

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université 20 Août 1955 -SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention d'un diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

Menasra Chaima

Lahmar Bouchra

Thème

**Synthèse, caractérisation et étude structurale d'un
complexe de cuivre(II)**

Soutenu le : 06/07/2022

Présidente	C. Benhamideche	Professeur	Université 20 Août 1955-Skikda
Examineur	M. A. Benaouida	M.C.B	Université 20 Août 1955-Skikda
Rapporteur	M. Damous	M.C.A	Université 20 Août 1955-Skikda

Année universitaire : 2021/2022

Dédicaces

Dédicaces

Avant toutes choses, je remercie Dieu, le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience.

Je dédie le présent mémoire à :

A cœur vaillant rien d'impossible
A conscience tranquille tout est accessible
Quand il y'a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui soit attendre
Quand il y'a le souci de réaliser un dessin
Tout devient facile pour arriver à nos fins
A mes très chers parents **Mourad & Wahiba**

J'ai une chance énorme dont j'ai conscience, je suis quelqu'un de privilégiée et cela grâce à ma famille.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Vous m'avez offert plus que je pouvais désirer et mériter, et vous jouer un rôle primaire et dominant dans ma vie.

A mes belles sœurs **Roumaissa, Chaima, Djihad**

Ton amour m'a donné la force, m'a aidé à grandir et devenir quelqu'un de bien. Ton amour m'a aidé à surmonter bien d'épreuves...m'a aidé à avancer en tout circonstant...m'a aidé à bien comprendre la vie. Pour tout ce que tu as fait pour moi, pour tous les mots innocents mais pleins d'amour, pour cela est bien plus, je veux te remercier de tout mon cœur...de ta présence, de ta gentillesse, de ta compréhension, pour cela, j'emploie un grand merci à toi.

A mon cher fiancé **Samir**

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour. Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

BOUCHRA

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :

Particulièrement à mon père, pour le gout à l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa rigueur.

A toi Mama, ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel amour, que ce rapport soit le meilleur cadeau que je puisse t'offrir.

A vous mes sœurs djihad et soumia et mon frère yakoub qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.

*A Bilal khelfa mon soutien moral et source de joie et de bonheur,
Qu'Allah t'accorde une longue vie et de la santé !*

CHAIMA

Remerciements

Remerciements

Nous souhaitons, avant toute chose, remercier Dieu pour nous avoir confié du courage, patience et volonté en cours de la réalisation de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre encadreur le docteur, Maamar Damous, Maitre de conférences à l'université 20 Aout 1955 de Skikda, qui nous a fait l'honneur de réaliser ce travail sous sa direction. Monsieur, vous être un père pour nous avant d'être un encadreur. Merci pour votre patience avec nous et pour votre temps et pour nous avoir encouragés à terminer ce travail. Vous êtes un exemple vivant qui restera gravé dans nos esprits.

Nos chaleureux remerciements vont également à madame C. Benhamideche, professeur à l'université 20 Aout 1955 de Skikda qui a accepté de présider le jury de ce mémoire.

De même, nous tenons à remercier très respectueusement Monsieur Benaouida, maitre de conférences à l'université 20 Aout 1955 de Skikda de nous avoir fait l'honneur d'être membre de jury et d'avoir accepté de juger notre travail.

Nos prochains remerciements s'adressent à toutes les personnes des services communs de la faculté des sciences de l'université 20 Aout 1955, Skikda. Nous pensons notamment au service du département de chimie et spécialement le chef de département de chimie Madame N. Benachour et madame C. Benhamideche, chef de parcours sans oublier tout le personnel de la scolarité.

Nos remerciements vont également au Dr. H. Ayadi maitre de conférences à l'université 20 Aout 1955 de Skikda pour son encouragement et son soutien pondant tous ces deux années de master.

Nous tenons enfin à remercier tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Merci à tous.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur le cuivre (II) et sur les complexes

I.1. Généralité sur le cuivre(II)	3
I. 2. Le cuivre, réactivité chimique et coordination.....	4
I. 3. Les dérèglements liés au cuivre	6
II. Les complexes	6
II.1. Définitions	6
II. 2. Les types de complexes	7
II. 2. 1. Formation des complexes de coordination	7
1. Nombre de coordination (ou coordinence) et structure des complexes.....	7
2. Le lien	8
a. L'effet chélate.....	9
b. L'isomérie	9
3. Nomenclature et formule	11
III. Les composés azotés.....	12

CHAPITRE II

Synthèse, caractérisation et étude structurale d'un complexe de cuivre (II)

I. Introduction.....	16
II. Synthèse	16
III. Etude cristallographique	16
III. 1. Enregistrement des intensités	16
III. 2. Résolution affinement de la structure.....	17
III. 3. Description de la structure	18

III. 4. Etude des liaisons hydrogène	22
III. 5. Décomposition thermique du $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$	25
IV. Conclusion	25

Conclusion générale

Annexe

Résumé

Abstract

Résumé en arabe

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Revue bibliographique sur le cuivre(II) et sur les complexes

Figure (I. 1) : Métal de l'île de chypre	3
Figure (I. 2) : Configuration électronique de cuivre.....	4
Figure (I. 3) : Jahn-Teller sur l'organisation des ligands dans des complexes d'après (Wolfsburg 2002).....	9
Figure (I. 4) : Le cis-diamminedichloroplatine(II) ou cis-platine(II), l'isomère Trans	9
Figure (I. 5) : La fac trinitrotriamminechrome (III), l'isomère mer	10
Figure (I. 6) : Le Λ -tris (ethylénediamine) chrome(III), l'isomère Δ	10
Figure (I. 7) : Structure générale des amides	12
Figure (I. 8) : Structure générale des benzamides	12
Figure (I. 9) : Structure générale du 2-aminobenzamide.....	15

Chapitre II

Synthèse, caractérisation et étude structurale d'un complexe de cuivre (II)

Figure (II. 1) : Polyèdre de coordination (CuNOCl_3).....	19
Figure (II. 2) : L'unité moléculaire du composé $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$	20
Figure (II. 3) : Environnement de l'atome de cuivre dans le dimère et distance de lien	20
Figure (II. 4) : Les éléments de symétrie du $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$	21
Figure (II. 5) : Projection de la structure sur le plan (a b).....	22
Figure (II. 6) : Liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$	23
Figure (II. 7) : Réseau de liaisons hydrogène N1-H1A...Cl2iparallèle au plan (a b)	24
Figure (II. 8) : Réseau des liaisons hydrogène de type N2-H...Cl parallèle au plan (b c)	25
Figure (II. 9) : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD du composé $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$	27

Liste des tableaux

Liste des Tableaux

Chapitre II

Synthèse, caractérisation et étude structurale d'un complexe de cuivre (II)

Tableau (II. 1) : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du Dichloridobis[(2aminobenzamideκ²N²,O)chloridocopper(II)].. 18

Tableau (II. 2) : Liaisons hydrogène dans le complexe $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$23

Introduction générale

Introduction générale

Les composés hybrides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et leurs applications spécifiques. La synthèse et la caractérisation de nouveaux solides de structures ouvertes hybrides organiques-inorganiques, a montré la diversité de tels matériaux en termes de structure, de topologie et de composition.

Dans ce domaine des matériaux hybrides, l'incorporation des entités organiques, sont utilisées de plus en plus en donnant des exemples ou la symétrie du ligand organique ainsi que la géométrie de l'environnement du métal peuvent être exploitées dans le but de concevoir de nouvelles architectures.

Par ailleurs, ces matériaux trouvent des applications diverses et intéressantes, en raison de leurs propriétés.

Les complexes organométalliques, à base de cuivre avec des ligands azotés, sont utilisés dans différents domaines de la chimie, à savoir, la catalyse [1, 2], l'extraction liquide-liquide [3, 4, 5] et en corrosion, où ils sont utilisés comme inhibiteurs [6, 7]. Toutefois, des progrès doivent encore être accomplis, par exemple pour améliorer la biodisponibilité des complexes.

Dans cette optique, le travail de ce mémoire a été orienté sur la recherche de nouveaux composés hybrides de cuivre avec des matrices organiques.

Une phase a été préparée et caractérisée par la technique de diffraction des rayons X.

Les résultats de ce travail sont présentés dans ce mémoire sous forme de deux chapitres :

Dans le chapitre I, nous avons donné quelques généralités sur le cuivre et les complexes.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et l'étude structurale par diffraction des RX. sur monocristal d'un complexe de cuivre (II) avec le ligand azoté (2-aminobenzamide). Il s'agit du *Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- κ^2N^2 , O) chlorido cuivre (II)]*.

L'étude des liaisons hydrogène, nous a permis de bien comprendre la cohésion des unités moléculaires dans le cristal. Cette dernière a été complétée par les études thermiques ATD et ATG.

Introduction générale

Références bibliographiques

- [1] Tumer, M., Akgun, E., Toroglu, S., Kayraldiz, A., Donbak, L. (2008). *CoordChem.* 61, 2935.
- [2] Aranha, P. E., Dos Santos, M. P., Romera, S., Dockal, E. R. (2007). *Polyhedron.* 26, 1373.
- [3] Abe, S., Sone, T., Fujii, K., Endo, M. (1993). *Analytica Chimica Acta.* 274, 141-146.
- [4] Cimerman, Z., Galie, N., Bosner, B., Endo, M. (1997). *Analytica Chimica Acta.* 27, 145-153.
- [5] Epstein, D. M., Choudhary, S., Churchill, M. R., Keil, K. M., Eliseev, A. V., Morrow, J. R. (2001). *Inorg Chem.* 40, 1591-1596.
- [6] Daoud, D., Douadi, T., Issaadi, S., Chafaa, S. (2014). *Corrosion Science.* 79, 50-58.
- [7] Hamani, H., Douadi, T., Al-Noaimi, M., Issaadi, S., Daoud, D., Chafaa, S. (2014). *Corrosion Science.* 88, 234-245.

