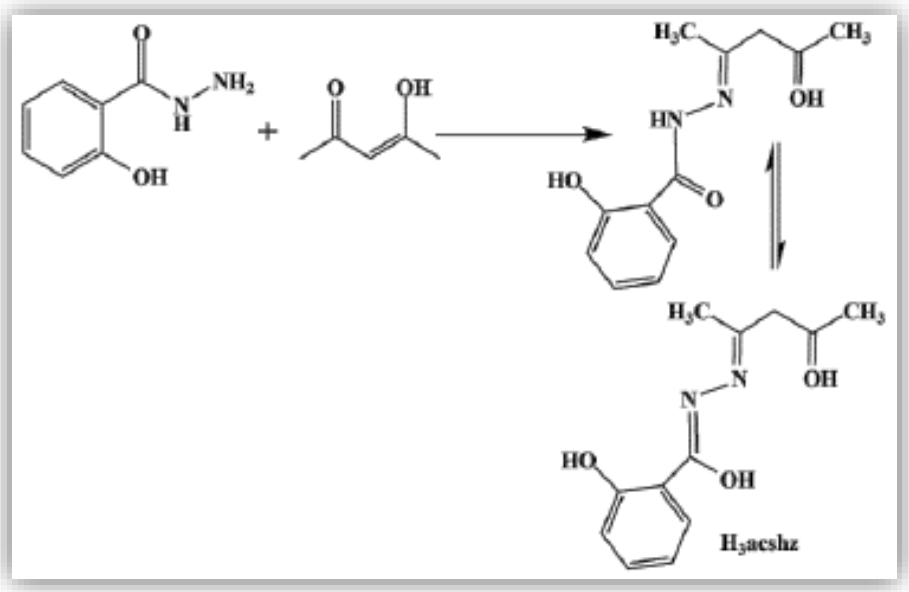


Schéma I.2 : Formation du ligand(H_3acshz).

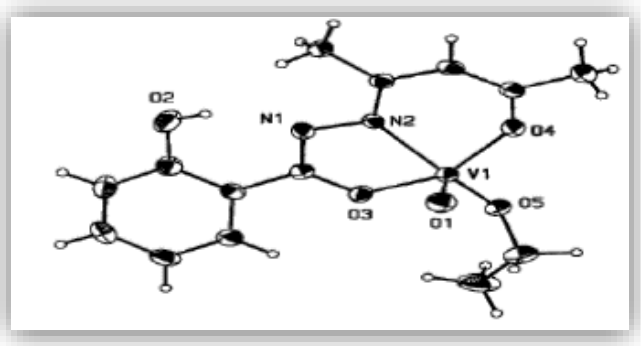


Figure I.1 : Présentation du VO(Hacshz)(OEt).

Cette famille de ligand présente un rôle important dans la chimie bio-inorganique, par conséquent, d'autres travaux de recherche sur ce type de composés ont été réalisés conduisant à de nouveaux résultats.

D. Laziz et al **[5]** ont synthétisé une autre série de complexes à base de nickel et de cuivre formés *in situ* à température ambiante. **(Schémas I.3 et I.4)**

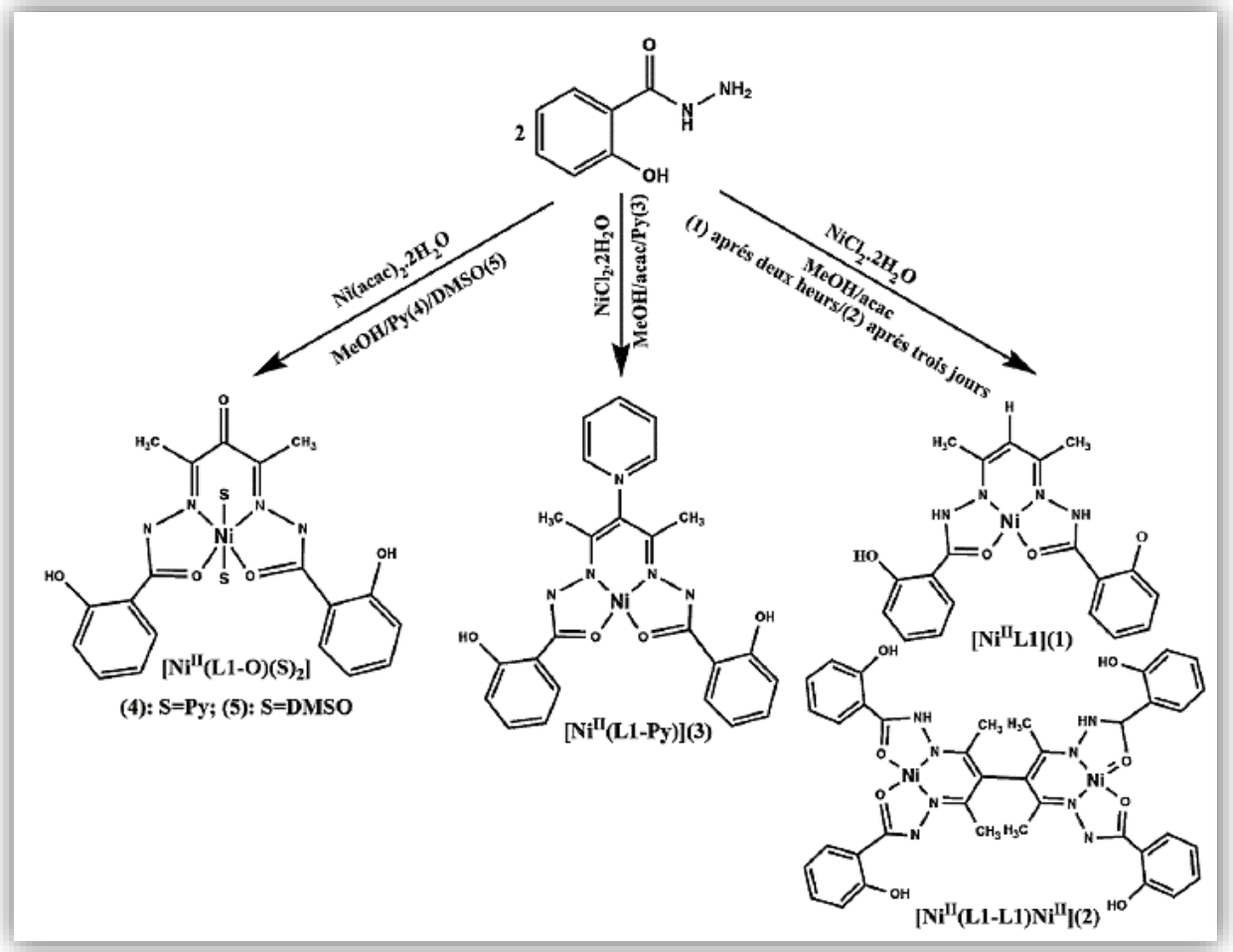


Schéma I.3 : Synthèse de complexes base de Schiff à base de nickel.

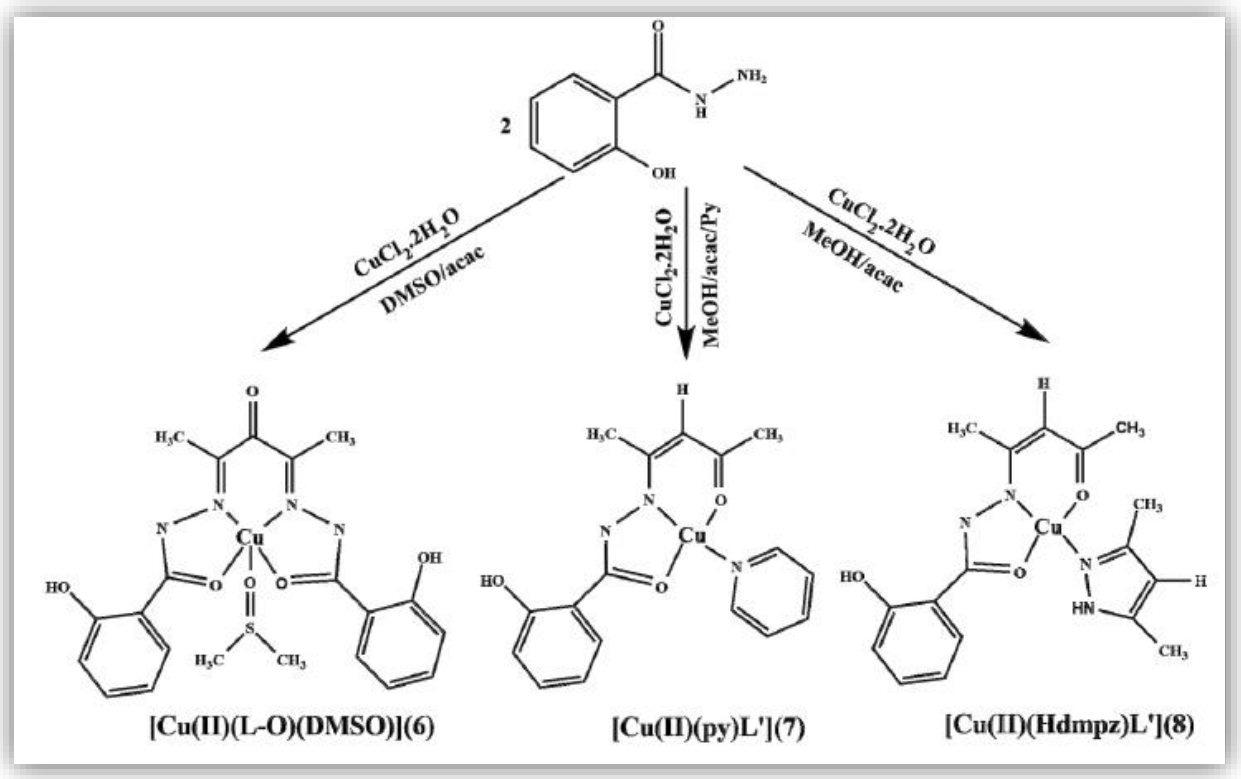


Schéma I.4 : Synthèse de complexes base de Schiff à base de cuivre.

L'étude des activités antioxidantes de ces composés montre qu'ils peuvent être utilisés comme de bons antioxydants dans le domaine de l'industrie pharmaceutique et alimentaire**. [6]**

II.2. Le Bis-salicyhydrazide

Ce composé a été obtenu par condensation de deux molécules d'hydrazide. En **2008** Yu-Ting Chen et ces collaborateurs **[7]** ont synthétisé le ligand N, N'-bis-salicylhydrazide, qui a été obtenu par réaction de deux moles de la salicylhydrazide en présence de l'acide acétique dans le méthanol. La structure de ce ligand a été caractérisée par diffraction des RX sur monocristal **(Schéma I.5).**

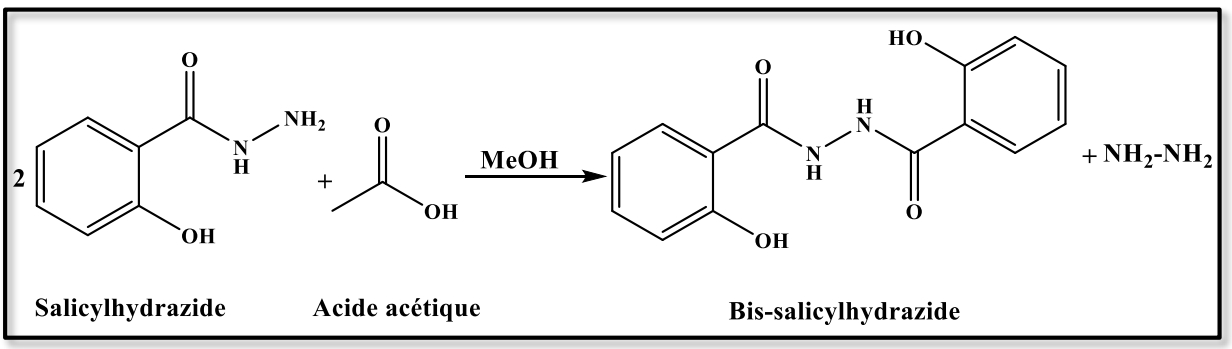


Schéma I.5 : Synthèse du ligand N, N'-bis-salicylhydrazide.

