

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 20 Août 1955- Skikda

Faculté de technologie

Département de Génie Mécanique

Réf : D 012120025 D



جامعة 20 أوت 1955-سكيكدة

كلية التكنولوجيا

قسم الهندسة الميكانيكية

المرجع : D 012120025 D

Thèse présentée en vue de l'obtention

Du diplôme de

Doctorat en Mécanique des Matériaux et des Surfaces

Intitulée :

**Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux hybrides
à base de métaux de transition**

Présentée par :

Nacira MOHAMEDI

Soutenue publiquement le2020

Devant le jury composé de:

Président	Abderrezak Metatla	Professeur	Université du 20 Août 1955-Skikda
Directrice de thèse	Sihem Boufas	Professeur	Université du 20 Août 1955-Skikda
Co-directeur de thèse	Messaoud Legouera	Professeur	Université du 20 Août 1955-Skikda
Examinatrice	Amel Djedouani	Professeur	Ecole Normale Supérieure de Constantine
Examinatrice	Nardjes Mouas	Maître de Conférences (A)	Université de Constantine 1
Examineur	Salah Amroune	Maître de Conférences (A)	Université de M'sila
Examineur	Ahmed Belaadi	Maître de Conférences (A)	Université du 20 Août 1955-Skikda
Invité	Hamza Allal	Maître de Conférences (B)	Université du 20 Août 1955-Skikda

Remerciement

Ce travail a été effectué au laboratoire de Génie mécanique et Matériaux au niveau de l'Université de Skikda dirigé par M^f **Messaoud LEGOUERA** Professeur au département de mécanique.

En premier lieu, *je* tiens à remercier tout particulièrement ma directrice de thèse Madame **Sihem BOUFAS**, Professeure à l'Université 20 Août 1955 de Skikda. Pour avoir accepté de diriger ma thèse, je tiens à la remercier et lui exprimer ma profonde reconnaissance pour toute son aide scientifique, ses précieuses orientations, ses conseils et surtout pour ses hautes qualités humaines qui m'ont permis la réalisation de cette thèse.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement mon co-directeur de thèse Monsieur **Messaoud LEGOUERA**, Professeur à l'Université 20 Août 1955 de Skikda. Pour avoir participé dans la mise en œuvre de cette thèse. Je le remercie sincèrement pour sa disponibilité, sa patience et surtout pour ses précieuses orientations et la confiance qu'il m'a donné.

Une partie de ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec Monsieur **Slim ELLEUCH** Maître de conférences au sein de l'Université de Sfax en Tunisie, membre au Laboratoire de Physique et Application, une collaboration très singulière menée avec nos propres moyens, et qui a abouti à des résultats satisfaisants. *Je* tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité, pour son soutien et pour sa précieuse contribution.

Je suis très honorée que Monsieur **Pr : Abderrezak METATLA**, a accepté la présidence de ce jury et je le remercie vivement.

Je remercie également Messieurs et mesdames, **Dr : Salah AMROUNE, Dr : Ahmed BELAADI, Pr : Amel DJEDOUANI et Dr : Nardjes MOUAS**, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse et d'évaluer ce travail.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **Ali BOUDJAADA**, Professeur à l'Université Constantine 1, directeur du laboratoire de cristallographie, Monsieur **Thierry ROISNEL**, responsable du centre de diffractométrie X , et madame **Patricia BENARD-ROCHERULLÉ**. Tout deux membres à l'unité de recherche UMR 6226. Institut des sciences chimiques de Rennes1. France, dans la mise en œuvre et la réalisation des mesures des rayons X sur monocristal.

Je remercie également madame **Chahrazed DJILANI** Maître de conférences au sein de l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour m'avoir analysé un échantillon par Microscopie électronique à balayage.

Je tiens à exprimer ma sincère et profonde gratitude à Monsieur **Hamza ALLAL** Maître de conférences au sein de l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour les discussions enrichissantes que nous avons fait autour des calculs DFT périodiques.

Je remercie très spécialement et chaleureusement Madame **Saliha BOUGUERN** Ingénieur au laboratoire de chimie au niveau de l'université 20 Août 1955 de Skikda, pour ses conseils précieux et son encouragement dans les moments les plus difficiles, tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Karim DJILLANI** et tous les ingénieurs des laboratoires de chimie au niveau du hall de technologie (**Fatima, Samia, Amira, Nasima, Linda,..**) de m'avoir soutenu et m'aider pendant toute la durée de cette thèse.