CHAPITRE I

Revue bibliographique sur le cuivre (II) et sur les complexes

I. 1. Généralités sur le cuivre(II)

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif, figure (I. 1). Il fut le premier métal utilisé par l'homme. Ce métal a été trouvé dans plusieurs sites notamment à chypre, ce qui lui a donné son nom : Aes Cyprium (métal de l'île de chypre).



Figure (I. 1) : Métal de l'île de chypre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe (IB) de la classification périodique des éléments. Il est situé dans la colonne 11, la même colonne que l'argent et l'or. Ces trois métaux ont des propriétés chimiques et de coordinance similaires. Ils ne sont pas oxydés par les ions H^+ dans les conditions standard et ce caractère noble explique leur usage en joaillerie.

C'est un métal de couleur rougeâtre, il possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique. C'est un métal très pur et très résistant à la corrosion, mais aussi très malléable. Il possède une aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides.

Le cuivre possède un orbital S occupé par un seul électron et une seule couche d totalement remplie, ce qui lui permet la formation de liaison métallique. Les composés de cuivre présentent cinq états d'oxydation :

- ❖ Le cuivre(0) (le cuivre massif) : Est relativement inerte et est utilisé dans les tuyauteries. En présence d'oxygène et avec des oxydants puissants, le Cu(0) se dissout facilement.
- ❖ Le cuivre(1) souvent nommé cuivreux : La coordination de Cu(I) est liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique, exemples : Le chlorure de cuivre CuCl.

- ❖ Le cuivre(II) souvent nommé cuivrique : Est le plus utile en comparaison avec les autres composés, il adopte typiquement une géométrie de coordination plan carré, parfois octaédrique, exemple : l'acétate de cuivre ($\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$).
- ❖ Le Cu(III) : Les composés de cuivre(III) sont peu courants mais sont impliqués dans une grande variété de réaction en biochimie non organique et en catalyse homogène. Il peut avoir une géométrie octaédrique, exemple l'hexafluorocuprate de potassium (K_3CuF_6).
- ❖ Le Cu(IV) : Est sous forme des sels de l'hexafluorocuprate (IV), exemple le (CuF_6^{2-}).

De nos jours, le cuivre joue un rôle majeur dans diverses applications, il est rarement utilisé pur, sauf pour les conducteurs électroniques et dans le cas où l'on recherche une grande conductivité thermique.

Les alliages du cuivre par contre, sont très largement utilisés dans de nombreux domaines. Les plus célèbres sont certainement le laiton (Cu-Zn) et le bronze (Cu-Sn).

I. 2. Le cuivre, réactivité chimique et coordination

En solution, le cuivre forme majoritairement des ions cuivreux Cu(I) et cuivrique(II). Sous forme métallique, les électrons de cuivre se répartissent suivant la configuration électronique $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, figure (I.2). L'ion cuivreux Cu(II) est obtenu par la perte d'un second électron de la couche 3d. Les ions cuivriques en solution sont de couleur bleu, cela est dû à une transition électronique d-d qui se situe dans la région de visible.

Les propriétés d'oxydoréduction du cuivre sont fortement liées à la distribution de ses électrons sur ses orbitales électroniques. Le potentiel standard d'oxydoréduction du couple $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ est de 0.16V.

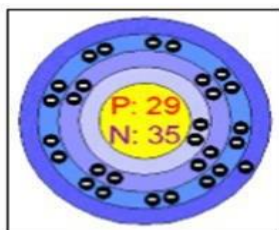


Figure (I. 2): Configuration électronique du cuivre

La différence de réactivité chimique entre les ions cuivriques et cuivreux s'explique par la théorie « Hard and Soft Acides and Bases » (HSAB). Ralph Pearson [1] a introduit la théorie (HSAB) dans le début des années soixante. Cette dernière est très largement utilisée en chimie pour expliquer la stabilité des composés et leurs réactivités.

Pearson a divisé les espèces métalliques ou acides de Lewis en trois catégories, dur (Hard), mou (Soft) et intermédiaire (Borderline). Il en est de même pour les bases.

Le terme dur est relatif aux acides ou ions métalliques qui sont petites (rayon ionique < 90 pm) avec un état d'oxydation élevé. Ils sont peu polarisables et ont une faible électronégativité de Pauling (0.7-1.6).

Le terme mou est relatif aux acides ou ions métalliques (comme Cu^+) qui sont gros (rayon ionique > 90 pm) avec un état d'oxydation bas (+1 ou +2). Ils sont très polarisables et ont une électronégativité de Pauling assez élevée (1.9-2.54).

Notant que, la catégorie des intermédiaires entre celles des acides durs et celles des acides mous.

En ce qui concerne les bases, celles qui sont dites dures sont celles qui ont une électronégativité de Pauling très élevée et sont les plus petites de non-métaux (rayon ionique ≈ 120 pm). Les bases dites molles ont une électronégativité modérée et sont les plus grandes des non-métaux (rayon atomique > 170).

Cette théorie a permis d'expliquer les différences de comportement lors des complexations entre ligands et cation en termes de donneur d'électrons et d'accepteurs d'électrons. Les cations métalliques appartenant à la même classe auront des similarités en termes de réactivité et de coordination. Selon Pearson, l'ion cuivrique est donc plus dur que l'ion cuivreux. Les deux cations auront donc des comportements différents. Le premier aura tendance à se lier avec des ligands N-donneurs de type histidine, amine... ou O-donneurs de type carboxylate ou alcool.

Le second, aura une affinité plus prononcées pour les ligands mous comme les thiols. Quant à leur coordination, les complexes de Cu^+ , Ag^+ Au^+ sont souvent linéaires. Cette tendance à la coordination linéaire est due à la similitude énergétique des orbitales externes ns, np et (n-1)d qui permet la formation d'hybride « Spd » colinéaires.

Cependant, ils peuvent aussi former des complexes tétraédriques et trigonaux. Les complexes plans carrés sont plus courants pour Cu^{2+} . Le cuivre(II) a tendance en solution, à avoir une coordination de 4 (plan carré), 5 (bipyramide à base triangulaire ou pyramide à base carré) ou 6 (octaédrique) où, le cuivre(II) est entouré par quatre voisins dans une géométrie plane. Le 5^{ème} ou 6^{ème} ligands est connecté selon un axe perpendiculaire.

Notons aussi que, le cuivre(II) est paramagnétique. Ce qui permet d'étudier la propriété de résonance paramagnétique électronique dans les complexes de cuivre(II).

I. 3. Les dérèglements dans le corps humain liés au cuivre

Le cuivre est un élément essentiel à l'organisme présent comme cofacteur dans un grand nombre de processus biologiques. Sa concentration est extrêmement régulée par l'organisme par différentes protéines. Si un problème survient au niveau de sa régulation, ou un dysfonctionnement au niveau de protéine à cuivre peut contribuer à l'apparition de nombreux symptômes et notamment des troubles neurologiques et donc de maladies neurologiques.

Du fait de son caractère oxydoréduction, le cuivre sous forme libre, intervient dans la formation d'espèce radicalaire et provoque des dommages neurologiques sévères. Il existe cependant d'autres types de maladies liées au dérèglement de l'homéostat du cuivre. Ces maladies sont génétiques. Elles sont dues à des mutations des gènes codant pour les protéines ATPase (adénosine triphosphate) : ATP7A et ATP7B.

Ces maladies sont respectivement, la maladie de Menkes et la maladie de Wilson. Malgré que le cuivre intervient dans un grand nombre de maladies, il reste toujours un élément essentiel à l'organisme par son activité redox, mais à forte concentration, il peut être toxique et sa toxicité peut être diminuée en utilisant des chélateurs de cuivre (complexes) [2].

II. Les complexes

II. 1. Définitions

Un complexe est une combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unies les uns aux autres. Substance formée par l'ensemble de deux ou plusieurs groupements chimiques liés entre eux. On utilise également souvent comme définition un peu plus restrictive le fait qu'un complexe soit l'association entre un acide et une base de Lewis.

Un complexe métallique est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés *ligands*. L'énergie d'association est en général de l'ordre de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de *complexation*. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

II. 2. Les types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes **bimétallique** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire) et **polymétallique** (polynucléaire).

Dans les exemples cités ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance diminue, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé Agrégat (cluster en anglais).

II. 2. 1. Formation des complexes de coordination

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les **ligands**. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence [3]. La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche 2S du ligand, avec des orbitales vides du métal.

1. Nombre de coordination (ou coordinence) et structure des complexes

Une vaste gamme de coordinence est possible (généralement de 2 à 9). Les valeurs les plus fréquentes sont 4 et 6.

Trois facteurs déterminent la coordinence d'un complexe :

- 1) - La taille de l'atome ou de l'ion central,
- 2) - Les interactions stériques entre les ligands,
- 3) - Les interactions électroniques [4].

Grande variété des géométries de coordination (richesse structurale)

2. Le lien

Dans un complexe, les liaisons ne sont pas nécessairement covalentes pour qu'il est souvent question en chimie organique.

Un lien covalent est une liaison où chaque atome retient un électron mais un lien de coordination est une liaison dite « dative » où une paire d'électron partagée provient d'un seul atome (Wolfsburg 2002). La théorie de champ cristallin permet d'organiser dans l'espace l'orientation des ligands. Pour cela, chaque ligand est considéré comme une charge ponctuelle.