Une recherche bibliographique sur la chimie de coordination de ce ligand a montré qu'à partir de ce ligand, une première série de complexes binucléaires a été synthétisée en **2007** Yu-Ting Chen & al. **[8, 9]** : deux complexes à base de Ni(II) et un troisième à base de Co(II). Dans la même année Zeng-You Wang et Shi-Xiong Liu ont élaboré un quatrième complexe à base de Zn(II). **[10]** Les complexes obtenus ont été caractérisés par rayons X sur monocristal et leurs structures moléculaires sont présentées sur les **Figures I.2 et I.3**.

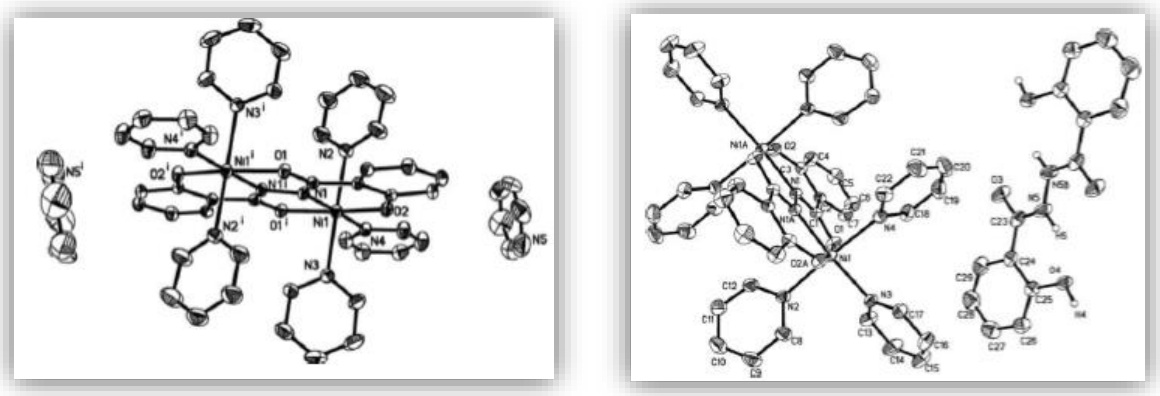


Figure I.2 : Présentation ORTEP des complexes à base de nickel.

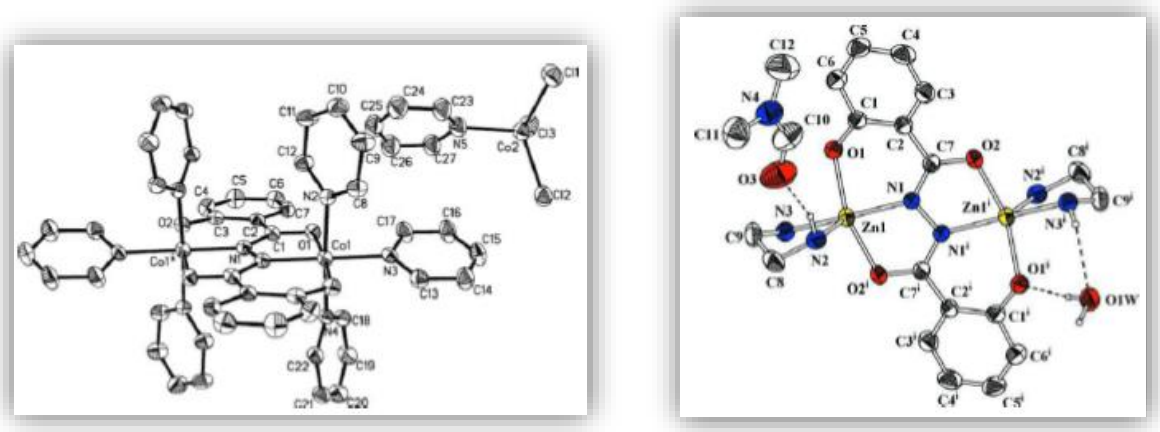


Figure I.3 : Présentation ORTEP des complexes à base de cobalt et zinc.

Cinq composés à base du ligand bis-salicylhydrazide et les métaux (Mn, Fe, Cu et Zr) **(Schéma I.6)** ont été synthétisés *in situ* et ont fait l'objet d'une étude structurale détaillée, établies à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal. **[6]**

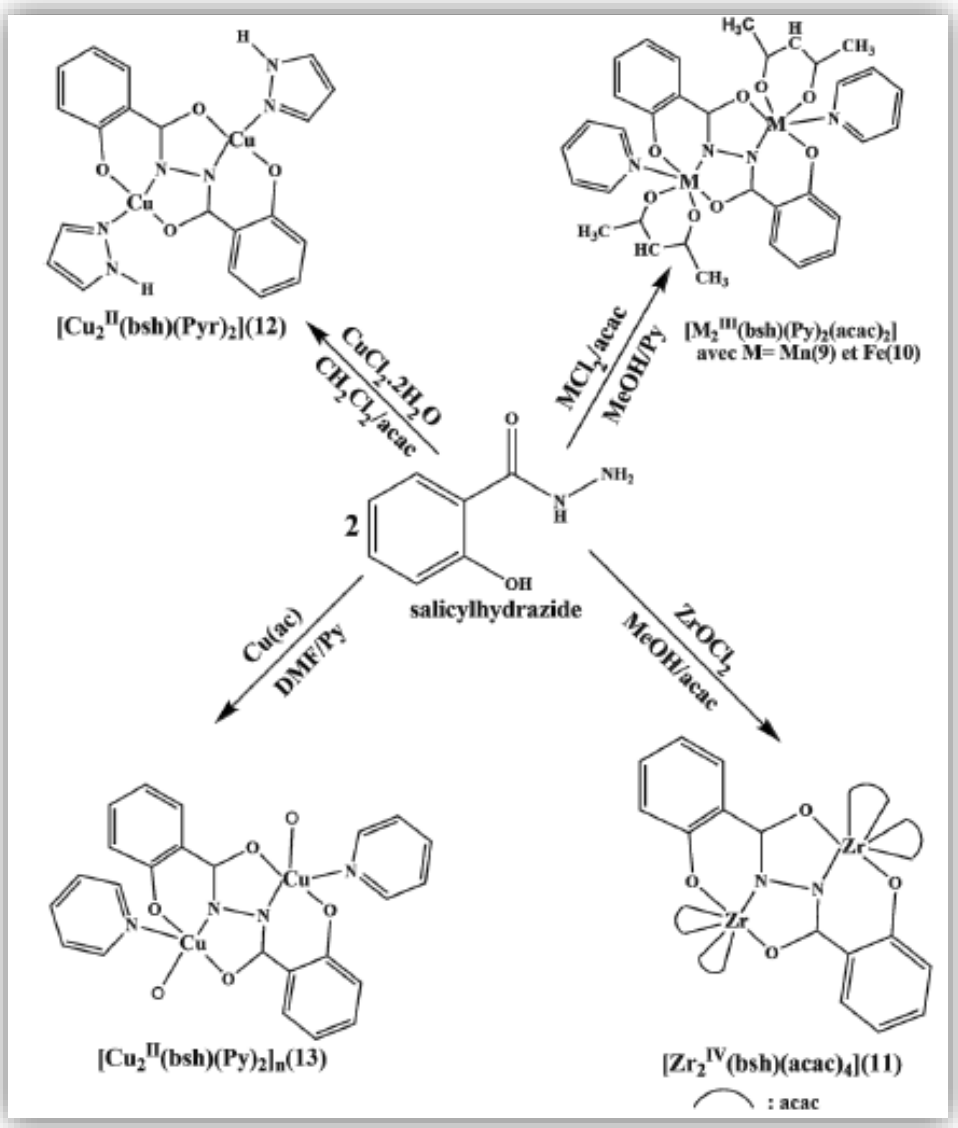


Schéma I.6 : Synthèse des complexes à base de bis salicylhydrazide.

La recherche bibliographique a montré que le ligand N, N'-bissalicylhydrazide, avec des modes de coordinations tetradentates et hexadentates, a conduit à des complexes dimériques et polymériques pouvant présenter des propriétés magnétiques. Les derniers travaux présentés avec le fer ont montré que ce type de composé peut être utilisé dans le domaine de la photochimie à cause du phénomène d'oxydo-reduction, sous l'action de la lumière naturelle, observé dans ce type de composés. **[11]**

II.3. Les dithiocarbazates

Les dithiocarbazates sont des ligands chélatants très importants en chimie de coordination. Leur structure comporte des atomes donneurs en azote et en soufre qui leur donnent une bonne affinité pour les métaux de transition (fer, cuivre…).

Ces composés présentent un intérêt particulier à cause de leur flexibilité structurale : la variation des substituants permet de moduler leurs propriétés physicochimiques et coordinatives. En plus, les dithiocarbazates possèdent des activités biologiques importantes, et particulièrement antibactériennes et cytotoxiques sur les cellules cancéreuses. **[12, 13]**

Les dithiocarbazates sont des ligands soufrés obtenu à partir des hydrazides et du CS_2. Leur formule générale est : R–NH–NH–C(=S)–SH.

Ces ligands peuvent se trouver sous deux formes différentes, appelées tautomères.

- La première forme, c'est **la forme thione (a)**. Dans cette forme, on a une double liaison entre le carbone et le soufre (C=S).
- La deuxième forme, c'est **la forme thiol (b)**. Ici, on a un groupe –SH (thiol) et une double liaison C=N.

Ces deux formes peuvent passer de l'une à l'autre par l'effet du pH, du solvant et des groupements présentant dans la molécule.

Cette tautomérie permet au ligand de se fixer aux métaux de transition de différentes manières. Par exemple, il peut perdre le proton du –SH pour devenir thiolate, ou bien se coordiner par les atomes de soufre sans perdre le proton. (**Schéma I.7)**

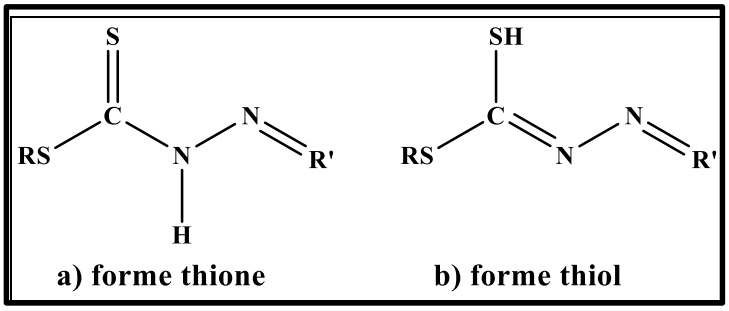


Schéma I.7 : Les formes thione (C=S) et thiol (C=N, –SH) des dithiocarbazates.