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

Mon mari

Ma fille Nada et Mon neveu Mano

Table des matières

TABLE DES MATIERES

Tables des matières	IV
abréviations	X
Introduction générale	1
Référence	4

Partie I

Chapitre I : Généralités sur les matériaux

I. Généralités sur les matériaux	5
I.1. Définition	5
I.2. Le classement des matériaux	5
I.3. La liaison chimique et les propriétés des matériaux	7
I.3.1. Module d'Young E- Module de compressibilité K :	7
I.3.1.a. Les liaisons chimiques	7
I.3.1.b. L'empilement des atomes	10
I.3.2. La dureté	11
I.3.3. La conductibilité électrique et thermique	12
I.3.4. La température de fusion - Inertie chimique	13
I.4. Les matériaux hybrides	13
I.4.1. Historique	13
I.4.2. Définition des matériaux hybrides	14
I.4.3. Méthodes de synthèse des matériaux hybrides	15
I.4.4. Classement des matériaux hybrides	16
I.4. a- Matériaux hybrides de type I	16
I.4. b- Matériaux hybrides de type II	16
I.4.5. Les applications des matériaux hybrides	17
I.5. Conclusion	19
I.6. Référence	21

Chapitre II : Les métaux de transition

II.1.Introduction	22
II.2.Définition des métaux de transition	22
II.3.Configuration électronique	23
II. 4. Propriétés des métaux de transition	24
II.5.Formation des complexes	24
II.6.La liaison covalente de coordination	25
II.7. Les complexes des métaux de transition	26
II.7.1.Définition des complexes	26
II.7.2.Types des complexes	27
II.7.3. Structures géométriques des complexes	27
II.7.4 Stéréochimie des complexes de coordination	28
II.7.5. Représentation empirique des complexes	29
II.7.6.Les caractéristiques d'un complexe	29
II.7.7. Propriétés magnétique et optique des complexes des métaux de transition	30
II.7.7.1. Propriété magnétique	30
II.7.7.2. Propriété optique	31
a- Origine de la couleur d'un complexe métallique	31
b-Transitions d-d : l'ion libre et la théorie du champ cristallin	31
c-Colorations dues au transfert de charge métal-ligand	33
d- Colorations dues à la délocalisation électronique	34
II.8.Les applications des métaux de transition	34
II .9. Référence	35

Partie II

Chapitre I: Techniques utilisées

I.1. Diffraction des rayons X sur monocristal	36
I.1.1. diffraction des rayons X et transformée de Fourier	36
I.1.2. Appareillage de Diffraction des rayons X sur un monocristal	38
I.1.3. Partie expérimentale	41
I.1.3.1.Montage et centrage du cristal	41
I.1.3.2. Enregistrement des données	43
I.1.3.3. Réduction des données et correction d'absorption	43
1.3.4. Résolution et affinement structurale	44

I.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	46
I.2.1 Le principe	46
I.2.2. Absorption infrarouge	48
I.2.3. Préparation d'échantillons	48
I.2.3. Les méthodes de préparation d'échantillons dans Les trois états physique	48
I.3. Technique d'analyse Raman	49
I.3.1 Principe de la méthode	49
I.4. Microscopie électronique à balayage	50
I.4.1. Le principe de la microscopie électronique à balayage	50
I.4.2. La préparation d'échantillon	52
I.5. Rappel sur l'absorption moléculaire UV-visible	52
I.5.1. Principe d'une spectroscopie	53
I.5.3. Analyse de l'absorption	55
I.6. Référence	57
<u>Chapitre II :Synthèse et étude Structurale du composé [Cu ((NH₂)₂CO)₂Cl₂]</u>	
<u>Bis (chloro-urée-<i>k</i>O) cuivre (II)</u>	
II.1.Introduction	59
II.2.Généralités sur le ligand	60
II.2.1.La structure électronique de l'urée	60
II.2.3.Les différents mode de coordination de l'urée	61
II.3.Le choix du ligand (partie organique)	62
II.4. Synthèse du complexe [Cu ((NH ₂) ₂ CO) ₂ Cl ₂]	62
II.5. Résultats et discussion	63
II.5.1. Etude structurale	63
II.5.1.1. Enregistrement des intensités	63
II.5.1.2. Résolution et affinement de la structure	65
II.5.1.3. Description de la structure	65
II.5.1.4. Environnement de l'atome de cuivre	66
II.5.1.5. Maille élémentaire et réseau cristallin	67
a- Maille	67
b- réseau cristallin	68
II.5.1.6. Etude des liaisons hydrogène	69
II.5.1.6.1. Les liaison hydrogène observées dans le complexe [Cu ((NH ₂) ₂ CO) ₂ Cl ₂]	70