Idéalement, les électrons s'organisent autour de l'atome pour avoir des énergies équivalentes. Or, ce n'est pas le cas. Certaines peuvent être appariées, d'autres seuls et des orbitales peuvent être vides. Comme l'interaction avec un ligand peut être liante, non-liante, antiliante, elle pourrait dépendre de l'organisation et l'orientation des orbitales. La façon dont le ligand approche le métal peut aussi avoir un impact sur le type d'interaction. La plupart du temps, les orbitales sont inégalement peuplées et le champ cristallin des métaux du bloc d adoptera une symétrie octaèdre déformée. Dans ce type de symétrie, certaines interactions sont plus répulsives et les longueurs des liaisons métal-ligand seront variables [3].

Dans un complexe idéal, les ligands sont tous à la même distance. La densité électronique autour du cuivre n'est pas homogène par la présence des électrons d, ce qui dégenère les niveaux énergétiques et donne lieu à la géométrie octaédrique déformée, où les ligands axiaux sont plus distants. Comme le cuivre est à champ faible, il préfère avoir des ligands moins fortement liés que de gager ses électrons. Dans un complexe d⁸ à champ fort comme pour le palladium, les électrons de cuivre préfèrent se paier, donnant des orbitales antiliantes.

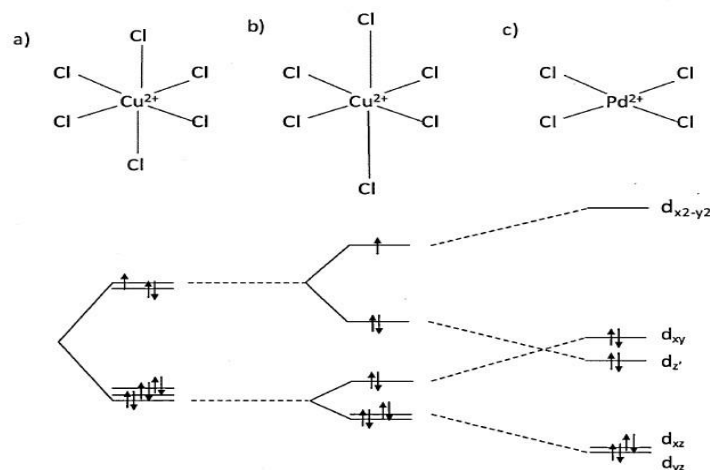


Figure (I. 3): L'effet Jahn-Teller sur l'organisation des ligands dans des complexes d'après (Wolfsburg 2002)

a. L'effet chélate

La chélation vient du grec « pince ». Si on distingue clairement différents atomes non contigus d'un même ligand formant une liaison avec le métal on parle de chélation. Un ligand chélatant agit comme une pince : si une extrémité se dicoordine, l'autre extrémité la maintient proche du métal. La dicoordination est alors favorisée. Le complexe formé avec le ligand polydentate se dissocie donc moins que son homologue. En général, on utilise l'effet chélate pour préformer les ligands dans une position idéale pour former des macrocycles, on parle alors d'effet template.

b. L'isomérisie

Les géométries octaédrique, plan carré, tétraédrique, pyramide base carré et bipyramide trigonale sont les plus courants pour les complexes. Pour certaines de ces géométries, il peut y avoir différents isomères.

- ✓ **Isomérisie cis-Trans :** On parle d'isomérisie cis lorsque les ligands de même type sont sur des sommets adjacents et de trans s'ils sont sur des sommets opposés.

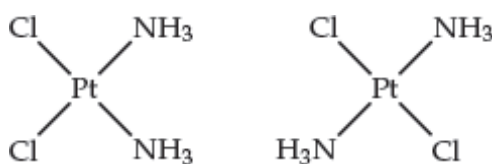


Figure (I. 4): Le cis-diammine dichloro platine(II) ou cis-platine(II), l'isomère Trans.

- ✓ **Isomère fac-mer** : En géométrie octaédrique, on parle d'isomère fac si les ligands sont sur une même fac de l'octaèdre et de mer s'ils sont sur le même méridien.

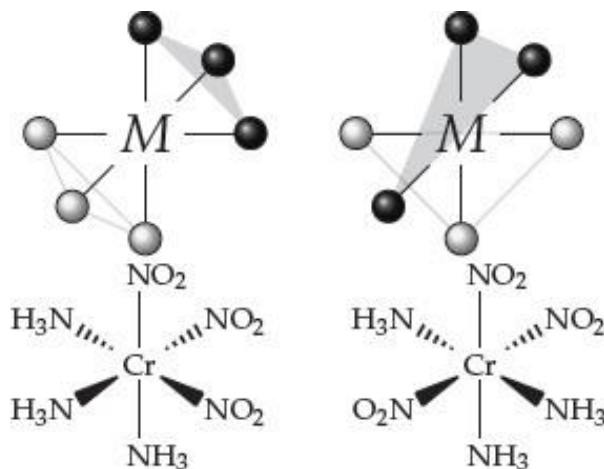


Figure (I. 5): la fac-trinitrotriammine chrome (III), l'isomère mer

- ✓ **Isomère Λ - Δ** : En géométrie octaédrique, il existe deux énantiomères pour l'isomère fac. Pour savoir s'il s'agit de l'énantiomère Λ ou Δ , il faut regarder selon l'axe passant par le milieu de la face formée par les ligands identiques. Si pour superposer les deux faces il faut tourner la face supérieur vers la droite alors le complexes est Delta Δ , sinon, il est Λ .

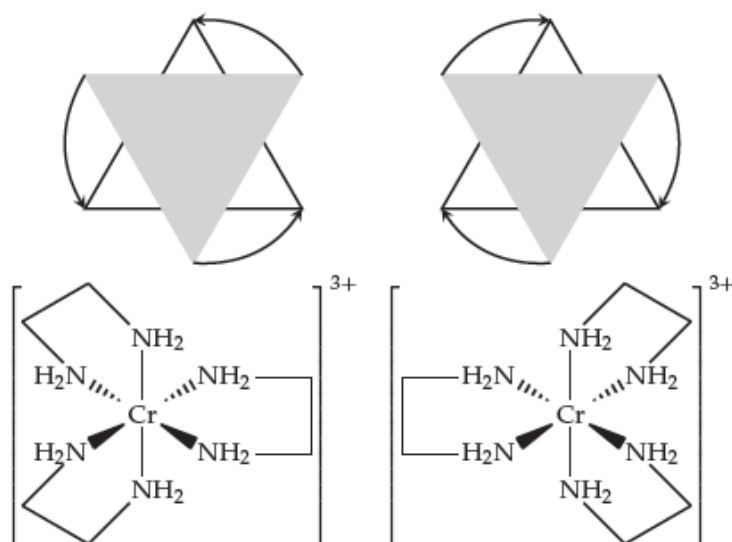


Figure (I. 6) : le Λ -tris (éthylène diamine) chrome(III), l'isomère Δ

3. Nomenclatures et formule

Pour écrire la formule on note dans l'ordre :

1. Le métal (et son degré d'oxydation si voulu).
2. Les ligands dans cet ordre :
 - ✚ Ligands anioniques
 - ✚ Ligands neutres
 - ✚ Ligands cationiques (rares)

Par ordre alphabétique dans chaque classe. Si le ligand est polyatomique, il est noté entre parenthèse.

3. Le tout est noté entre crochet avec la charge indiquée en exposant.
4. Le contre ion (facultatif) est noté
 - ✚ Avant si c'est un cation
 - ✚ Après si c'est un anion

Pour nommer un complexe :

1. On nomme les ligands par ordre alphabétique (indépendamment de la charge). La multiplicité du ligand est donnée par un préfixe : di, tri quadri, penta ou bis-, tris-, tétrakis, pentakis- s'il y a ambiguïté.

Exemple : bis-méthyl amine et pas biméthylamine, tétrakis-triphénylphosphine et pas quadri-triphénylphosphine.

2. On donne le nom de centre métallique avec le suffixe «-ate » si le complexe est chargé négativement.
3. On note le degré d'oxydation en chiffre romain et entre parenthèse sans espace avec le métal.

Sauf si nécessaire, aucun espace ou tiret.

Pour les complexes polymétalliques, certains ligands peuvent être liés à plusieurs métaux. On parle de ligand pontant. Il faut alors indiquer μ_n ou n est le nombre de métaux auquel est relié le ligand. Si n vaut deux, il n'est pas donné [3].

Formule	Nom
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	ion hexaammincobalt(III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	chlorure d'hexaammincobalt(III)
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$	chlorure de dichlorotétraammincobalt(III)
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	tétrachloroplatinate(II) de potassium
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	décacarbonyldimanganèse(0)
$[(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)_2(\mu\text{-OH})] \text{Cl}_5$	chlorure de μ -hydroxo-bis(pentaamminechrome(III))
$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	<i>trans</i> -chlorocarbonylbistriphénylphosphineiridium(I)
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	tris(chloro)(η^2 -éthylène)platinate(II) de potassium
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	di- η^5 -cyclopentadiénylfer(II)

III. Les composés azotés

Les molécules contenant un atome d'azote forment un groupe de composés de très grande importance en pharmacologie [1]. En effet, plusieurs molécules azotées ont des effets biologiques très puissants sur les êtres humains et les animaux. Exemple : les amides, figure (I. 7).