Un des objectifs de préparer des dithiocarbazates est de mettre au point de nouveaux systèmes magnétiques, dans lesquels des molécules à couplage magnétique contrôlé puissent s'associer coopérativement avec leurs voisins **[14]**, au travers, par exemple, de molécules magnétiques greffées sur des surfaces (ou agrégats métalliques) adéquates ou s'associant dans des réseaux supramoléculaires spécifiques.

Le choix s'est porté sur ces ligands soufrés (pour le dépôt potentiel sur surface d'or) polydendates, de synthèse aisée et présentant de nombreuses possibilités de contacts « faibles », de type liaison hydrogène ou contacts de van der Waals. C. Beghidja et al ont élaboré un premier ligand (H_2L_2), l'acide 2-hydroxy-1,3- dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque **[15]**, qui permet l'obtention quantitative de nouveaux complexes mono- et binucléaires de manganèse et fer **[15,16]. (Schéma I. 8)**

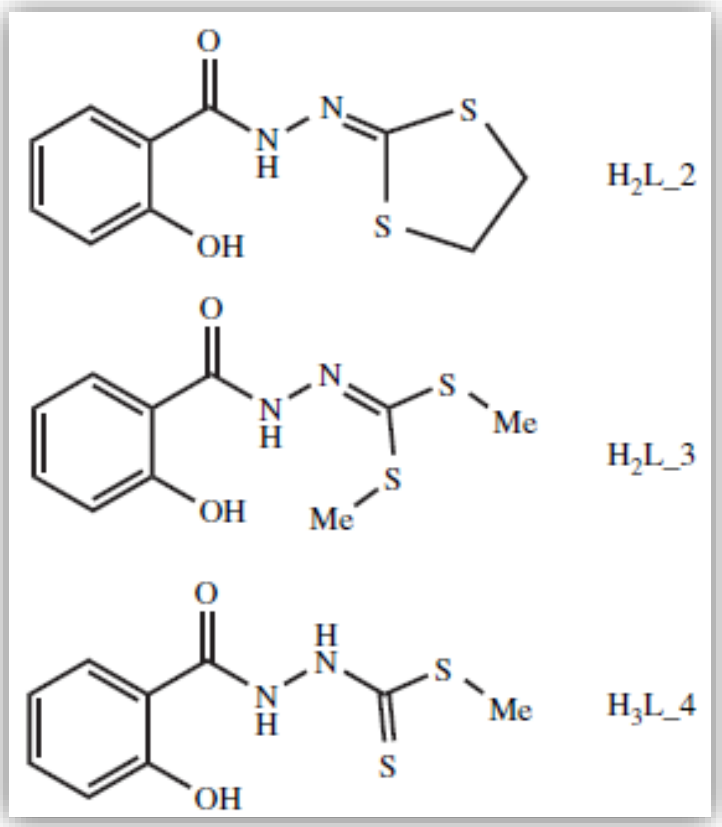


Schéma I. 8 : Liste des ligands.

a) *Le ligand 2-salicyloylhydrazono-1,3-dithiolane (acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque) [H_2L_2]*

Ce ligand a été synthétisé selon la méthode décrite en littérature**. [15]** Le 2-salicylhydrazono-1,3-dithiolane est obtenu par réaction du salicylhydrazide avec le disulfure de carbone dans l'éthanol absolu en présence d'hydroxyde de sodium, suivi par une S-alkylation du dithiocarbazate [acide (2-hydroxy-2-dithiocarboxy) hydrazidebenzoïque] obtenu avec un équivalent de 1,2-dibromoéthane. Le ligand final (H_2L_2) est précipité avec de l'eau froide et recristallisé ensuite dans DMF/eau (R = 71%). **(Schéma I. 9).**

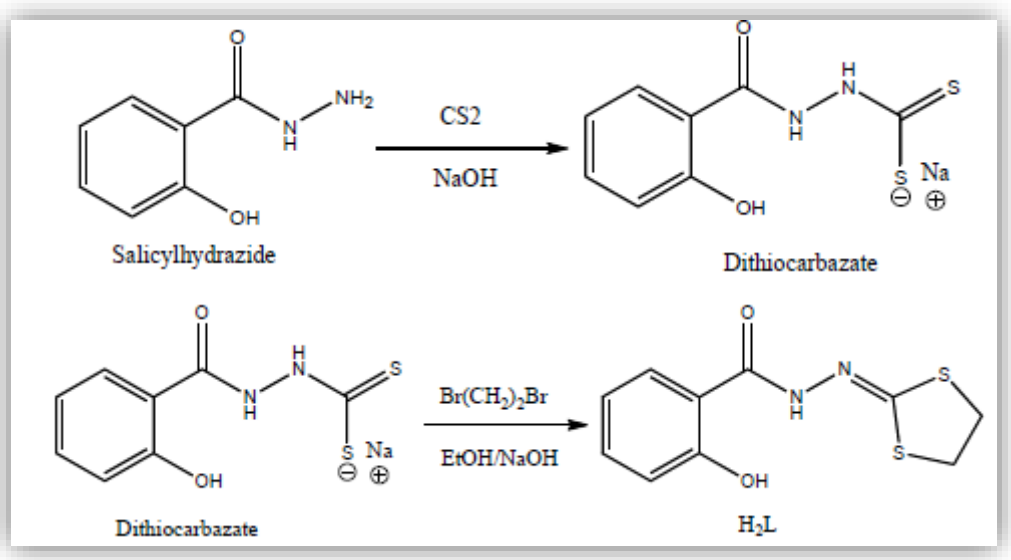


Schéma I.9 : *Synthèse du ligand* ***H_2L_2****.*

Plusieurs synthèses réalisées à partir du ligand (H_2L_2) **(Schéma I.10),** dans différents solvants organiques et avec divers sels de manganèse, ont abouti à des complexes mononucléaires et binucléaires de manganèse(II) et (III). **[15,16]**

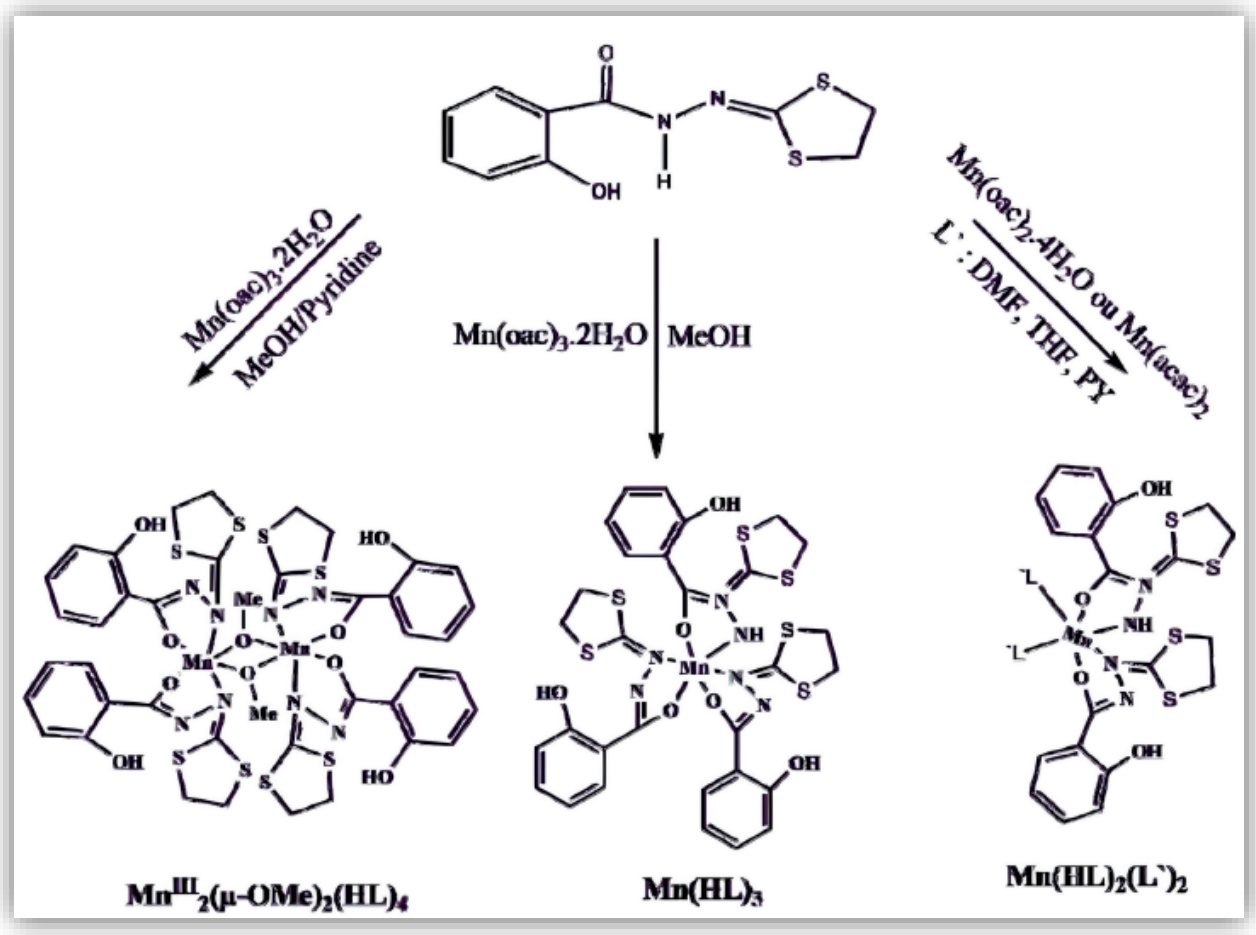


Schéma I. 10 : Synthèses des complexes à base de manganèse

à partir du ligand (H_2L_2).

Une étude magnétique réalisée sur le complexe $Mn_2(\mu\text{-}OMe)_2(HL)_4$ a révélé la présence d'une très forte interaction magnétique, entre les deux ions Mn(III), de nature ferromagnétique avec la plus grande valeur de constante de couplage, J = +19,7 cm^{-1}.

b) Acide 2-hydroxy[bis(méthylthio)méthylène]hydrazide benzoïque (H_2L_3)

Ce ligand est commercialisé, mais il a été synthétisé au laboratoire de la même façon que le ligand $H_2L(2)$, par substitution nucléophile de l'atome d'iode de l'iodure de méthylène par chaque atome de soufre du dithiocarbamate dans l'éthanol. Il est obtenu avec un rendement de 81% **(Schéma I. 11).**

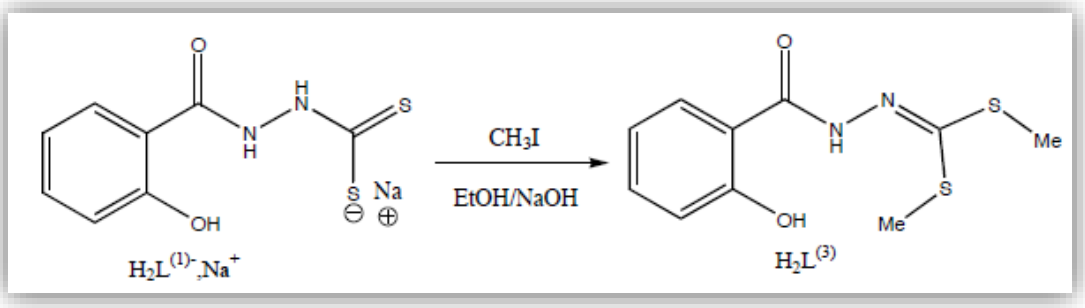


Schéma. I. 11 : Synthèses du ligand (H_2L_3).