II.5.1.7. Les études comparatives	75
a- La comparaison entre l'urée liée et non liée	75
b- Etude comparative entre le composé étudié et d'autres travaux	76
II.5.2. La théorie de la densité fonctionnelle DFT	78
II.5.2.1. Etude computationnelle de la réactivité (descripteurs globaux) et la régiosélectivité (descripteurs locaux) chimique du complexe $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	78
II.5.2.1 a- Descripteurs globaux	79
1. Optimisation de la structure	79
2. Les Orbitales moléculaires frontières (FMO)	83
3. Le Gap HUMO-LUMO (ΔE_{Gap})	87
4. Le potentiel d'ionisation (I)	87
5. L'affinité électronique (A)	87
6. L'électrophilicité (ω)	87
7. La dureté et la mollesse chimique	87
8. Le potentiel chimique	88
9. La polarisation $\langle \alpha \rangle$	88
II.5.2. b-. Descripteurs locaux	88
1. Analyse de la Population Electronique.	88
II.5.2.2 .La fonction de localisation électronique et le localisateur d'orbital localisé	89
II.5.3. Propriétés spectroscopiques	91
II.5.3.1. Spectroscopie infrarouge	91
II.5.3.2. Microscope électronique à balayage MEB	93
II.6. Conclusion	94
II .7. Référence	95
Chapitre III : Synthèse et étude Structurale du composé $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$	
<u>di-μ-chloro-bis (dichloro-L- histidinium- kO))cadmium (II)</u>	
III.1 Introduction	99
III.2 Définition de L-Histidine	99
III.2.1 L'aspect physique de la L-histidine	99
III.2.2 Propriétés physiques et chimiques	100
III.3 Définition de chlorure de cadmium	101
III.3.1 Propriétés physiques et chimiques	102
III.4 La Synthèse et caractérisation	102

III.4.1 La synthèse	102
III.4.2 Caractérisation préliminaire	103
III.5 Résultats et discussion	103
III.5.1 caractérisation structurale	103
III.5.1.1 Enregistrement des intensités	103
III.5.1.2 Résolution et affinement de la structure	104
III.5.1.3 Description de la structure	105
III.5.1.4 Maille élémentaire et réseau cristallin	106
a-La maille	106
b- réseau cristallin	107
III. 5.1.5 La partie cationique	108
III.5.1.6 La partie anionique	112
III.5.1.7 Les liaisons hydrogène	113
III.5.2 Etude structurale par calcul théorique	117
III.5.2 Les résultats du calcul par la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT)	117
III.5.2.1 Optimisation de la structure	117
III.5.2.2 Les Orbitales moléculaires frontières (FMO)	121
III.5.2.3 Les indices de réactivité	122
1. Le Gap HUMO-LUMO (ΔE_{Gap})	122
2. Le potentiel d'ionisation (I)	122
3. L'affinité électronique (A)	122
4. L'électrophilicité (ω)	122
5. La dureté et la mollesse chimique	123
III.5.2.4 Les spectres théoriques	123
III.5.2.4.a- Les spectres IR et Raman	123
III.5.2.4.b- Le spectre d'absorption théorique UV-visible	127
III.5.3. Résultats spectroscopiques expérimentales	130
III 5.3.a- Spectres FT -IR	130
III 5.3.b- Spectre Raman	131
III 5.3.c- Spectroscopie UV-VIS	132
III.6 Conclusion	134
III.7 Référence	135
Conclusion générale	137

Annexe I	139
Annexe II	141
Résumé	146

Abréviations

ABREVIATIONS

E	Module d'Young
K	Module de compressibilité
(hkl)	Les indices de Miller
I (hkl)	les intensités de diffraction
wR	Le facteur pondéré
R	Le facteur non pondéré
S	Estimé de variance. GooF, Gof ou S
IR	Infrarouge
UV-Vis	Ultra Violet-Visible
DFT	La théorie de la densité fonctionnelle
TD-DFT	La théorie de la densité fonctionnelle dépendante du temps
FMO	Les Orbitales moléculaires frontières
HOMO	Plus haute orbital moléculaire occupée
LUMO	Orbital moléculaire inoccupée la plus basse
DRX	Diffraction des rayons X
(I)	L'ionisation
(A)	L'affinité
(η)	La dureté
(μ)	Le moment dipolaire
(χ)	L'électronégativité
(π)	Le potentiel chimique
ΔE_{Gap}	Gap HOMO-LUMO
$\langle \alpha \rangle$	La polarisation

(V^{vdw})	Le volume molaire de Van der Waals
ELF	La fonction de localisation électronique
LOL	localisateur d'orbital localisé
MEB	Microscopie électronique à balayage
DOS	Densité d'états totale
f	La force d'oscillateur
λ	Longueur d'onde

Introduction générale

Introduction générale :

La science des matériaux est une science pluridisciplinaire : Physique, chimie, physico-chimie, mécanique,... Elle est au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques : En génie mécanique, électronique, nanosciences, nanotechnologies, ...etc. Parce que la **science des matériaux** repose sur la relation entre les propriétés structurales et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites,etc.).