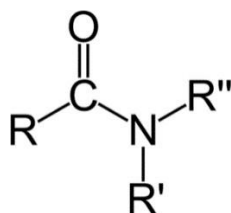


Figure (I. 7) : Structure générale des amides

Les amides qui font partie de la famille des composés azotés, sont un groupe de produits chimiques organiques avec la formule générale RCO-NH_2 dans lequel un atome de carbone est attaché à l'oxygène en liaison solide et également attaché à un groupe hydroxyle, où le groupe R à diverses structures linéaires et circulaires. Dans le cas de R est un benzène on parle de benzamide, figure (I. 8).

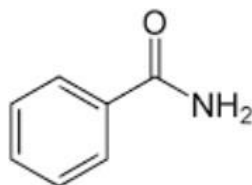


Figure (I. 8) : Structure générale des benzamides

Le **benzamide** est un solide blanc cristallin, ayant pour formule chimique $C_6H_5CONH_2$. C'est un dérivé de l'acide benzoïque. Il est légèrement soluble dans l'eau, il est très soluble dans la propanone ou l'éthanol. Ses dérivées sont divisées en sous-classes, selon le nombre de substituants sur le cycle benzénique. Certains ont des propriétés pharmacologiques, notamment en tant que neuroleptiques et antipsychotiques. L'amisulpride en est un exemple. Comme tous les antipsychotiques, les benzamides substitués sont indiqués dans le traitement des psychoses.

Ces dérivées se lient majoritairement aux récepteurs dopaminergiques D2 et D3 avec une certaine sélectivité pour les voies mésolimbiques, localisation préférentielle des récepteurs D3. Leur action est bipolaire, à faible dose le blocage des récepteurs présynaptiques serait majoritaire et, à forte dose, l'effet s'exercerait sur les récepteurs postsynaptiques. Comme tous les antipsychotiques, les dérivées du benzamide sont indiqués dans le traitement des psychoses, dont la schizophrénie tant avec prédominance des signes positifs que négatifs (à plus faible posologie).

Le 2-aminobenzamide est un dérivé du benzamide de formule $C_7H_8N_2O$, dont le groupe amino se trouve en position *orto*, figure (I. 9). Ce composé est un des composés bien connus comme agents anticancéreux (Nagaoka et coll., 2006). De plus, il a été signalé que certains dérivés du 2-aminobenzamide possèdent des activités biologiques, comme le virus anti-herpès à simple activité (Yang et coll., 2012).

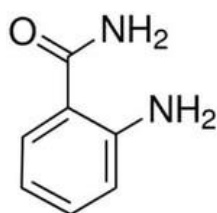


Figure (I. 9) : Structure générale du (2-aminobenzamide)

L'examen de la Cambridge Structural Databases n'a révélé aucun composé de coordination contenant l'ion cuivre (II) et le fragment (2-aminobenzamide).

Bien que le mode de coordination le plus typique du ligand de structure monomère semble être un mode rare, impliquant le (2-aminobenzamide) comme ligand.

Cependant, dans la partie pratique de ce travail, l'utilisation de ce ligand comme précurseur, nous a permis d'isoler un modèle binucléaire ayant une coordination de type (CuNOCl_3) et avec une structure moléculaire rigide qui maintient son intégrité structurale par un pontage via deux atomes de chlore et dont la détermination structurale présente un intérêt considérable pour étudier sa structure et sa capacité à former une architecture accessible via des interactions faibles.

Il s'agit du Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- $\kappa^2\text{N}^2, \text{O}$)chloridocuire(II)] dont la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale seront rapportées dans le chapitre suivant de la partie pratique de ce manuscrit.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tentés de donner une brève revue bibliographique sur l'atome de transition cuivre, qui se résume dans quelques généralités en énonçant ses réactivités chimiques ainsi que quelques types de ses coordinations. De même, nous avons donné quelques généralités sur les complexes, la formation des complexes de coordination et les géométries correspondantes. Egalement, nous avons donné quelques caractéristiques des composés azotés.

CHAPITRE II

*Synthèse, caractérisation et étude structurale d'un complexe
de cuivre (II)*

I. Introduction

Dans notre démarche de détermination de nouvelles structures portant sur les composés mixtes formés à partir d'une solution d'aniline et d'en déduire éventuellement de nouvelles propriétés, un nouveau composé hybride a été mis en évidence, lors de l'étude du système(2-aminobenzamide) / CuCl_2 . Sachant que la (2-aminobenzamide) est une base azotée appartenant à la famille des amines. Son nom chimique est la 2-Carbamoylaniline qui possède deux sites principaux accessibles à la protonation des atomes d'azote des deux fonctions amines, en milieu acide. L'objectif de notre travail est de complexer le ligand en se servant de la synthèse directe par auto-assemblage qui a été très concluante. Les cristaux de bonne cristallinité ont pu être obtenus. Il s'agit du Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- $\kappa^2\text{N}^2$, O) chloridocuire (II)], dont l'étude structurale est rapportée dans le présent chapitre.

II. Synthèse

Le complexe de formule $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$ a été préparé à partir d'un mélange équimolaire du ligand (2-aminobenzamide) et du chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau distillée. La solution est ajustée par quelques gouttes d'acide hydrochlorique, selon le schéma réactionnel présenté ci-dessous. Le tout est maintenu sous agitation modérée à une température de 70°C pendant 2 heures, ensuite laissé au repos à température ambiante pour une évaporation lente. Quelques jours après, des cristaux de couleur verte et de forme cubique ont été obtenus avec un rendement de 58%. Ces derniers, sont filtrés et lavés avec l'eau puis séchés à l'air en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X.

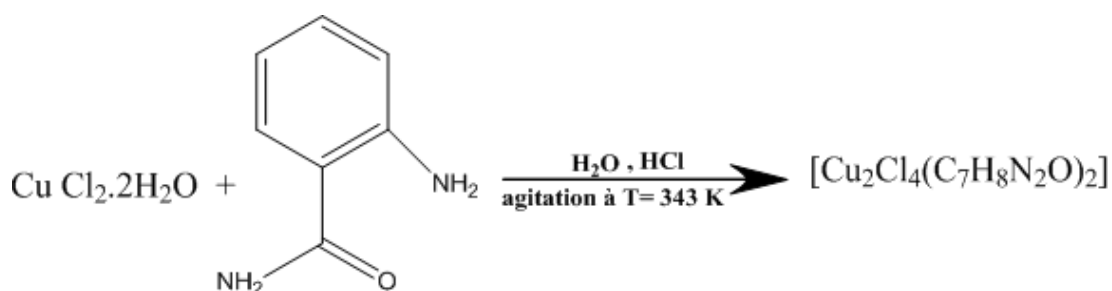


Schéma réactionnel du complexe $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$

III. Etude cristallographique

III.1. Enregistrement des intensités

En vue d'une analyse complète menée à l'aide du diffractomètre automatique Xcalibur Oxford ($\lambda_{K\alpha Mo}=0,71073\text{\AA}$), un cristal de couleur marron et de dimensions $(0,15 \times 0,15 \times 0,15)$ mm³ a été sélectionné. La maille monoclinique du groupe d'espace P21/c de paramètres approximatifs $a = 8,1888(5)\text{\AA}$, $b = 13,8545(6)\text{\AA}$, $c = 8,1592(4)\text{\AA}$, $\beta = 98,771(5)^\circ$ et de volume de $914,85(8)\text{\AA}^3$, apparait rapidement comme étant la solution à retenir. Les intensités récoltées à la température 180 K ont été intégrées à l'aide du logiciel APEX II. Notant qu'une correction d'absorption a été réalisée en raison de la valeur du coefficient d'absorption μ de $2,93\text{ mm}^{-1}$. Le fichier des réflexions ainsi créé contient un total de 5578 réflexions.

III. 2. Résolution affinement de la structure

Sur les 5578 réflexions enregistrées, uniquement 1897 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues pour la résolution structurale. L'ensemble des phases donnant la meilleure probabilité de bonne solution a permis d'identifier tous les atomes non hydrogène de l'unité asymétrique. Cependant, tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par calcul géométrique sur des positions générales. L'affinement final portant sur toutes les coordonnées atomiques et leurs facteurs d'agitation thermiques anisotropes pour les atomes non hydrogène et isotropes pour les atomes d'hydrogène a stabilisé les facteurs de fiabilité pondéré et non pondéré à 2.32 % et 5.8 %, respectivement avec une estimée de la variance de 1.04. Enfin, une série de Fourier finale révèle les plus hauts pics $\Delta\rho_{\min}$ et $\Delta\rho_{\max}$ de $-0,41\text{\AA}^{-3}$ et $0,41\text{\AA}^{-3}$, respectivement.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau (II. 1). Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont donnés dans l'annexe. Notant enfin que, la structure cristalline de ce composé a été résolue par en utilisant la chaîne de programmes WinGX [1]. La solution proposée par le programme SIR2002 [2]. L'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL97 [3] et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 et Diamand [4].

Tableau (II. 1) : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- κ^2 N₂, O) chloridocopper (II)]

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule	[Cu ₂ Cl ₄ (C ₇ H ₈ N ₂ O) ₂]
Masse moléculaire (g/mol)	541,21
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	P21/c (14)
Paramètres de maille (Å), (°)	a = a = 8,1888 (5) , b = 13,8545 (6), c = 8,1592 (4) et 98,771 (5)
Volume (Å ³)	914,85 (8)
Z	2
d _c	1.77
F(000)	540
<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Diffractomètre Oxford Xcalibur Sapphire2 CCD'
Réflexions mesurées	5578
Réflexions indépendantes	2058
Réflexions I > 2σ(I)	1897
Radiation utilisée (Å)	Mo, Kα =0.71073
Θ _{min} - Θ _{max} (°)	28.3, 2.9
h, k, l	hmin, max -9 10 kmin, max -17 18 lmin, max -10 10
Température (K)	180
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	2,93
<i>Résultats d'affinement</i>	
R ₁ , wR ₂ (%)	2.2, 5.8
S (GooF)	1.04
Δρ _{min} , Δρ _{max} [e/Å ³]	-0.41, 0.41

III. 3. Description de la structure

Le modèle cohérent à l'unité asymétrique obtenu par les méthodes directes et les cartes de Fourier différence correspond à la moitié du complexe.