La résolution de la structure cristalline a été réalisée sur des monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans l'éthanol. Ce ligand cristallise dans le système cristallin orthorhombique avec le groupe d'espace Pbca et les paramètres de maille a = 9,470(5) Å ; b = 12,671(5) Å ; c = 21,241(5) Å ; V = 2548,8(2) $Å^3$.

La structure du ligand (H_2L_3) **(Figure. I.4)** montre la quasi planéité de la partie hydrazide avec la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire, similaire à celle observée dans le ligand précédent, entre l'azote N1 de l'hydrazide et l'oxygène O2 du phénol N1-H6…O2 [d(N1-O2) : 2,64(1) Å avec un angle N1-H6-O2 : 129(1)°].

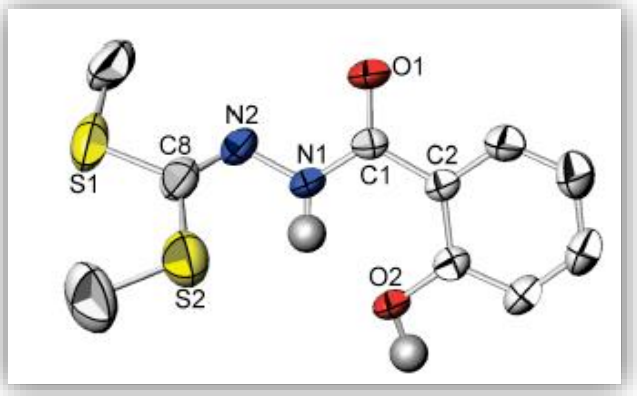


Figure I.4 : ORTEP du ligand H_2L_3.

La connexion dans le cristal est probablement assurée par une intéraction intermoléculaire bifurquée (liaison H) entre l'oxygène O2 du phénol et l'oxygène O1 du carbonyle et le carbone C9 du groupement méthyle de la molécule adjacente (1/2-x, 1/2+y, z), [d(O2-O1) : 2,62(1) Å avec un angle O2-H2-O1 : 158° et d(C9-O2) : 3,42(1) Å avec un angle C9-H9B-O2 : 149°], entraînant la formation de chaînes en zigzag le long de l'axe $\vec{b}$ (Figure I. 5) montre une chaîne de molécules liées par la liaison hydrogène la plus courte) ; ces dernières sont connectées entre elles par de faibles liaisons hydrogène entre l'oxygène O1 du carbonyle et le carbone C5 du cycle aromatique d'une deuxième molécule de la chaîne suivante (-x, –1/2+y, 1/2-z), [d(C5- O1) : 3,51 Å avec un angle C5-H5-O1 : 149°].

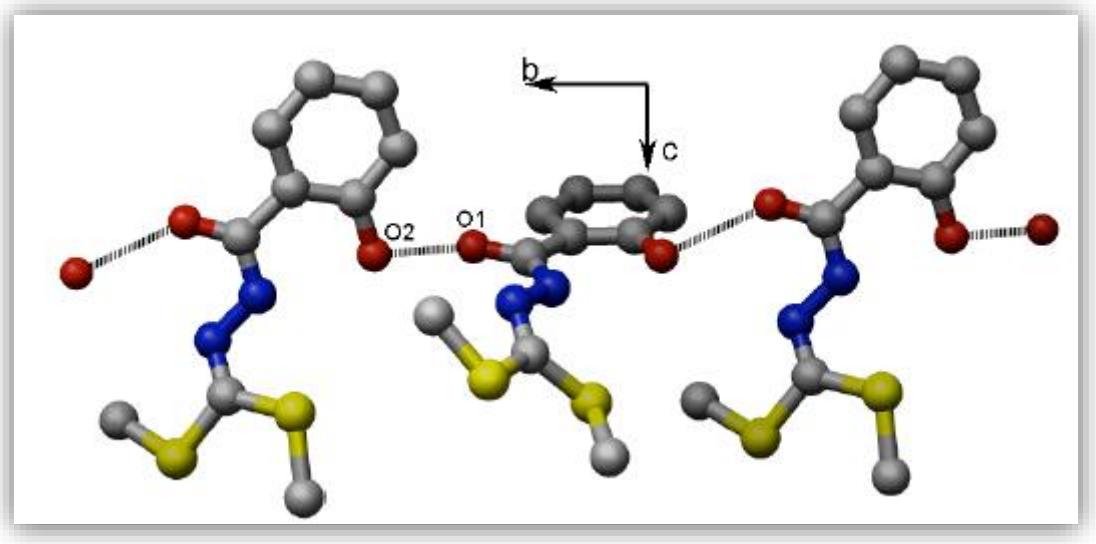
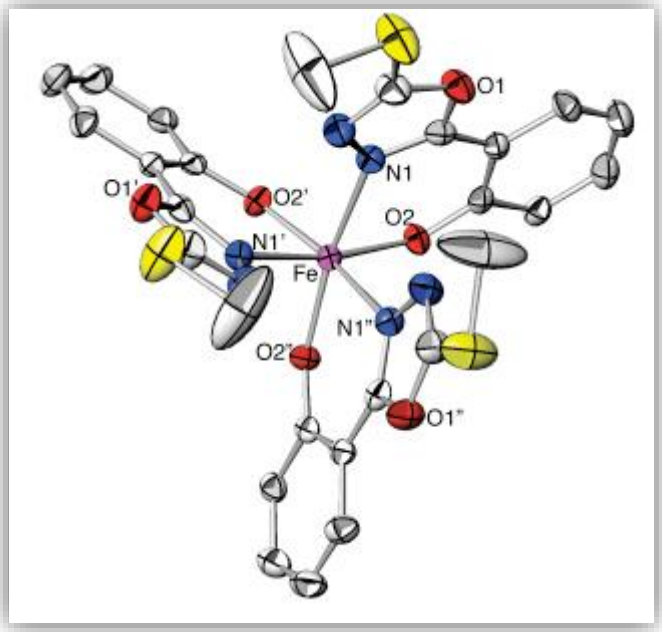


Figure. I. 5 : Une vue partielle du H_2L_3 montrant la liaison hydrogène entre les deux oxygène O1 et O2.

Après avoir synthétisé et caractérisé ce ligand, une tentation est faite pour le complexer avec plusieurs métaux.

Sous atmosphère d'argon, lorsqu'on fait réagir le ligand (H_2L_3) avec l'acétylacétonate de manganèse(II) ils se forme une poudre jaune cristalline, mais la réaction du ligand (H_2L_3) avec le chlorure de fer anhydre dans la N,Ndiméthylformamide, conduit par lente oxydation, à des cristaux bruns**. (Figure I. 6)**



.

Figure. I.6 : ORTEP du complexe Fe $[(HL_3')]_3$.

Référence

[1] G. Ali, N. Ul Islam, M. Qaim, et al. Inflam. Pharma, 32, 643–656. (2024).

[2] P. Muthukumar, M. Surya, M. Pannipara, et al, Chem. Select, 5, 3295. (2020).

[3] L. Q. Al-Mawsawi et al. Bioorg. Med. Chem. Lett. 17, 6472–6475. (2007).

[4] Y. Jin, M. S. Lah et al, Eur. J. Inorg. Chem, 4944-4952, (2001)**.**

[5] D. Laziz, C. Beghidja, N. Baali, et al. Inorg. Chim. Acta, 497, 119085. (2019).

[6] D. Laziz. Thèse de doctorat, Université Constantine 1. (2019).

[7] C. Yu-Ting, Da-Cheng et al, Acta. Cryst, E64, m120. (2008).

[8] C. Yu-Ting, D Jian-Min et al, Acta. Cryst, E63, m2118. (2007).

[9] C. Yu-Ting, D. Jian-Min et al, Acta. Cryst, E63, m2503-m2504. (2007).

[10] W. Zeng-You, L. Shi-Xiong, Acta. Cryst, E63, m3105-m3106. (2007).

[11] K. Cheaib, D. Martel, Dalton, 42, 1406-1416. (2013).

[12] F. R. Pavan , P. I. d. S. Maia et al, Eur. J. Med. Chem, 45(5), 1898-905. (2010).

[13] M. N. Abo Elenen, S. A. Elsayed, et al, Inorg. Chem. Com, 187, 116401. (2026).

[14] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, Nature 378, 701. (1995)

[15] (a) C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, Inorg. Chem. Acta 358, (13), 3881. (2005) ;

(b) C. Beghidja, thèse, université Louis-Pasteur, France, (2005).

[16] C. Beghidja, G. Rogez, et al, J. Am. Chem. Soc. 128, 3140. (2006).

Partie Expérimentale

(Résultats et discussions)

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale d'un dérivé de dithiocarbazate ainsi que son complexe à base de cuivre(II). Et on va voir par la suite, l'influence de la géométrie moléculaire sur le réseau cristallin du complexe de cuivre(II) en comparant avec un complexe de fer(III). La caractérisation de ces composés est faite par une diffraction des rayons X sur monocristal.

II.2. Synthèse du complexe de Cuivre [$Cu^{II}(L_3')_2$]

On fait dissoudre un mélange équimolaire du ligand acide 2-hydroxy [bis(méthylthio)-méthylène]-hydrazide benzoïque (H_2L_3) décrit dans la partie théorique et le sel chlorure de cuivre dihydraté ($CuCl_2{\cdot}2H_2O$) dans un volume minimal de diméthylformamide (DMF) sous agitation magnétique constante jusqu'à l'obtention d'une solution parfaitement limpide.

Le mélange est ensuite filtré afin d'éliminer d'éventuelles micro-impuretés insolubles, puis le filtrat clair est isolé et laissé à l'air libre. Des monocristaux de couleur vert clair, apparaissent après quelques jours. **(Schéma II.1)**

- Analyse élémentaire. Calc.: ($C_{18}H_{14}CuN_4O_4S_2$): (C: 45.23.15; H: 2.95; N: 11.72) %. Trouvé : (C: 44.8; H: 3.1; N: 11.9)%.