Les matériaux hybrides organiques–inorganiques présentent un grand intérêt car ils permettent de combiner les propriétés du matériau inorganique (propriétés optiques, magnétiques,...) avec celles du matériau organique (propriétés : Les composés organiques ont des densités faibles et sont plus facilement déformables, elles peuvent être élastiques ou plastiques et présentent de fortes réponses optiques, elles sont thermiquement fragiles mais certains d'entre eux peuvent surtout s'auto-réparer). Cette symbiose entre deux mondes de la science des matériaux trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles et ouvre vaste champs d'investigation pour la science des matériaux. La conception et la synthèse de nouveaux matériaux hybrides à base de métaux de transition ont réveillées l'intérêt mondial dans tous les domaines car les applications de ces matériaux couvrent des champs très variés telles que les propriétés électroniques [1.2] magnétiques [3.4] optiques (optique non linéaire) [5.6] électroluminescences [7] et ioniques [8.9.10]. L'objectif d'une telle association est de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition et la microstructure de ces matériaux hybrides.

L'objectif de ce travail, consiste à synthétiser de nouveaux matériaux hybrides à base de métaux de transition (synthétiser le mélange organique –inorganique) et apporter les conditions opératoires et leurs étude structurale par la diffraction des rayons X (RX) sur un monocristal, ce qui nous permet de spécifier le type de liaisons existants dans la structure nécessaire pour expliquer les propriétés mécaniques, (la cohésion cristalline, micro dureté, module d'élasticité...) et les propriétés électroniques (la conductivité électrique) souvent rencontrés dans ces complexes. Pour confirmer les résultats expérimentaux, une caractérisation par différentes techniques spectrales nous sera nécessaire.

En parallèle, les progrès de l'informatique et le développement des méthodes théoriques, comme la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), permettent de déterminer et d'analyser

les structures géométriques et les propriétés électroniques des systèmes moléculaires (des matériaux hybrides), mais également de calculer de façon quantitative des grandeurs énergétiques.

Au cours de notre investigation dans ce travail de doctorat, nous nous sommes intéressées aux composés hybrides à base de métaux de transition. Deux nouveaux composés ont été préparés et caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal, et nous avons complété la caractérisation par différentes techniques spectrales, ainsi que l'étude computationnelle de la modélisation moléculaire par la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT).

Ce travail est présenté sous forme de deux parties :

La **première** partie est divisée en deux chapitres, le **premier chapitre** est consacré à la présentation générale des matériaux (Définition, classement des matériaux, la liaison chimique et les propriétés mécaniques des matériaux). Suivies par la définition et les applications des matériaux hybrides.

Et dans le **deuxième chapitre**, nous avons donné quelques précisions sur les métaux de transition notamment leurs propriétés de formation des complexes avec les ligands comportant des atomes donneurs.

La **deuxième** partie est divisée en trois chapitres, dans le **premier** chapitre, nous donnons une description des techniques expérimentales relatives à la collecte et le traitement des données de diffraction des rayons X sur un monocristal et nous introduisons ensuite des notions sur la détermination des structures cristallines. Des approches sur l'analyse morphologie permettre d'obtenir une image réfléchi (agrandie jusqu'à 600 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails (l'effet profondeur), les analyses (microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge, Raman et la spectroscopie Ultra-Violet) ont également été envisagées. Le **deuxième** chapitre, a porté sur la synthèse du complexe à base de cuivre Cu^{II} avec le ligand Urée. La structure de ce complexe a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal, l'étude des liaisons hydrogène qui s'appuie sur la théorie de **Bernstein**, nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal, nous avons fait des caractérisations spectroscopiques (IR, MEB) sur ce complexe afin de compléter l'étude structurale, ainsi que l'étude théorique par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) réalisé à partir de la détermination structurale du monocristal par RX (fichier cif).

Introduction Générale

Le **troisième** chapitre relate la synthèse du complexe à base de cadmium Cd^{II} et d'histidine. La structure de ce complexe a été résolue par diffraction des rayons X sur un monocristal, l'étude des liaisons hydrogène qui s'appuie sur la théorie de **Bernstein**, nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal. Il présente aussi les caractérisations spectrales (IR-Raman) et la spectroscopie Ultra- Violet) de ce complexe par différentes techniques, ainsi que l'étude théorique par la méthode (DFT).