Cette dernière, est constituée par un atome central Cu1 chélaté par un ligand(2-aminobenzamide) via les atomes d'oxygène (O1) et l'atome d'azote (N1). La sphère de coordination est complétée par les trois atomes de chlore Cl1, Cl1a et Cl2, formant ainsi un polyèdre de coordination du type CuNOCl₃.

Ce polyèdre de coordination est une pyramide trigonale avec Cl1 apicallié à une base pseudoplanaire Cu1-O1-Cl2-Cl1a-N1 ou trigonal bipyramidale avec N1 et Cl1a en positions apicales [5, 6], figure (II. 1).

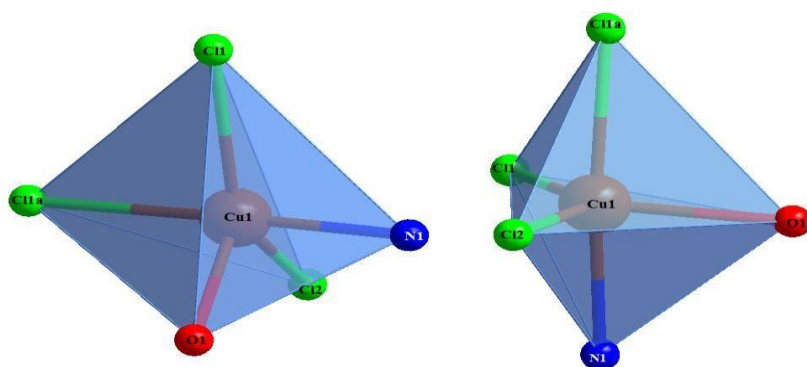


Figure (II.1): Polyèdre de coordination (CuNOCl₃)

En appliquant le centre de symétrie, l'unité asymétrique permet de générer un complexe bimétallique centrosymétrique électriquement neutre, dont la formule générale est : [Cu₂Cl₄(C₇H₈N₂O)₂]. Il s'agit du Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- κ 2N₂, O) chloridocopper (II)], dont la représentation de l'unité moléculaire est donnée à la figure (II. 2).

Ce complexe bimétallique est un dimère formé par deux atomes centraux (Cu^{II}) séparés par une distance de 3,430(1) Å et chélaté par deux ligands (2-aminobenzamide). La sphère de coordination est complétée par quatre atomes de chlore dans un environnement Trans-coordonné, figure (II. 2).

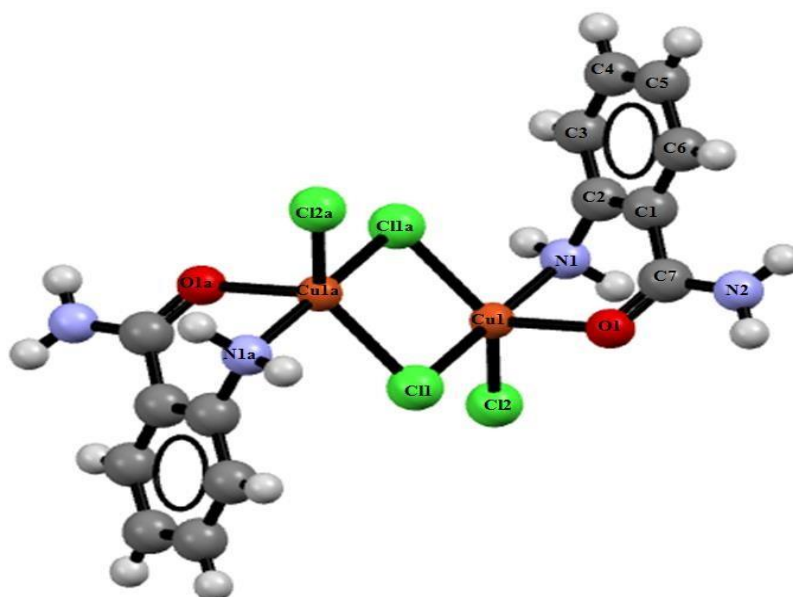


Figure (II. 2): L'unité moléculaire du composé $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$

Les deux ligands chlorido qui jouent le rôle de ponts, relient les deux atomes de cuivre en assurant la cohésion du dimère. Les distances Cu- Cl1 et Cu- Cl1a sont de 2,3983 (5) Å et 2,2990 (6) Å respectivement, avec un angle de pontage Cu-Cl1-C1a de 93,77 (2). Les deux liaisons Cu-N1 et Cu-O1 sont respectivement : 1,9923 (15) Å et 2,0988 (13) Å. Enfin, le cinquième site de coordination est occupé par un ligand chlorido avec une distance de 2,3043 (6) Å (Lah et al. 2006)[7], figure (II.3).

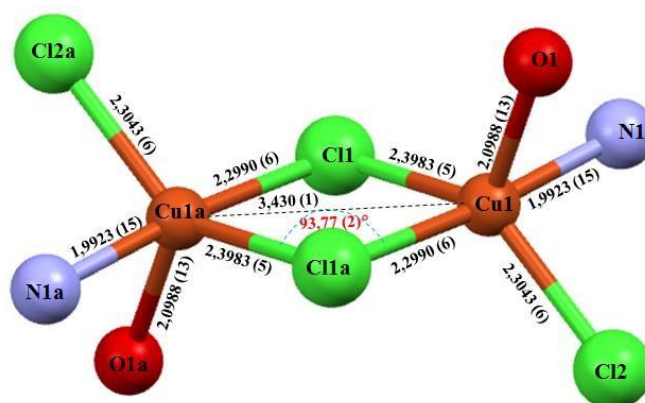


Figure (II. 3): Environnement de l'atome de cuivre dans le dimère et distances de lien

Nous remarquons que, toutes les longueurs de liaisons et les angles corrént bien avec les valeurs rencontrées dans la littérature, pour ce type de complexes (Allen, 2002) [8].

Dans le réseau cristallin, l'organisation géométrique de la structure peut être décrites par l'assemblage distinct des unités moléculaires qui se déduisent approximativement l'une de l'autre par les deux opérations de symétrie relatives aux éléments du groupe d'espace $P2_1/c$.

Dans l'édifice cristallin, les dimères se trouvent sur deux centres d'inversion « i » du groupe d'espace $P2_1/c$. Sachant que ce dernier, admet un centre d'inversion « i » au sommets, au milieu des arêtes, au centre des faces et au centre de la maille.

Rappelons qu'en plus de ces centres d'inversion, le groupe d'espace $P2_1/c$ admet d'autres éléments de symétrie et qui sont un axe hélicoïdale 2_1 suivant b à $(0,0,1/4)$, $(0,0,3/4)$, $(1/2,0,1/4)$, $(1/2,0,3/4)$, un plan de glissement de type C parallèle au plan (010) qui coupe l'axe b à $1/4$, $3/4$. Tous mentionnés sur la vue en perspective d'une tranche du réseau cristallin, figure (II. 4).

Notant enfin que, les axes en vert sont les axes hélicoïdaux de type 2_1 , les plans en mauve sont des plans de glissements de type C et les points jaunes sont des centres d'inversion. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté.

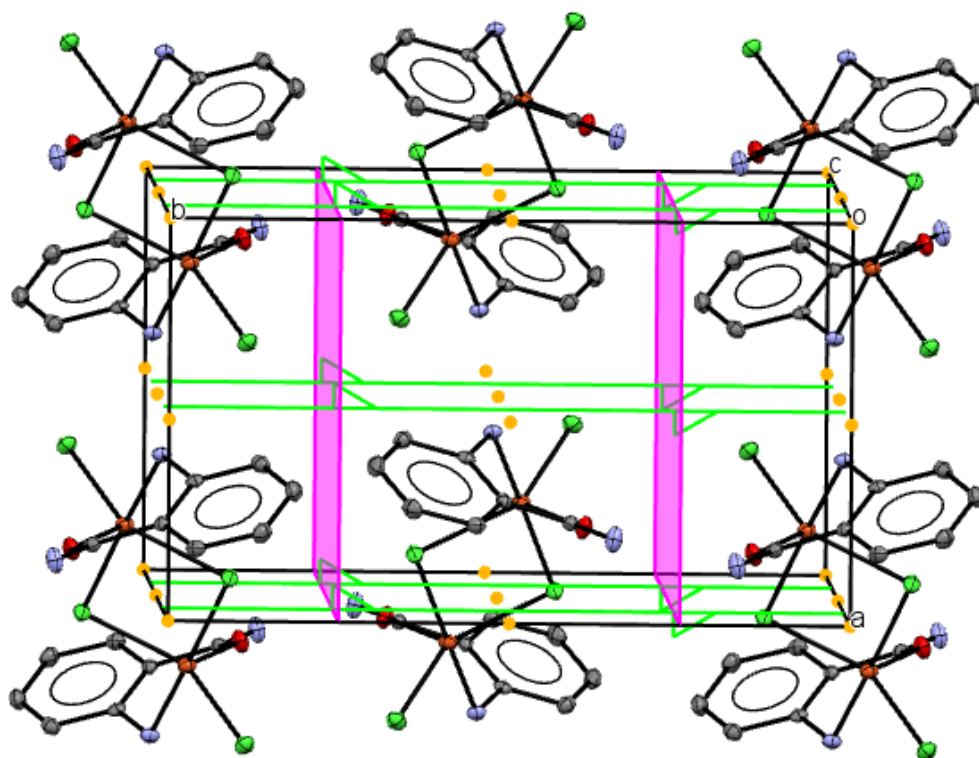


Figure (II. 4): Les éléments de symétrie du $[Cu_2Cl_4(C_7H_8N_2O)_2]$

Dans le réseau cristallin, les polyèdres de coordination (CuNOCl_3) sont connectés entre eux par les arêtes via les atomes de chlore (C11, C11a). Ces derniers, s'enchaînent à 0 et $\frac{1}{2}$ le long de l'axe b, formant ainsi des couches parallèles au plan (001), figure (II. 5).