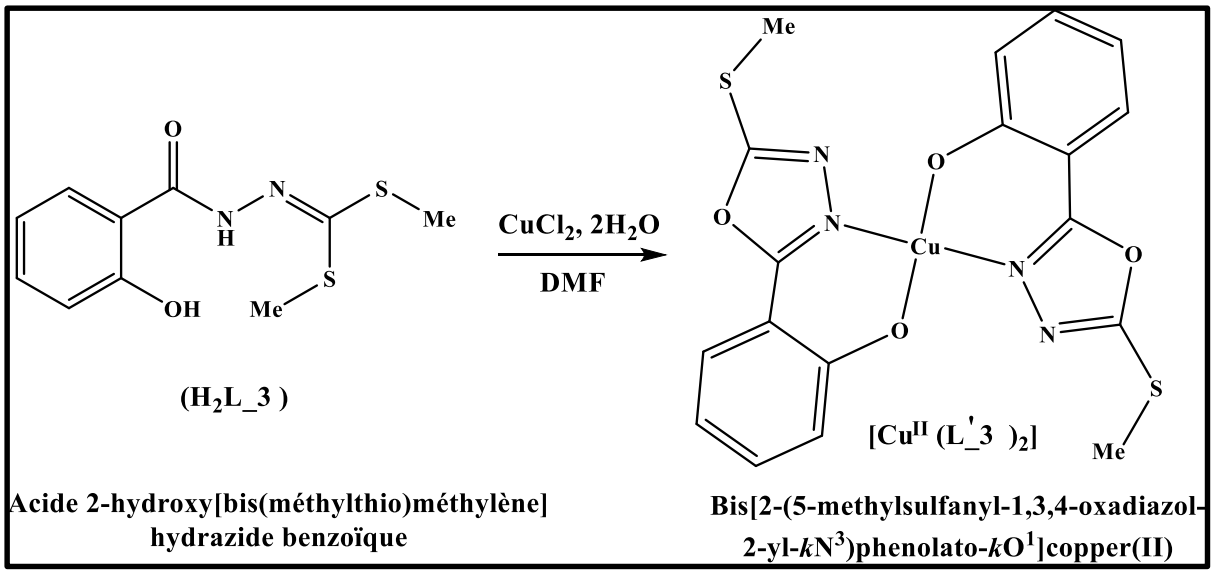


Schéma II.1 : Schéma réactionnel du complexe.

II.3. L'étude structurale par diffraction des RX

Les données de diffraction ont été collectées sur un diffractomètre Oxford Diffraction Xcalibur CCD à la température 170 K. Le rayonnement utilisé est la raie Kα du molybdène (λ = 0,71073 Å), monochromatisé par un monochromateur en graphite. La technique de balayage utilisée est le mode φ/ω.

L'ensemble de traitements nécessaires pour la résolution structurale a été réalisé par le biais des programmes disponibles dans l'interface WINGX **[1].** Les structures ont été résolues par méthodes directes et par séries de Fourier différence (SHELXS-97). L'affinement a été réalisé par la méthode des moindres carrés sur F^2 (SHELXL-97) **[2]**. Les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes autre que les atomes d'hydrogène sont définis anisotropes. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différence. Les paramètres des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène et d'azotes sont affinés avec leurs facteurs d'agitations thermiques isotropes tel que Uiso(H) = 1.2Ueq (N ou O). Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone sont affinés en mode rigide avec C-H = 0.95 Å et Uiso(H) = 1.2Ueq (C).

Les représentations moléculaires ont été réalisées avec le programme Mercury **[3]**. Les calculs géométriques ont été effectués avec PLATON **[4]**.

L'étude de la diffraction des rayons X a révélé que le composé se cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$ et les paramètres de maille suivant : a=12.5695(7) Å, b=4.4216(3) Å, c=17.3861(9) Å, β=106.005(6) °, V=928.81(9) $Å^3$

La collecte des intensités diffractées a été réalisée à température ambiante (170K) dans un domaine angulaire en θ allant de 3.37° à 26.37°

Sur la totalité des réflexions enregistrées (6693), seules 1906 réflexions indépendantes ont été retenues pour la résolution structurale dont 1250 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$. Le modèle cohérent de l'unité asymétrique pour le composé est rapidement obtenu.

L'affinement de la structure a conduit à des facteurs de confiance satisfaisants : R1 = 0.0328 et wR_2 = 0.0664 avec une estimé de la variance (Goodness-of-fit) de 0.99. À ce stade d'affinement, une synthèse de Fourier différence révèle des pics résiduels minimum et maximum ($\Delta\rho_{min}$ et $\Delta\rho_{max}$) de -0.182 e/$Å^3$ et 0.305 e/$Å^3$ respectivement. **(Tableau II.1)**

Tableau II.1 *: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe.*

Données cristallographiques	
Formule chimique	C_{18} H_{14} Cu N_4 O_4 S_2
Masse molaire	478.02 g/mol
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	$P2_1/n$ (4)
Paramètre de maille	a = 12.5695(7) Å b = 4.4216(3) Å C = 17.3861(9) Å β = 106.005(6) °
Volume	928.81(9) $Å^3$
Z	2
d_c	1.709
F (000)	486
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur CCD
Température	170 (K)
Réflexions mesurées	6693
Réflexions indépendantes	1906
Réflexions I>2σ(I) ; Rint	1250
Θ min – Θmax	3.37° - 26.37 °
H ; k ; l	-15/15 ; -5/5 ; -21/14
Affinement	
R1(all data) ; wr2(all data)	0.0600 ; 0.0623
R1(obs data) ; wr2(obs)	0.0328 ; 0.0664
S (goof)	0.99
Réflexions	1960
Paramètres	133
Min; max. Resd. Dens	-0.182 ; 0.305 e/$Å^3$

L'unité asymétrique est constituée d'un monomère où l'ion métallique Cu^{II} est localisé sur un centre d'inversion et cis-chélaté par deux anions bidendates ($L_3'^{-}$) à travers les deux atomes d'azote N1 et d'oxygène phénolato O2. **[5]**. **(Figure II.1)**

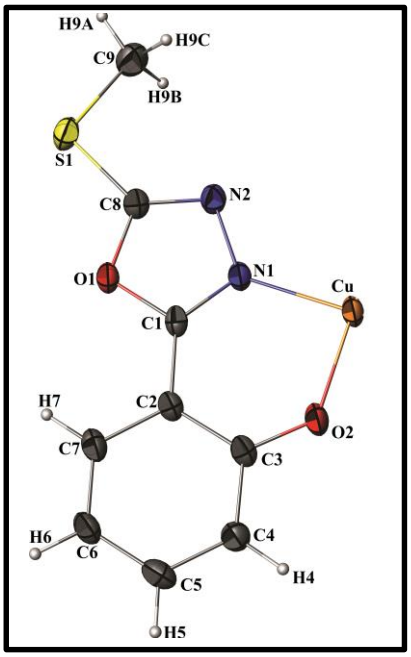


Figure II.1 : L'unité asymétrique du complexe.

La structure cristalline de ce complexe montre que cette réaction de complexation a été accompagnée par une cyclisation du ligand (H_2L_3) formant le ligand bidendate (L_3': phénol-2-[5-(méthylthio)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]). **(Figure II.2)**

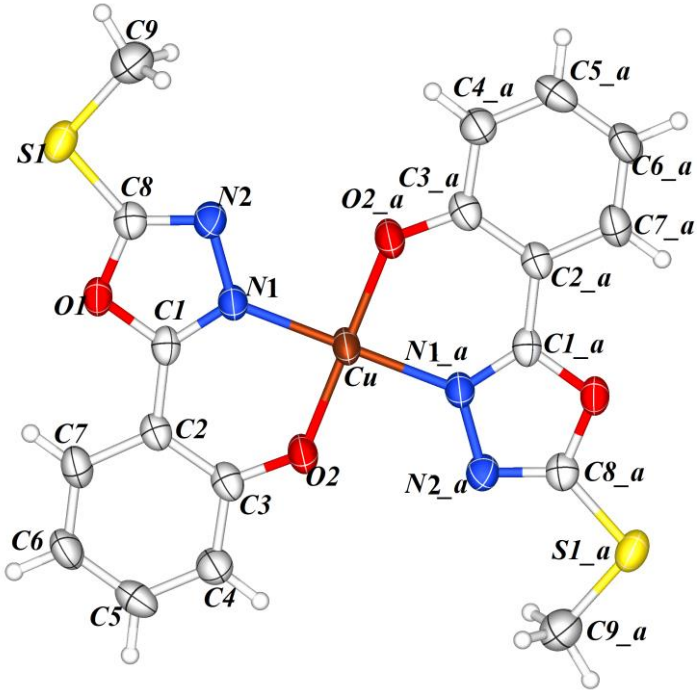
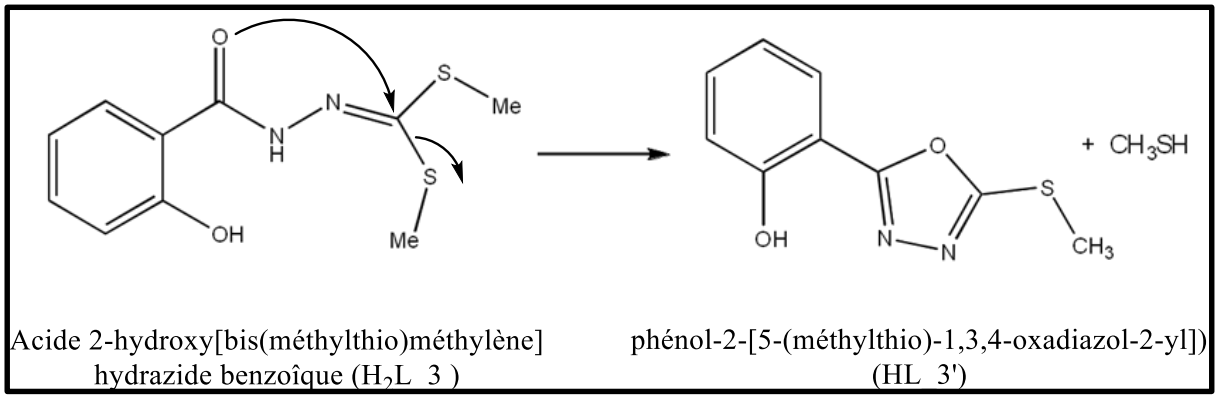


Figure II.2 : Structure du complexe $[Cu^{II}(L_3')_2]$.

Ce ligand a été obtenu par une cyclisation *in situ* du ligand 2-hydroxy [bis(méthylsulfanyl) méthylène]hydrazide (H_2L_3) décrite auparavant par Young et al., et Dolman et al. **[6, 7].** C'est probablement le produit d'une attaque nucléophile de l'ion énolate de l'hydrazide sur le disulfure de carbone (schéma 4). Le même phénomène est observé dans la structure du complexe $[Fe^{III}(L_3')_3]$ avec le même ligand **[8] (Figure II.3)** et le complexe $[Mn_5Na_2O_2(O_2CMe)_4(L_3')_4(DMF)4(H_2O)]$. 3DMF **[9]. (Schéma II.2)**



Acide 2-hydroxy[bis(méthylthio)méthylène] hydrazide benzoîque (H_2L_3)

phénol-2-[5-(méthylthio)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]) (HL_3')

Schéma II.2 : Cyclisation au sein du ligand (H_2L_3) formant le ligand (HL_3′).