Finalement, on termine notre thèse par une conclusion générale, accompagnée des annexes.

Référence :

- [1] C.R. Kagan, D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos. *J. Science* . Vol 286, p 945-947.1999.
- [2] J.L. Knutson, J.D. Martin, D.B. Mitzi .*J. Inorg .Chem* .Vol 44, p 4699-4705.2005.
- [3] S.Taketoshi, O.Tsunehisa, A. kunio.*J. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science (A)*. Vol 279, p 65-72.1996.
- [4]C.Aruta, F. Licci, A. Zappettini, F. Bolzoni, F. Rastelli, P. Ferro, T. Besagni .*J. Appl Phys A*. Vol 81(5),p 963-968. 2005.
- [5]D.B Mitzi,C .D Dimitrakopoulos, L.L Kosbar .*J. Chemistry of Materials* .Vol 13, p3728-3740.2001.
- [6]C.P Raptopoulou, A. Terzis, G.A. Mousdis , G.C.Papavassiliou .*J.of Zeitschrift für Naturforschung (B) of Chemical Sciences*. Vol 57,p 645-650 .2002.
- [7] K .Chondroudis , D.B Mitzi. *J. Chemistry of Materials* .Vol 11, p3028-3030. 1999.
- [8] Y .Tominaga , H. Ohno .*J. Electrochimica Acta* .Vol 45(19), p 3081-3086. 2002.
- [9] V. Dinoto, M. Fauri , M. Vittadello , S. Lavina , S. Biscazzo .*J. Electrochimica Acta*. Vol 46,p1587-1594. 2001.
- [10] S. Haruo, S. Yuka . *Chem. Soc. J. Electrochemistry*. Vol 72(2), p 111-116. 2004.

PARTIE I

Chapitre : I

Généralité sur les matériaux

I. Généralités sur les matériaux :

I.1. Définition :

Plusieurs définitions sont données au matériau :

D'après Larousse, un matériau est une substance quelconque utilisée pour la construction des objets, machines, bâtiments etc.

“ Un matériau est la forme marchande d'une matière première choisie en raison de propriétés d'usage spécifiques et mise en œuvre par des techniques appropriées pour l'obtention d'un objet de géométrie donnée à fonction préméditée” [1].

Lors de l'élaboration, différentes microstructures des matériaux sont obtenues qui, à leur tour, déterminent ses propriétés chimiques, physiques, mécaniques, électriques, thermiques. Il s'agit là des propriétés intrinsèques du matériau. La synthèse des matériaux en laboratoire s'appuie sur la trilogie mise en œuvre :

1. fabrication (procédé de formage des métaux, mise en forme par déformation, mise en forme par enlèvement de matière et traitement thermiques...),
2. structure (type de liaison, molécule, système cristallin, ordre, composites ...),
3. propriétés (dureté, résistance, ténacité, modules d'élasticité, écrouissage, viscosité, conductivités, etc.

Les propriétés de la matière, métaux, alliage, verres, polymère, tissus biologiques sont du domaine de la physico-chimiste.

I.2. Classement des matériaux

Les matériaux peuvent être classés en quatre grandes familles, d'après la nature des liaisons entre les atomes [2] :

- Les matériaux métalliques font intervenir une liaison métallique : ce sont des matériaux durs, rigides et déformables plastiquement. Ce sont des métaux ou des alliages métalliques : fer, acier, aluminium, cuivre, bronze, fonte, etc. Les métaux et leurs alliages sont ordinairement bons conducteurs de la chaleur, de l'électricité, opaques à la lumière visible qu'ils réfléchissent.
- Les matériaux organiques ou polymères organiques ont une liaison covalente et une autre secondaire. Ces matériaux sont constitués de molécules formant de longues chaînes de carbone, faciles à mettre en forme, ils supportent rarement des températures supérieures à 200 °C. Ce sont des matériaux d'origine animale, végétale ou

synthétique : bois, coton, laine, papier, carton, matière plastique, caoutchouc et cuir, etc. Ce sont presque toujours des isolants thermiques et électriques.

- Les matériaux minéraux ou céramiques ont des liaisons mixtes (ionique et liaison covalente), ce sont matériaux inorganiques caractérisés par leurs grandes résistances mécanique et thermique (réfractaires). Ils peuvent être des roches, des céramiques, des verres, de la porcelaine, pierre naturelle, etc.
- Les matériaux composites sont des assemblages de deux ou plusieurs types de matériaux déjà cités, non miscibles : plastiques renforcés de fibre de verre, fibre de carbone ou de Kevlar, béton, béton armé, etc.