De même, les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté.

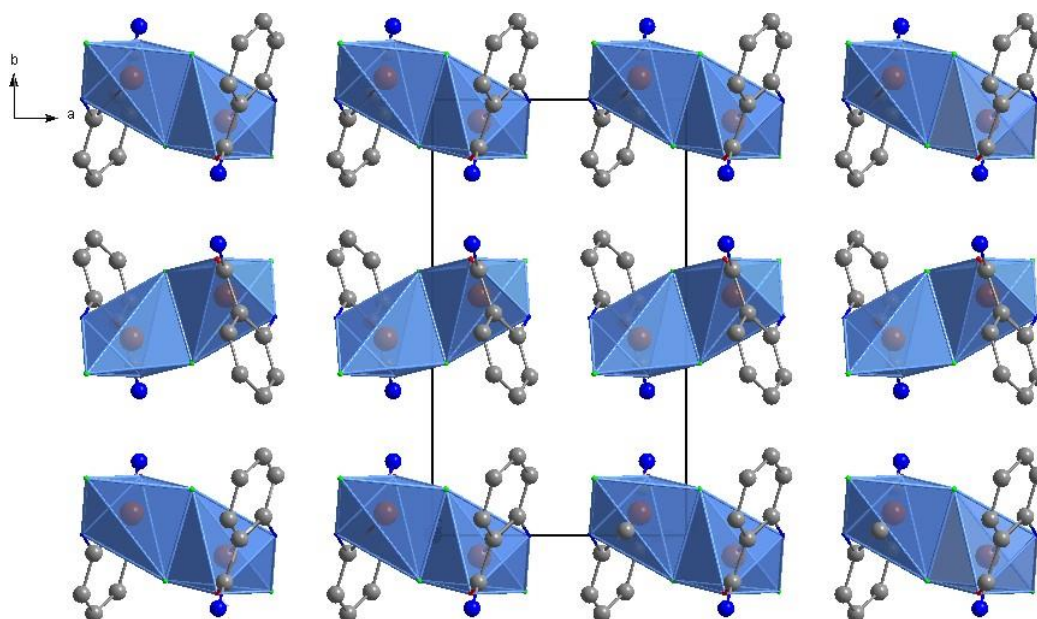


Figure (II. 5): Projection de la structure sur le plan (a b)

III. 4. Etude des liaisons hydrogène

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- $\kappa^2\text{N}^2$, O) chloridocopper (II)] a mis en évidence la présence de trois liaisons hydrogène faibles de type N-H...Cl : N1-H1A...Cl2i, N2-H2...Cl1ii et N2-H1...Cl2iii, les atomes d'hydrogène servent de ponts assurant la cohésion entre les unités moléculaires dans le réseau cristallin, figure (II. 6) ci-dessous.

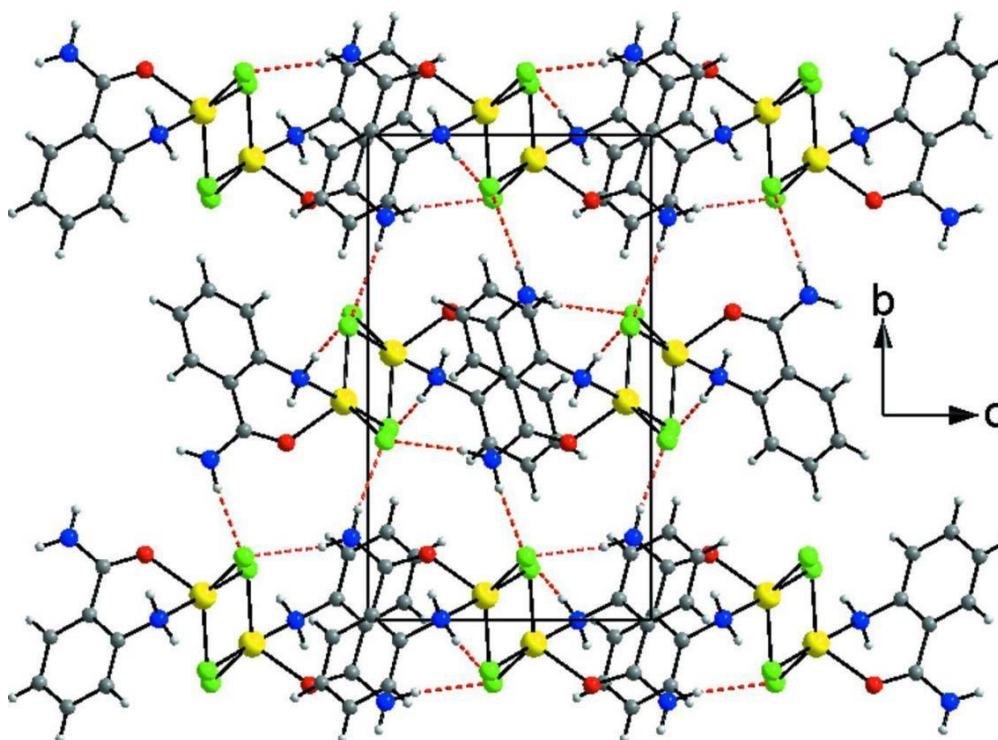


Figure (II. 6): Liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$

L'ensemble des liaisons hydrogène générés par PLATON [9] sont reportées dans le tableau (II. 2).

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N1-H1A...Cl2i	0,9200	2,4100	3,3113(16)	166
N2-H2...Cl1ii	0,8800	2,7800	3,6439(16)	169
N2-H1...Cl2iii	0,8800	2,5400	3,3493(17)	153

Tableau (II. 2): Liaisons hydrogène dans le complexe $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$

Nous remarquons que, le type de liaison notée N1-H1A...Cl2i forme un cycle de deux liaisons identiques, suite à l'existence d'un centre d'inversion à $b = 0$ et $\frac{1}{2}$. Ce qui fait apparaître un motif de type $R^2_2(8)$ qui contient un total de 8 atomes, dont deux sont donneurs et deux accepteurs, assurant ainsi la jonction entre les dimères suivant les directions cristallographiques a et c , figure (II. 7).

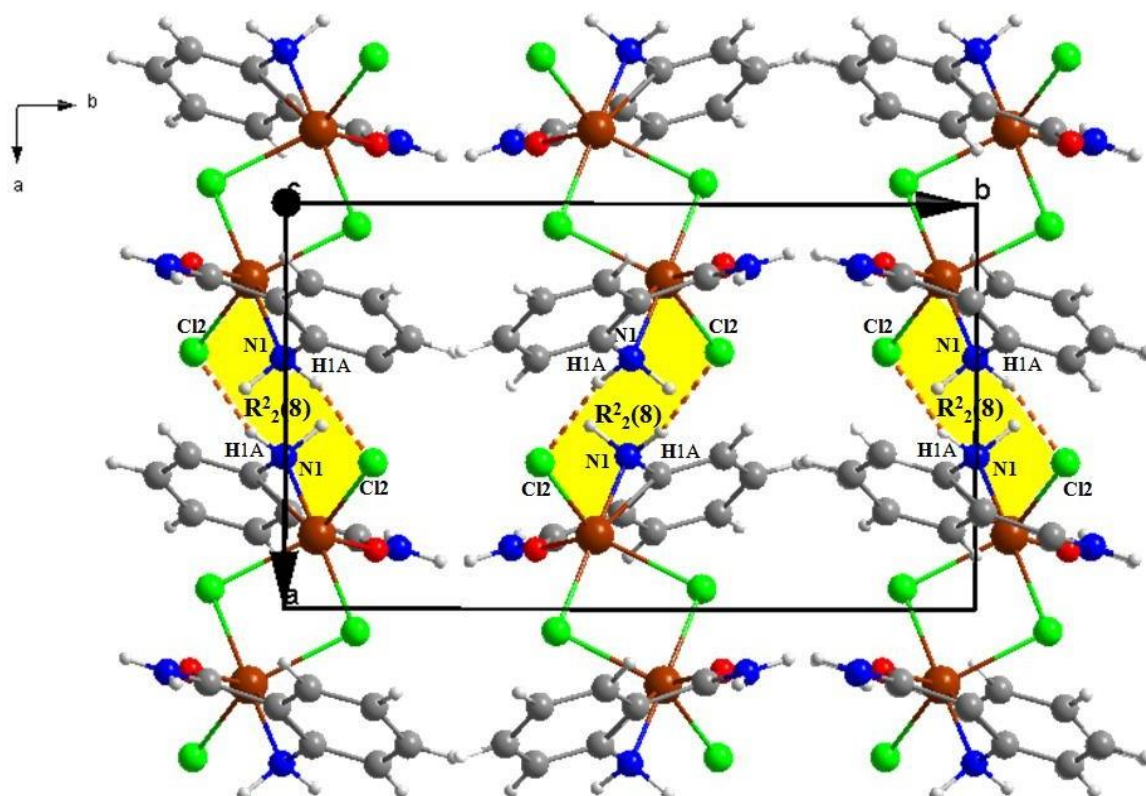


Figure (II. 7): Réseau de liaisons hydrogène de type N1-H1A...Cl2i parallèle au plan (a b)

Cependant, les liaisons hydrogène de type N2-H2...Cl1ii et N2-H1...Cl2iii assurent d'une part la cohésion entre les dimères appartenant à deux couches différentes formant des cycles $R^3_3(12)$ qui se déploient le long de la rangée [001] à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de b.