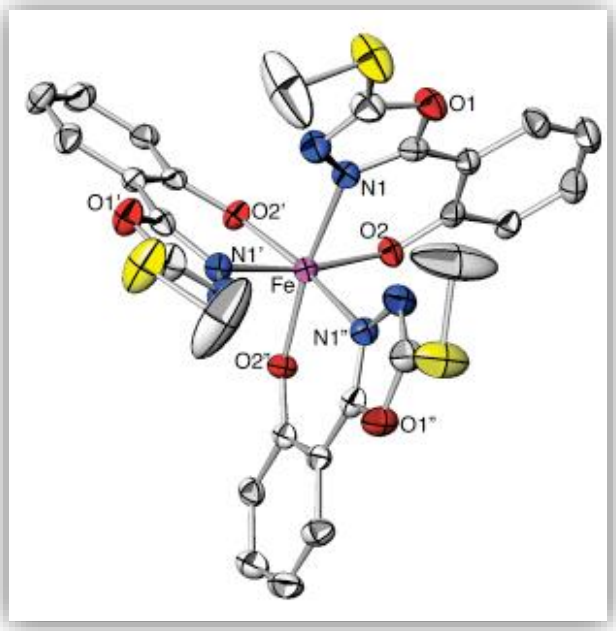


Figure II.3 : Structure du complexe [Fe $(L_3')_3$]**.**

La molécule est quasi plane avec une légère déviation du groupement méthylthio du plan général d'un angle 8.21°. **(Figure II.4)**

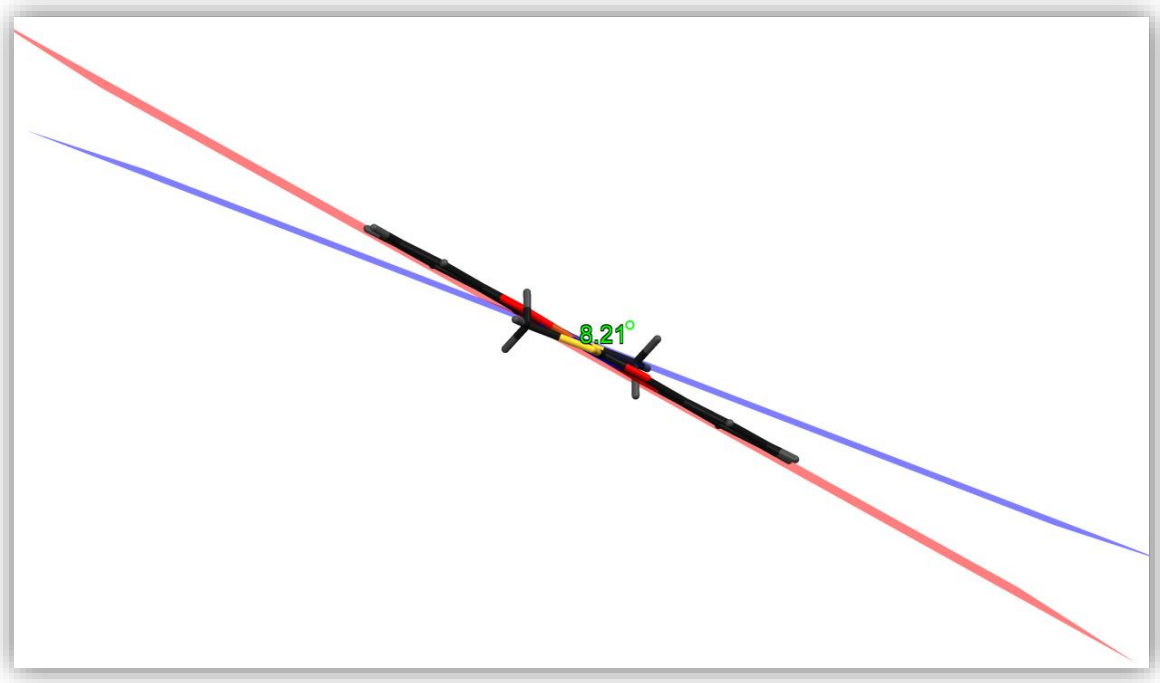


Figure II.4 : Déviation du groupement méthylthio dans la structure du complexe.

L'ion métallique Cu^{2+} se trouve dans le plan des quatre donneurs N1, O2, N1_a et O2_a. Les valeurs des deux angles N1CuN1_a et O2CuO2_a, sont égales de 180° par l'effet du centre d'inversion ce qui conduit à une valeur de $\tau_4 = 0$ confirmant la géométrie plan carré idéale. La longueur de liaison Cu – O (phénolato) de valeur 1.896 (2) Å est comparable avec des complexes contenants l'ion Cu^{II} dans le même environnement **[10-12]**. La valeur de longueur de liaison Cu – N (hétérocycle) 1.975 (19) Å est aussi comparable avec des structures similaires **[10, 11, 13]**. Les angles de chélation observés autour du centre métallique sont proches de 90° de valeurs 90.10 (8)° et 89,90(8)° **(Figure II.5)**. Les distances de liaison et les angles caractéristiques obtenus par PLATON sont regroupés dans le **(Tableau II.2)**.

Le complexe $[Fe(L_3')_3]$ présente une géométrie octaédrique avec une déformation modérée. Les angles cis varient de 83,04° à 96,51°, tandis que l'angle quasi-trans O–Fe–N atteint 167,34°. Cette distorsion est principalement due à la rigidité du ligand (L_3') bidenté (O,N), qui impose un angle de chélation d'environ 84,3° au sein du cycle chélate.

Elle est renforcée par la différence significative de longueur des liaisons (Fe–O courtes à 1,917 Å contre Fe–N plus longues à 2,164 Å), créant un champ de ligands non uniforme, ainsi que par des interactions stériques entre les cycles aromatiques des trois ligands. **(Figure II.5).**

Tableau II.2 : *Distances des liaisons (Å) et angles (°) des deux complexes.*

Le complexe $[Cu(L_3')_2]$.			**Le complexe $[Fe(L_3')_3]$**	
Distance (Å)	Cu–O	1,896(2)	Fe—O2	1,917(2)
			Fe—N1	2,164(3)
			Fe—O2'	1,917(2)
	Cu–N	1,975(2)	Fe—N1'	2,164(3)
			Fe—O2"	1,917(2)
			Fe—N1"	2,164(3)
Angle (°)	O–Cu–N	89,90(8)	O2—Fe—N1	84,31(11)
			O2—Fe—O2'	96,51(11)
			O2—Fe—N2"	95,94(11)
	N–Cu–O	90,10(8)	N1—Fe—N1'	83,04(11)
			O2—Fe—N1'	167,34(11)

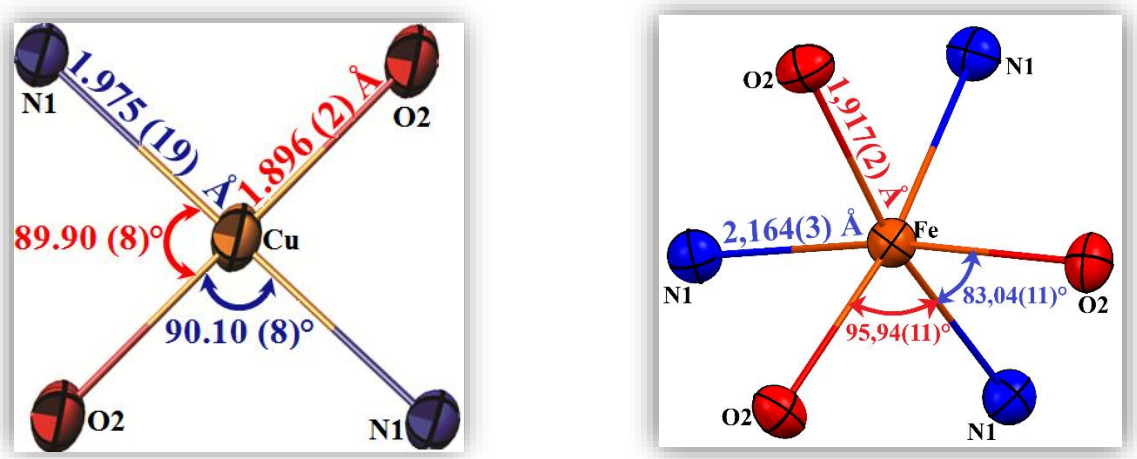


Figure II.5 : Angles et distances dans les sphères de coordination des deux complexes.

Du point de vue supramoléculaire, la structure du complexe de cuivre peut être décrite comme des chaînes en zigzag le long de l'axe $\vec{a}$, qui se déploient selon deux plans croisés (9-56) et (211). **(Figure II.6)**

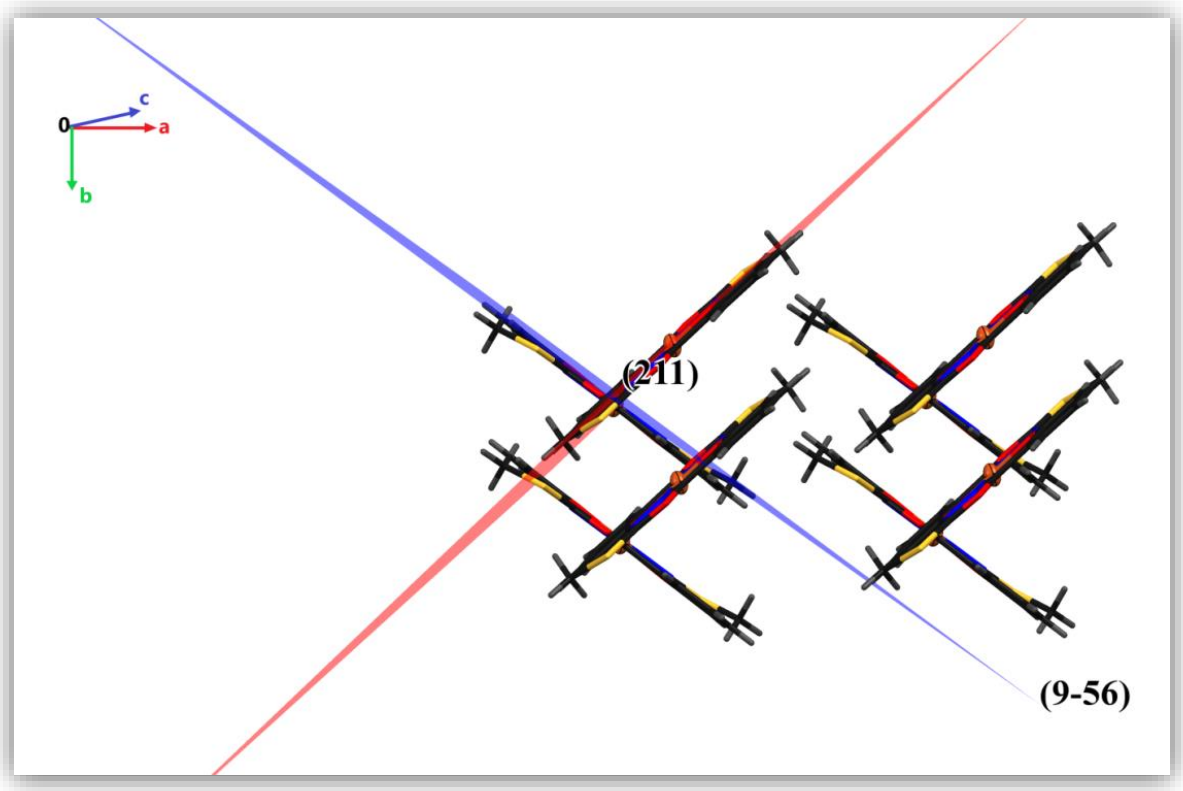


Figure II.6 : L'arrangement des molécules dans la structure.