Les matériaux peuvent être classés en grandes familles d'après le schéma suivant :

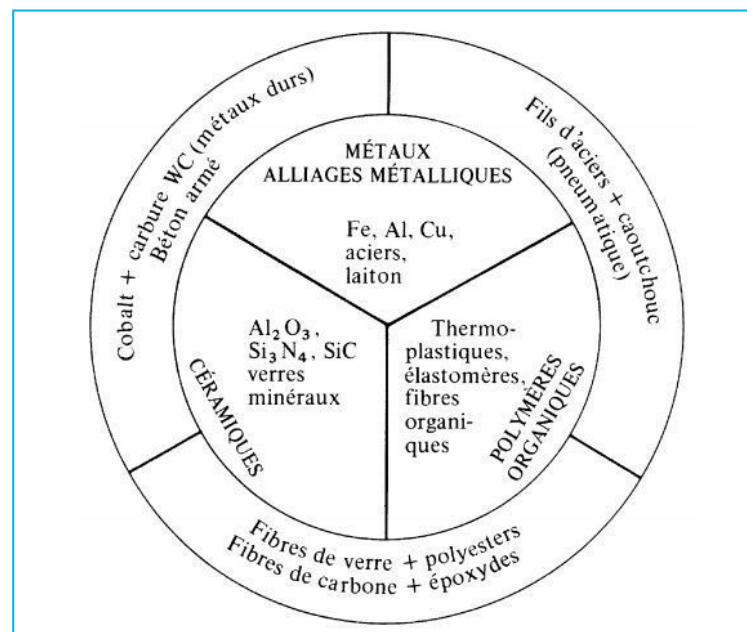


Figure I.1: Classes de matériaux : métaux, céramiques et polymères organiques avec quelques possibilités de combinaison pour former des matériaux composites [2].

Cette classification recoupe celle des matériaux en fonction de leur type de liaison chimique. Ce résultat n'est pas fortuit dans la mesure où une grande partie des propriétés physiques et en particulier des propriétés mécaniques sont conditionnées par les propriétés des liaisons chimiques.

I.3. La liaison chimique et les propriétés mécaniques des matériaux :

I.3.1. Module d'Young E- Module de compressibilité K :

Dans le cas des matériaux cristallins, la déformation est associée à de légères variations des distances interatomiques qui entraînent des variations considérables de l'énergie de cohésion (énergie interne). Pour résister aux efforts qui lui sont appliqués, un matériau n'a d'autre ressource que de se déformer de manière à stocker ou à dissiper l'énergie qui lui est fournie. Ainsi, pour comprendre les caractéristiques mécaniques des matériaux comme leur module d'élasticité, il faut descendre à l'échelle atomique.

Deux facteurs ont un effet prépondérant sur ces propriétés :

- ❖ Les liaisons atomiques agissent comme de petits ressorts qui lient un atome à ses proches voisins dans l'état solide.
- ❖ L'empilement atomique va déterminer le nombre de ressorts par unité de surface et l'angle sous lequel les atomes sont étirés.

I.3.1.a. Les liaisons chimiques :

Le type de liaison entre les atomes détermine les propriétés des matériaux (l'énergie de cohésion de la matière, la force nécessaire pour écarter les atomes les uns des autres jusqu'à rupture, le coefficient de dilatation, la conductibilité électrique ou thermique, la stabilité des phases et la réactivité, etc.).

Les liaisons chimiques sont le ciment qui permet aux molécules d'exister qui peuvent être classées en liaisons fortes (ionique, covalente et métallique) toutes assez résistantes qui se rompent entre 1000 K° et 5000K° et les liaisons faibles ou secondaires (Van der Waals et hydrogène) relativement faibles qui fondent entre 100 K et 500K.

La température de fusion des corps est un bon indicateur de la résistance de ses liaisons qui sont des forces intramoléculaires maintenant les atomes ensemble dans les molécules et les solides.

Tableau I.1. Energie de liaison typique en eV/atome [3].

Liaisons	Ionique ou Covalente	Métallique	Van der Waals
Energie	10	5	0.1

Les céramiques et des métaux présentent une grande cohésion qui est totalement due à des liaisons fortes. Pour les céramiques, les liaisons sont covalentes et ioniques, elles sont métalliques et covalentes pour les métaux. Les liaisons fortes se caractérisent par des modules

mécaniques élevés alors que beaucoup plus faibles, les liaisons secondaires (Van der Waals et hydrogène) sont aussi importantes. Ces dernières sont responsables du lien entre les molécules de polymères, leur permettant d'exister à l'état solide, sans elles, l'eau bouillirait à -80°C et la vie sur terre n'existerait pas.