D'autre part, le deuxième type de liaison N2-H1...Cl2iii renforce la jonction entre les dimères dans la même couche formant des cycles notés $R^2_2(16)$ formé par deux liaisons identiques générées par un centre d'inversion i, figure (II. 8). De même, les atomes de carbone du cycle aromatique ont été omis par souci de simplification.

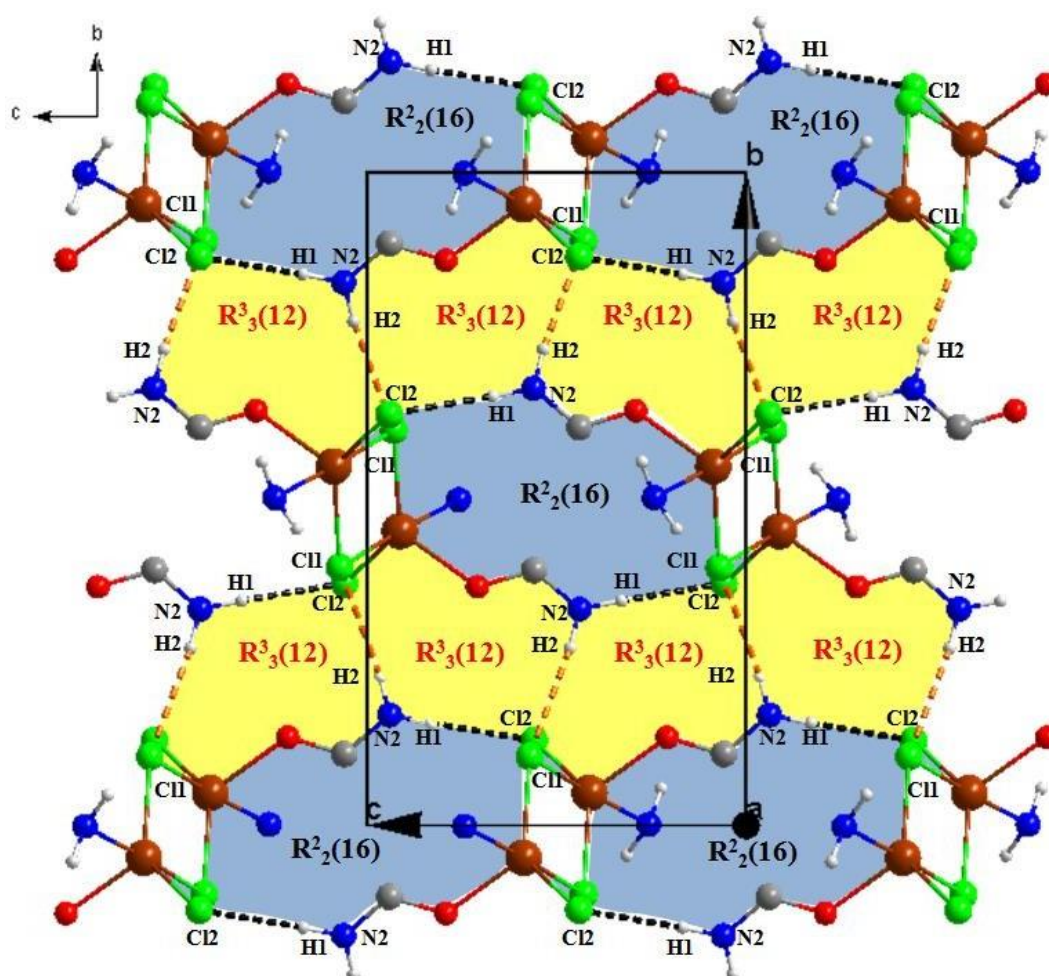


Figure (II. 8) : Réseau des liaisons hydrogène de type N2-H...Cl parallèle au plan (b c)

III. 5. Décomposition thermique du $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2]$

La décomposition thermique du composé Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- $\kappa^2\text{N}_2$, O) chloridocopper (II)] a été effectué sur une thermobalance de type « Labsys de SETARAM » sous azote (N_2) avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un domaine de température allant de 0°C à 630°C , figure (II. 9).

D'après la figure (II. 9) qui représente les deux courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentiel (ATD), respectivement.

On remarque que la décomposition se fait pratiquement en trois étapes, la première entre 100°C et 300°C , la deuxième entre 300°C et 500°C et la troisième entre 500°C et 616°C . Le produit est stable jusqu'à une température de 100°C .

Dans la première étape, nous avons une perte de masse de 24.14% qui en accord avec la valeur théorique de 24.26%, qui correspond au départ du CuCl_2 avec un pic endothermique à 168°C .

Dans la deuxième partie de la courbe (300°C et 500°C), nous avons une perte de masse de 12.7% qui en accord avec la valeur théorique de 12.81%, qui traduisant le départ du Cl_2 avec un pic exothermique à 369°C .

Ensuite une troisième perte de masse de 49.6% qui en accord avec la valeur théorique 49.13%, qui correspond au départ du $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2$ à un effet exothermique à 535°C .

La décomposition du produit s'achève vers $T=620^\circ\text{C}$, ce qui conduit à la formation de cuivre métallique.

Notant enfin que, ce même type de décomposition a été observé dans la bibliographie avec le bis(μ_2 chloro) - (dichloro) – bis(N,N,N',N'-tétraisopropylpyridine-2,6-dicarboxamide) – di - cuivre acetonitrile [5].

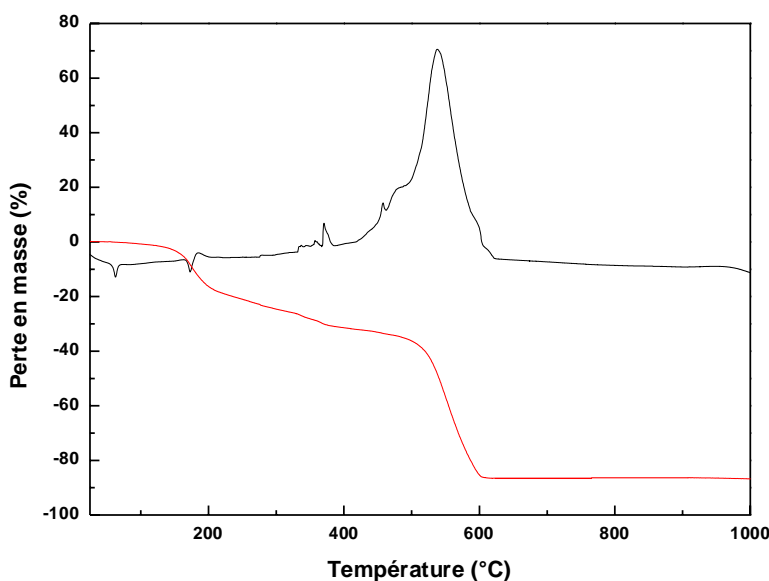


Figure (II. 9): Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du composé [Cu₂Cl₄(C₇H₈N₂O)₂] sous N₂ avec une vitesse de chauffage de 10°C.min

Conclusion :

La détermination de la structure du composé hybride Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- κ 2N₂, O) chloridocopper (II)], nous a permis de mettre en évidence un complexe du ligand (2-aminobenzamide) avec le métal de transition Cu(II) sous forme de dimère.

L'étude structurale par diffraction des rayons X a montré que ce complexe cristallise dans le groupe d'espace P21/c du système cristallin monoclinique. Cette structure nous a servie de base à l'interprétation d'un certain nombre de propriétés géométriques caractéristiques de sa structure.

La caractéristique essentielle du complexe est l'environnement octaédrique *Trans*-coordonné de l'unité moléculaire. Où, l'ion métallique est chélaté par deux ligands(2-aminobenzamide) et coordonné par trois atomes de chlore dans une coordination de type (CuNOC13).

Également, cette étude a mis en évidence les différentes interactions dans l'ensemble de la structure où, les atomes d'hydrogène servent de ponts assurant la cohésion cristalline de type N-H...Cl.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Au terme de ce travail, consacré à la synthèse et à l'étude structurale d'une structure monomérique à base de cuivre, nous pouvons rappeler les principaux résultats de cette étude, qui est en fait une étude radio-cristallographique. Cette dernière, nous a permis :

- ✓ D'obtenir les longueurs de liaisons intramoléculaires et les angles de valence, avec une grande précision.
- ✓ D'adopter des précisions sur le type de coordination et plus particulièrement sur le développement de la structure.
- ✓ Comme, il nous a été utile d'étudier les contacts moléculaires dans le réseau cristallin, afin d'évaluer leurs incidences sur la maintenance de ce dernier.

Bien que restant préliminaire et incomplète, cette étude nous a conduit à un certain nombre de résultats non négligeables, certains sont intéressants sur le plan chimique. Ces derniers, ouvrent des perspectives de développement du sujet pour la période à venir.