L'empilement du complexe **[Fe (L_3')$_3$]** est assuré principalement par des interactions faibles de type Van der walls parce que aucune liaison hydrogène n'est observée **(Figure II.7)**. Alors que dans le complexe **[Cu(L_3')$_2$]**, les molécules sont connectées entre elles le long de l'axe $\vec{a}$ via une seule liaison hydrogène faible du type C-H…O entre le carbone C9 du groupement méthylthio et l'oxygène O2 du groupement phénylato de la molécule adjacente (x−1/2, −y+1/2, z−1/2) avec une distance d(H9A – O2) = 2.62 Å et un angle de 145.59°, ainsi que d'autres interactions faibles du type C – H…π et π – π entre les cycles aromatiques et les cycles 1,3,4-oxadiazole. **(Figure II.8)**.

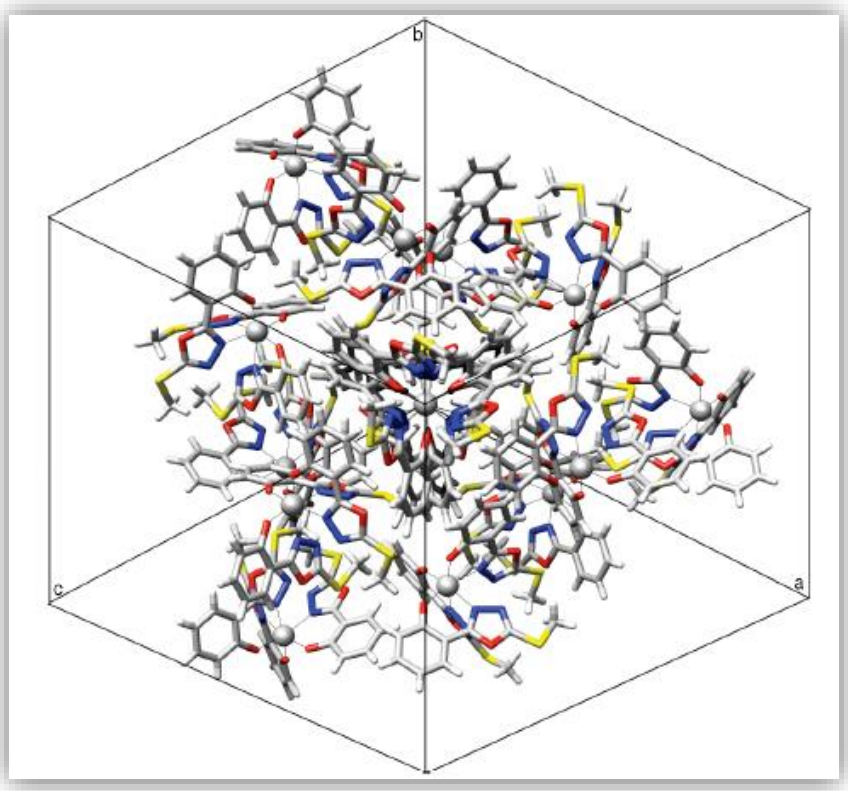


Figure II.7 : Empilement moléculaire du complexe $Fe(L_3')_3$ dans la maille.

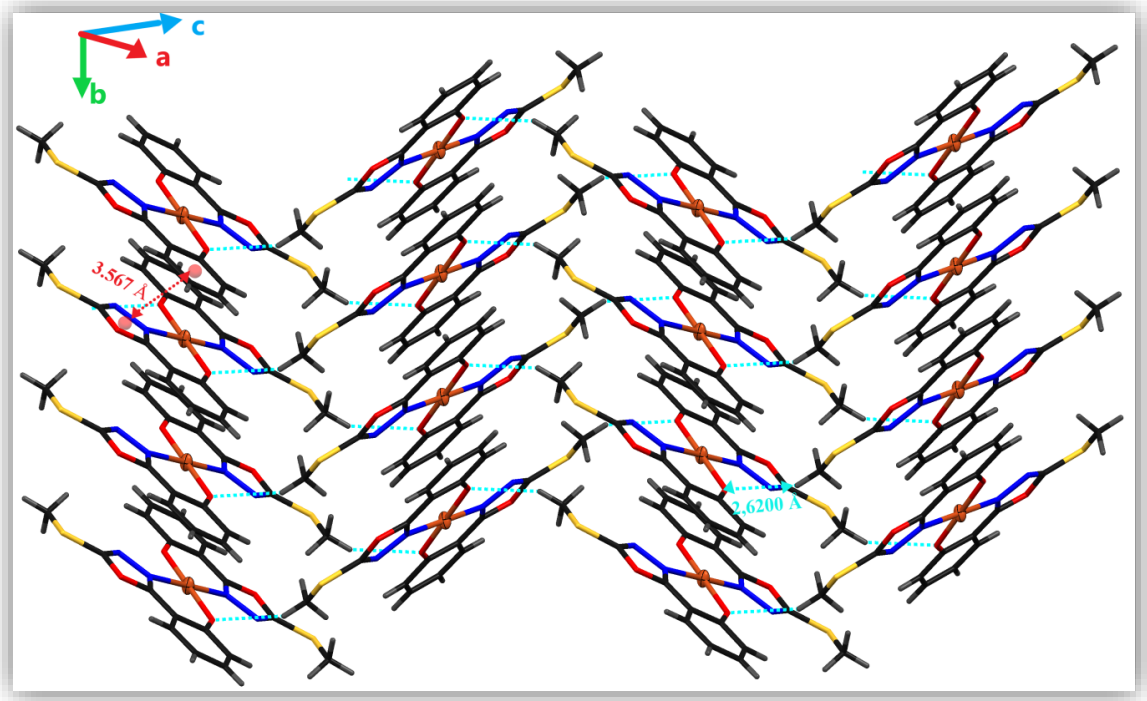


Figure II.8 : La connexion des doubles chaînes dans la structure du complexe $[Cu(L_3')_2]$:

la liaison hydrogène (vert) et les interactions π – π stacking (rouge).

Dans le cristal, ces doubles chaînes sont maintenues ensemble par des interactions du type van der Waals. **(Figure II.9)**

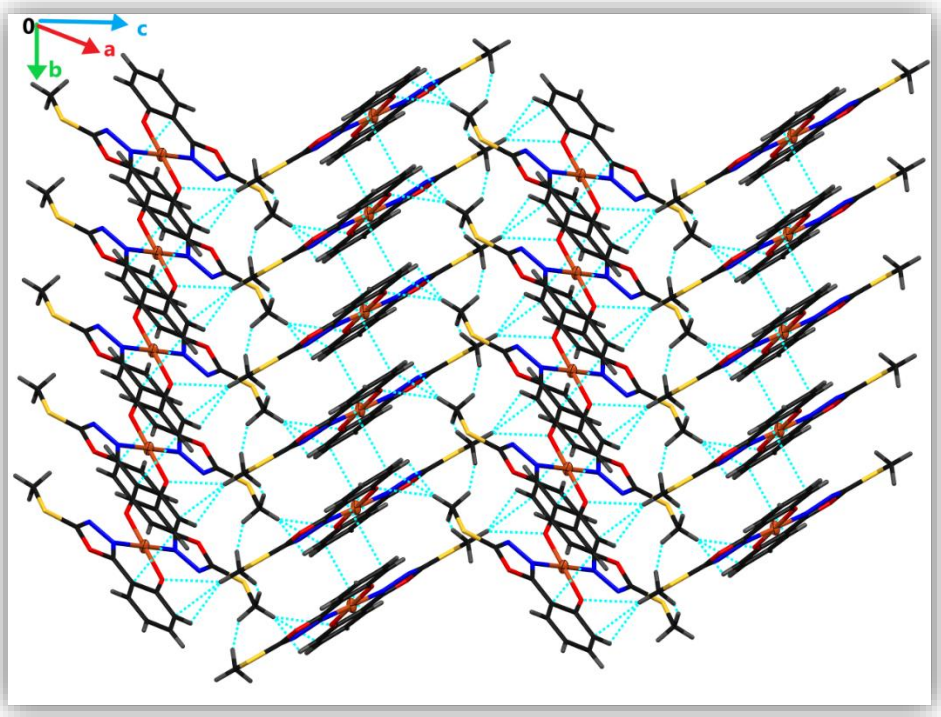


Figure II.9 **:** Représentation 3D de la structure.

Références

[1] L. J. Farrugia,. J. Appl. Cryst. 32, 837-838. (1999).

[2] G. M. Sheldrick. SHELXL97 and SHELXS97. University of Gottingen, Germany. (1997).

[3] C. F. Macrae, P. R. Edgington et al. J. Appl. Cryst, 39, 453–457. (2006).

[4] A. L. Spek. Acta Cryst, D65, 148–155. (2009).

[5] S. Ouilia, C. Beghidja et al. Acta. Cryst. E68, m943. (2012).

[6] R. W. Young et K. H. Wood, J. Am. Chem. Soc., 77, 400. (1955).

[7] S. Dolman, F. Gosselin et al, J. Org. Chem., 71, 9548. (2006).

[8] C. Beghidja, N. Bouslimani et al, Comp. Rend. Chim., 10, 590. (2007).

[9] C. Beghidja, G. Rogez et al, New. J. Chem., 31, 1403. (2007).

[10] M.F. Iskander, T.E. Khalil et al, Polyhedron., 20, 2787. (2001).

[11] M. Hamrani, H. Cattey et al, CSD Communication. (2015).

[12] M.R.Healy, J.W.Roebuck et al, Dalton Trans., 45, 3055. (2016).

[13] S. Das et S. Pal, J. Mol. Struct, 741, 183. (2005).

Conclusions Générales Et Perspectives

Dans ce travail, on a réussi à synthétiser et à caractériser un nouveau complexe mononucléaire à base de cuivre (II) en utilisant un dérivé de dithiocarbazates qui est le ligand 2-hydroxy [bis(méthylsulfanyl) méthylène]hydrazide (H_2L_3). Cette réaction est menée par une cyclisation spontanée pour former un noyau 1,3,4-oxadiazole.

L'étude structurale par diffraction des RX révèle que le complexe du cuivre possède une géométrie plan carrée parfaite grâce à la présence d'un centre d'inversion, tandis qu'un complexe du fer avec le même ligand adopte une géométrie octaédrique déformée dans un système cristallin cubique de haute symétrie.

La cohésion supramoléculaire au sein du complexe de cuivre est assurée par des liaisons hydrogène faible de type C–H···O, ainsi que par des interactions π–π staking, qui ont joué un rôle essentiel dans la stabilisation des édifices cristallins tridimensionnels, alors que la cohésion dans le réseau du complexe de fer est assurée par des interactions de type Van der walls.