De nombreux atomes sont liés les uns aux autres par des liaisons mixtes qui combinent plusieurs sortes de liaisons élémentaires. La figure ci-dessous représente les différentes liaisons dans les matériaux.

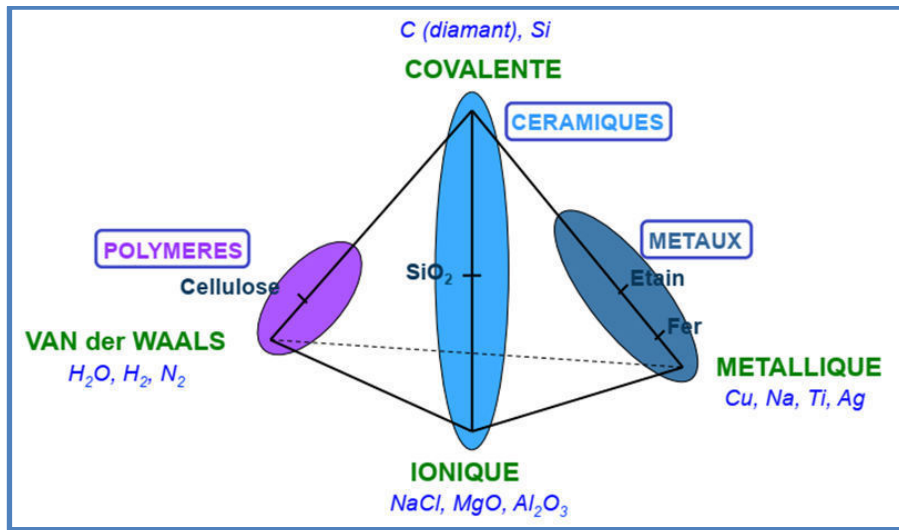


Figure I.2: Les liaisons dans les matériaux

Les matériaux qui possèdent des liaisons de covalence et des électrons libres lui conférant un caractère métallique et les oxydes réfractaire possèdent des liaisons ioniques partiellement covalentes.

La longueur d'équilibre r_0 d'une liaison résulte de la compétition entre un terme répulsif.

$$U_R = \frac{B}{R^n} \dots\dots\dots (I.1)$$

(Avec n compris entre 6 et 12) résultant de l'interpénétration des distributions des charges électroniques et un terme attractif.

$$U_A = -\frac{A}{r^m} \dots\dots\dots (I.2)$$

(Avec $m < n$). L'énergie de liaison U (potentiel de Lennard-Jones) est fonction de la distance

$$U = U_R + U_A = \frac{B}{R^n} - \frac{A}{r^m} \dots\dots\dots (I.3)$$

La liaison ionique est une liaison forte dont le terme d'attraction est de nature coulombienne.

$$U_A = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon r^2} \dots\dots\dots(I.4)$$

Elle permet la cohésion des halogénures d'alcalins comme NaCl et partiellement celle des oxydes (magnésie, alumine, ...) et des constituants du ciment (carbonates hydratés).

Les électrons de chaque ion évoluent dans des domaines complexes (les orbitales) autour du noyau. En première approximation, les ions peuvent être supposés sphériques et à condition de respecter la nullité de la charge totale, la tolérance d'empilement des ions les uns autour des autres est élevée : **la liaison ionique n'est pas directionnelle.**

La liaison covalente est une liaison forte très stable dont le terme attractif provient de la mise en commun d'orbitales électroniques. Dans la plupart des atomes, les électrons mis en commun occupent des régions bien définies de l'espace et leur recouvrement (orbitales à fort degré de symétrie) conduit au caractère directionnel de la liaison covalente qui détermine à son tour la manière dont sont empilés les atomes dans les cristaux. Pure, on la rencontre dans le diamant le silicium et le germanium, dont les modules sont élevés (celui du diamant est le plus grand connu). La liaison covalente est dominante dans les céramiques à base de silicium, dans le verre, les métaux à température de fusion élevée (tungstène, tantale...). C'est également la liaison des atomes de carbone (C), des chaînes carbonées de polymères mais ces derniers comportent également des liaisons faibles, par conséquent, leurs modules sont généralement petits.