Ainsi, ce résultat laisse présager des applications prometteuses. Par ailleurs, les propriétés pourront servir de base à d'autres études fondamentales, d'où le travail doit être poursuivi.

Notons enfin, que ce travail nous a permis de nous transmettre une expérience avec la synthèse des composés à base de métaux de transition, l'étude par diffraction des rayons X, la résolution structurale en utilisant la chaîne de programmes WingX.

Annexe

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotopiques et anisotropes équivalents

	X	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.7602 (2)	0.00936 (12)	0.0117 (2)	0.0107 (3)
C2	0.6659 (2)	-0.04225 (13)	0.1118 (2)	0.0111 (4)
C3	0.6181 (2)	-0.13687 (13)	0.0712 (2)	0.0147 (4)
H3	0.5525	-0.1714	0.1379	0.018*
C4	0.6664 (2)	-0.18053 (13)	-0.0664 (2)	0.0181 (4)
H4	0.6354	-0.2455	-0.0923	0.022*
C5	0.7592 (3)	-0.13069 (13)	-0.1664 (2)	0.0171 (4)
H5	0.7918	-0.1610	-0.2608	0.021*
C6	0.8042 (2)	-0.03560 (13)	-0.1275 (2)	0.0140 (4)
H6	0.8662	-0.0008	-0.1973	0.017*
C7	0.8199 (2)	0.10928 (13)	0.0595 (2)	0.0122 (4)
N1	0.62061 (19)	0.00154 (11)	0.25751 (18)	0.0126 (3)
H1A	0.5603	-0.0463	0.3158	0.015*
H1B	0.5448	0.0562	0.2242	0.015*
N2	0.8446 (2)	0.16900 (12)	-0.0607 (2)	0.0180 (4)
H1N	0.815 (3)	0.1564 (15)	-0.1694 (13)	0.022*
H2N	0.877 (3)	0.2287 (9)	-0.035 (2)	0.022*
O1	0.84976 (17)	0.13480 (9)	0.20843 (16)	0.0155 (3)
Cu1	0.81509 (3)	0.04957 (2)	0.41300 (3)	0.01264 (8)
Cl1	0.94730 (6)	-0.10534 (3)	0.42865 (6)	0.01615 (11)
Cl2	0.63675 (6)	0.12970 (3)	0.55878 (6)	0.01621 (11)

Facteurs d'agitation thermique anisotropes équivalents

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0101 (8)	0.0100 (8)	0.0114 (8)	0.0013 (7)	-0.0006 (7)	0.0004 (7)
C2	0.0083 (8)	0.0148 (8)	0.0094 (8)	0.0022 (7)	-0.0012 (7)	0.0006 (7)
C3	0.0141 (9)	0.0149 (8)	0.0146 (9)	-0.0020 (7)	0.0009 (7)	0.0026 (7)
C4	0.0193 (10)	0.0124 (8)	0.0217 (10)	-0.0016 (7)	0.0004 (8)	-0.0032 (7)
C5	0.0177 (10)	0.0177 (9)	0.0162 (9)	0.0017 (8)	0.0031 (8)	-0.0049 (7)
C6	0.0118 (9)	0.0169 (9)	0.0135 (9)	0.0007 (7)	0.0022 (7)	0.0027 (7)
C7	0.0104 (9)	0.0128 (8)	0.0135 (9)	0.0017 (7)	0.0018 (7)	0.0014 (7)
N1	0.0119 (7)	0.0150 (7)	0.0116 (7)	-0.0003 (6)	0.0036 (6)	0.0000 (6)
N2	0.0279 (10)	0.0118 (7)	0.0140 (8)	-0.0035 (7)	0.0023 (7)	0.0005 (6)
O1	0.0214 (7)	0.0128 (6)	0.0121 (6)	-0.0037 (5)	0.0016 (5)	-0.0003 (5)

Cu1	0.01047 (13)	0.01516 (13)	0.01190 (13)	0.00026 (8)	0.00049 (9)	-0.00267 (8)
Cl1	0.0141 (2)	0.0126 (2)	0.0199 (2)	0.00062 (17)	-0.00363 (17)	-0.00231 (17)
Cl2	0.0160 (2)	0.0175 (2)	0.0162 (2)	0.00127 (17)	0.00590 (17)	-0.00264 (17)

Distances et angles de lien

C1—C6	1.390 (3)	C7—O1	1.254 (2)
C1—C2	1.403 (2)	C7—N2	1.322 (2)
C1—C7	1.500 (2)	N1—Cu1	1.9931 (15)
C2—C3	1.393 (2)	O1—Cu1	2.0989 (13)
C2—N1	1.433 (2)	Cu1—Cl1 ⁱ	2.2990 (5)
C3—C4	1.385 (3)	Cu1—Cl2	2.3043 (5)
C4—C5	1.382 (3)	Cu1—Cl1	2.3984 (5)
C5—C6	1.392 (3)	Cl1—Cu1 ⁱ	2.2990 (5)
C6—C1—C2	118.79 (16)	C2—N1—Cu1	112.74 (11)
C6—C1—C7	120.74 (16)	C7—O1—Cu1	125.62 (11)
C2—C1—C7	120.38 (16)	N1—Cu1—O1	82.73 (6)
C3—C2—C1	120.05 (17)	N1—Cu1—Cl1 ⁱ	174.60 (5)
C3—C2—N1	119.78 (17)	O1—Cu1—Cl1 ⁱ	93.00 (4)
C1—C2—N1	120.17 (15)	N1—Cu1—Cl2	88.95 (5)
C4—C3—C2	119.93 (18)	O1—Cu1—Cl2	108.22 (4)
C5—C4—C3	120.75 (17)	Cl1 ⁱ —Cu1—Cl2	95.549 (18)
C4—C5—C6	119.25 (18)	N1—Cu1—Cl1	92.61 (5)
C1—C6—C5	121.21 (18)	O1—Cu1—Cl1	115.54 (4)
O1—C7—N2	120.88 (17)	Cl1 ⁱ —Cu1—Cl1	86.232 (17)
O1—C7—C1	121.33 (16)	Cl2—Cu1—Cl1	136.062 (19)
N2—C7—C1	117.76 (16)	Cu1 ⁱ —Cl1—Cu1	93.767 (17)

Code symétrique : (i) $-x+2, -y, -z+1$.

Résumé

Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de fin d'études de Master dans le but d'obtention du titre de Diplôme de Master en chimie des matériaux au sein de l'Université 20 Aout 1955 de Skikda.

Ce travail, organisé en deux parties et une conclusion générale a pour objet, la recherche d'une structure monomérique à base d'un ligand azoté et de cuivre.

- Dans un premier chapitre, nous avons donné une brève revue bibliographique sur le cuivre et sur les complexes
- Le deuxième chapitre, porte sur la synthèse et l'étude radio-cristallographique du matériau hybride : Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- κ^2 N₂, O) chloridocopper(II)].

En résumé, il semble permis de dire, que le concept de la chimie étant fort dans le domaine des substances cristallines monomériques. Il s'ensuit que les propriétés de la plupart de ces composés, dépendent fortement aux conditions de synthèse de la structure chimique et de la réactivité des molécules. Car, une bonne connaissance de ces paramètres, est la première condition indispensable pour contrôler les propriétés du produit final.

Mots Clés : Ligand azoté, complexe, radiocristallographie, matériau hybride, monomère.

Abstract

Abstract

This thesis is part of the end of Master's studies with aim of obtaining the title of Master's degree in materials chemistry within the University August 20,1955 of Skikda.

This work, organized in two part and a general conclusion, aims to find a monomeric structure based on a nitrogenous ligand and copper.

In a first chapter, we gave a brief bibliographical review on copper and on the complexes.

The second chapter relates to the synthesis and the radio-crystallographic study of the hybrid material: Di- μ -chlorido-bis [(2-aminobenzamide- κ^2 N², O) chlorido cuivre (II)].

In summary, it seems permissible to say that the concept of chemistry is strong in the field of monomeric crystalline substances. It follow that the properties of most of these compounds strongly depend on the conditions of synthesis of the chemical structure and the reactivity of the molecules. Because, a good knowledge of these parameters, is the first essential condition to control the properties of the product.

Keywords: Nitrogen ligand, complex X-ray crystallography, hybrid material.

المخلص

الملخص

هذه الأطروحة هي جزء من نهائية دراسات الماجستير بهدف الحصول على لؤب ماستر في كيمياء المواد داخل جامعة 20 اوت 1955 في سكيكدة. يهدف هذا العمل الى إيجاد هيكل أحادي يعتمد على الترابط النيوتروجيني والنفاس.

في الفصل الأول قدمنا مراجعة ببليوغرافية مختصرة عن النفاس والمركبات. الفصل

الثاني يتعلق بالتركيب والدراسة البلورية الشعاعية للمادة المهجنة

$\text{Di-}\mu\text{-chlorido-bis [(2-aminobenzamide- } \kappa^2\text{N}^2, \text{O) chlorido cuivre (II)]}$.

باختصار، يبدو انه من الجائز القول ان مفهوم الكيمياء قوي في مجال المواد البلورية الأحادية يرتب على ذلك ان خصائص معظم هذه المركبات تعتمد بشدة على ظروف تخليق التركيب الكيمياء وتفاعل الجزيئات. ان المعرفة الجيدة بهذه المعلومات هي الشرط الأساسي الأول للتحكم في خصائص المنتج النهائي.

الكلمات المفتاحية: النيوتروجين، مركب، علم البلورات بالأشعة السينية، مادة هجينة.