Ces résultats permettent d'aller plus loin dans des recherches futures qui pourraient examiner plus en détail les propriétés de ces complexes et également tester leur action contre différents types de bactéries et de champignons. En intégrant ces complexes dans des études pharmacologiques et physiologiques, nous pourrions non seulement approfondir notre connaissance des interactions entre métaux et biomolécules, mais aussi participer à la lutte contre la résistance croissante aux antibiotiques. Ce travail ne se borne donc pas à une simple caractérisation chimique, mais s'inscrit dans une démarche plus large d'innovation dans les domaines de la médecine et de la biotechnologie.

Annexes

Tableau I : Données cristallographiques du complexe.

Crystal data	
$C_{18}H_{14}CuN_4O_4S_2$	$Z = 2$
$M_r = 477.99$	$F(000) = 486$
Monoclinic, $P2_1/n$	$D_x = 1.709$ Mg m^{-3}
$a = 12.5695$ (16) Å	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
$b = 4.4216$ (6) Å	$\mu = 1.44$ mm^{-1}
$c = 17.386$ (2) Å	$T = 293$ K
$\beta = 106.005$ (14)°	0.10 × 0.10 × 0.10 mm
$V = 928.8$ (2) Å^3	
Data collection	
6693 measured reflections	$\theta_{max} = 26.4°$, $\theta_{min} = 3.4°$
1906 independent reflections	$h = -15\rightarrow15$
1250 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -5\rightarrow5$
$R_{int} = 0.037$	$l = -21\rightarrow14$
Refinement	
Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.066$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0283P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.99$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
1906 reflections	$\Delta\rho_{max} = 0.31$ e Å^{-3}
133 parameters	$\Delta\rho_{min} = -0.18$ e Å^{-3}

Tableau II: Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (Å^2) du complexe .

	x	***y***	***z***	U_{iso}*/U_{eq}
C3	0.68883 (19)	−0.3359 (6)	0.97479 (15)	0.0356 (6)
C4	0.7755 (2)	−0.5413 (6)	1.00571 (15)	0.0424 (7)
H4	0.7823	−0.6284	1.0555	0.051*
C5	0.8503 (2)	−0.6167 (6)	0.96422 (17)	0.0473 (7)
H5	0.9071	−0.7520	0.9866	0.057*
C6	0.8424 (2)	−0.4940 (7)	0.88955 (16)	0.0455 (7)
H6	0.8935	−0.5450	0.8619	0.055*
C7	0.7584 (2)	−0.2969 (6)	0.85724 (16)	0.0429 (7)
H7	0.7522	−0.2151	0.8069	0.051*
C2	0.68113 (19)	−0.2153 (6)	0.89831 (14)	0.0326 (6)
C1	0.59434 (18)	−0.0065 (6)	0.86434 (13)	0.0315 (5)
C8	0.4933 (2)	0.2903 (6)	0.77720 (14)	0.0346 (6)
C9	0.3251 (2)	0.6276 (7)	0.69352 (17)	0.0600 (9)
H9A	0.2907	0.7397	0.6459	0.090*
H9B	0.2769	0.4670	0.6999	0.090*
H9C	0.3391	0.7599	0.7390	0.090*
N1	0.51554 (16)	0.0936 (5)	0.89257 (11)	0.0347 (5)
N2	0.44837 (16)	0.2890 (5)	0.83524 (11)	0.0387 (5)
O2	0.62190 (14)	−0.2686 (5)	1.01766 (9)	0.0506 (5)
O1	0.58495 (13)	0.1114 (4)	0.79047 (9)	0.0362 (4)

S1	0.45296 (6)	0.47186 (17)	0.68566 (4)	0.0455 (2)
Cu1	0.5000	0.0000	1.0000	0.03809 (15)

Tableau III : Facteurs d'agitation (Å^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C3	0.0289 (13)	0.0443 (16)	0.0341 (14)	−0.0016 (12)	0.0095 (11)	−0.0084 (13)
C4	0.0397 (15)	0.0520 (19)	0.0342 (13)	0.0079 (13)	0.0078 (12)	0.0011 (14)
C5	0.0398 (16)	0.0461 (17)	0.0562 (19)	0.0112 (13)	0.0135 (14)	−0.0070 (15)
C6	0.0398 (14)	0.0508 (17)	0.0535 (16)	0.0065 (15)	0.0256 (13)	−0.0016 (17)
C7	0.0426 (16)	0.0489 (18)	0.0438 (16)	0.0004 (14)	0.0230 (13)	−0.0031 (14)
C2	0.0285 (13)	0.0385 (15)	0.0316 (13)	−0.0021 (11)	0.0098 (11)	−0.0059 (12)
C1	0.0301 (12)	0.0398 (14)	0.0261 (12)	−0.0068 (14)	0.0102 (10)	−0.0058 (14)
C8	0.0320 (14)	0.0401 (16)	0.0315 (14)	−0.0036 (12)	0.0086 (12)	−0.0033 (12)
C9	0.060 (2)	0.069 (2)	0.0527 (19)	0.0110 (16)	0.0175 (16)	0.0157 (16)
N1	0.0300 (11)	0.0482 (14)	0.0274 (11)	0.0054 (10)	0.0104 (9)	0.0019 (10)
N2	0.0340 (12)	0.0521 (15)	0.0303 (12)	0.0051 (11)	0.0093 (10)	0.0039 (11)
O2	0.0442 (11)	0.0785 (14)	0.0346 (10)	0.0221 (10)	0.0200 (9)	0.0092 (11)
O1	0.0361 (10)	0.0457 (11)	0.0307 (9)	−0.0003 (8)	0.0158 (8)	0.0006 (8)
S1	0.0469 (4)	0.0576 (5)	0.0340 (4)	−0.0015 (4)	0.0146 (3)	0.0092 (4)
Cu1	0.0309 (2)	0.0596 (3)	0.0265 (2)	0.0096 (2)	0.01232 (18)	0.0020 (3)

Tableau IV : Paramètres géométrique (Å, º)

C3—O2	1.303 (3)	C8—N2	1.285 (3)
C3—C4	1.406 (4)	C8—O1	1.363 (3)
C3—C2	1.411 (3)	C8—S1	1.729 (2)
C4—C5	1.375 (4)	C9—S1	1.788 (3)
C5—C6	1.385 (4)	N1—N2	1.410 (3)
C6—C7	1.366 (4)	N1—Cu1	1.9747 (19)
C7—C2	1.402 (3)	O2—Cu1	1.8956 (17)
C2—C1	1.427 (3)	Cu1—O2^{i}	1.8956 (17)
C1—N1	1.298 (3)	Cu1—N1^{i}	1.9747 (19)
C1—O1	1.361 (3)		
O2—C3—C4	118.9 (2)	O1—C8—S1	116.42 (17)
O2—C3—C2	124.4 (2)	C1—N1—N2	108.19 (18)
C4—C3—C2	116.7 (2)	C1—N1—Cu1	124.80 (16)
C5—C4—C3	121.7 (3)	N2—N1—Cu1	126.93 (14)
C4—C5—C6	120.9 (3)	C8—N2—N1	104.50 (19)
C7—C6—C5	118.9 (2)	C3—O2—Cu1	132.14 (17)
C6—C7—C2	121.4 (2)	C1—O1—C8	103.38 (18)
C7—C2—C3	120.4 (2)	C8—S1—C9	98.64 (13)
C7—C2—C1	120.9 (2)	O2^{i}—Cu1—O2	180.0
C3—C2—C1	118.7 (2)	O2^{i}—Cu1—N1^{i}	89.90 (7)
N1—C1—O1	110.5 (2)	O2—Cu1—N1^{i}	90.10 (7)
N1—C1—C2	129.8 (2)	O2^{i}—Cu1—N1	90.10 (7)
O1—C1—C2	119.7 (2)	O2—Cu1—N1	89.90 (7)
N2—C8—O1	113.5 (2)	N1^{i}—Cu1—N1	180.0
N2—C8—S1	130.1 (2)		

Code de symétrie: (i) −*x*+1, −*y*, −*z*+2.

Résumé

Dans ce travail, un nouveau complexe mononucléaire de cuivre est préparé à partir de ligands de type dithiocarbazate.

L'analyse cristallographique révèle des géométries de coordination différentes qui influence sur l'édifice cristallin. Le complexe de cuivre(II) cristallise dans le système monoclinique avec une géométrie plan carrée parfaite. Alors que, un complexe de fer(III) avec le même ligand, cristallise dans le système cubique avec une géométrie octaédrique déformée.

L'étude des empilements cristallins a montré que des liaisons hydrogène faibles ainsi que des interactions π–π contribuent à la stabilité de l'édifice tridimensionnel. Ce travail valide expérimentalement les notions théoriques de la chimie de coordination ainsi qu'il ouvre la voie à l'étude des propriétés biologiques de ces complexes.

Mots clés : Dithiocarbazate, liaisons hydrogène, complexe de cuivre(II), diffraction par rayons X.

Abstract

In this work, a novel mononuclear copper complex is prepared from dithiocarbazate-type ligands.

Crystallographic analysis reveals different coordination geometries that influence the crystal structure. The copper(II) complex crystallizes in the monoclinic system with a perfectly square planar geometry. In contrast, an iron(III) complex with the same ligand crystallizes in the cubic system with a distorted octahedral geometry.

The study of the crystal stackings showed that weak hydrogen bonds and π–π interactions contribute to the stability of the three-dimensional structure. This work experimentally validates the theoretical concepts of coordination chemistry and paves the way for the study of the biological properties of these complexes.

Keywords: Dithiocarbazate, hydrogen bonds, copper(II) complex, X-ray diffraction.

ملخص

في هذا العمل، تم تحضير مركب نحاسي أحادي النواة جديد باستخدام روابط من نوع ثنائي ثيوكاربازات.

يكشف التحليل البلوري عن أشكال هندسية تنسيقية مختلفة تؤثر على البنية البلورية. يتبلور معقد النحاس (II) في النظام أحادي الميل بهندسة مربعة مستوية مثالية. في المقابل، يتبلور معقد الحديد (III) مع السند نفسه في النظام المكعب بهندسة ثمانية السطوح مشوهة.

أظهرت دراسة البلورات أن الروابط الهيدروجينية الضعيفة و روابط π–π تساهم في استقرار البنية ثلاثية الأبعاد. يؤكد هذا العمل تجريبياً المفاهيم النظرية لكيمياء المعقدات، ويمهد الطريق لدراسة الخصائص البيولوجية لهذه المعقدات.

الكلمات المفتاحية: ثنائي ثيوكاربازات، روابط هيدروجينية، مركب نحاس (II)، حيود الأشعة السينية.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Popular and democratic of Algeria
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Minister of higher education and scientific research

University Of 20 August 1955 Skikda		جامعة 20 أوت 1955 - سكيكدة
Faculty of science	SKIKDA	كلية العلوم
department of chemistry		قسم الكيمياء

Le 09/07/2026.

Autorisation de dépôt de Mémoire de Master

Je soussigne : Dr. OUILIA Souheila

Certifier que l'étudiant (e) :

BENDIB Sara

Spécialité : Chimie des Matériaux

Intitulé :

Synthèse, étude structurale et comparative d'un Complexe à base de dérivé de dithiocarbazate

A apporté les corrections relatives à son travail de mémoire de Master.

OUILIA.S

Visa de L'encadrant

Scanné avec CamScanner