La liaison métallique est une liaison forte délocalisée, c'est la liaison principale (mais pas unique) des métaux et de leurs alliages. Dans un métal, les électrons d'énergies élevées ont tendance à quitter leurs atomes d'origine en transformant en ions, pour former un gaz d'électron plus ou moins libre ce qui explique la conductivité électrique élevée des métaux. De ce fait, la liaison métallique n'est pas directionnelle et les ions métalliques ont tendance à s'empiler en structures simples et denses.

La liaison hydrogène est le résultat des interactions électrostatiques (70%) et de van der Waals (30%) entre un atome électronégatif (généralement un atome d'oxygène ou d'azote) et un atome d'hydrogène, porté par un atome électronégatif, les deux atomes électronégatifs sont distants d'environ 3 Å et l'énergie des liaisons hydrogène de l'ordre de 3 kcal.mol⁻¹.

La liaison de type Van der Waals est une liaison faible dont le terme attractif entre atomes électriquement neutres est d'origine dipolaire et varie en r⁻⁶. Si la symétrie des charges d'un atome existe en moyenne dans le temps (neutralité électrique), la distribution instantanée

autour du noyau ne l'est pas, créant un moment dipolaire aléatoire, ce moment induit un moment similaire sur un atome voisin et les deux dipôles ainsi formés s'attirent. Ce sont ces liaisons qui sont responsables de l'état liquide des gaz à basse température, lorsque l'agitation thermique est trop faible pour les rompre et la glace n'existe que grâce aux liaisons hydrogène.

C'est par la formation de liaisons fortes et faibles que la matière se condense pour passer de l'état gazeux à l'état liquide ou solide. Les liaisons faibles des liquides ordinaires ont fondu, pour cette raison ils opposent une forte résistance à la compression mais faibles à la traction ou au cisaillement. Leur module de compressibilité K est grand devant celui des gaz, mais leur module d'Young E sont nuls.

De manière générale les modules dépendent de l'état des liaisons (solides ou fondues) et de la structure de la matière. Le tableau suivant représente les liaisons chimiques et les modules suivant l'état de la matière.

Tableau I.2: Liaisons chimiques et états de la matière [3].

Etat	Liaisons		Modules	
	Faibles	Fortes	K	G et E
Liquides	Rompues	—	Grand	nuls ($E=G=0$)
Cristaux liquides	Rompues	—	Grand	quasi nuls ($E \approx G \approx 0$)
Caoutchoucs	établies	établies	Grand	petits ($E \approx G \ll k$)
Verres	—	établies	Grand	grands ($E \approx G \approx K$)
Cristaux	—	établies	Grand	grands ($E \approx G \approx K$)

I.3.1.b. Empilement des atomes

De nombreux matériaux sont constitués d'un assemblage de petits cristaux dans lesquels les atomes sont empilés en une structure régulière répétée dans les trois dimensions. La façon dont les atomes sont empilés est également une donnée importante pour déterminer les propriétés mécaniques des matériaux. Les cristaux les plus simples peuvent être modélisés en assimilant les atomes à des sphères dures. Il s'agit là cependant d'une simplification considérable bien que commode. En simplifiant encore plus un corps pur avec une seule taille de sphères dures aux liaisons non directives aura tendance à s'organiser en une structure compacte où les sphères sont rangées sans contrainte autre que géométrique. Le cuivre est un bon exemple de matériaux répondant à ces conditions.

Les caractéristiques principales de l'empilement atomique s'expriment au travers de la masse volumique du matériau qui est l'expression de la masse et du diamètre des atomes

constituants, mais aussi de la densité de l'empilement dans le cristal. La plupart des métaux ont de fortes densités parce que leurs atomes sont lourds et empilés de façon compacte.

Les verres minéraux sont constitués d'oxydes (comme SiO_2) amorphes dans lequel l'empilement n'est pas cristallin, ainsi, la silice vitreuse du fait des liaisons covalentes Si-O reste solide bien au dessus de 1000°C . L'ajout de Na_2O diminue la rigidité de la structure et abaisse la température de ramollissement (à laquelle on peut travailler le verre sodique usuel des bouteilles et vitres) aux alentours de 700°C en brisant une partie des liaisons covalentes.

La masse volumique des matériaux hybrides et polymères, de nombreuses céramiques est plus faible que celle des métaux parce que les atomes constituants (C, H, O) sont plus légers et qu'ils adoptent des structures d'empilement non compact [3.5].

I.3.2. La dureté :

La dureté est intimement aux forces intramoléculaires reliant les atomes (liaisons chimiques). Pour un solide isotrope (système cubique), plus les liaisons entre atomes seront covalentes, plus le solide sera dur. Par exemple un solide presque totalement ionique comme la halite (NaCl) est très peu dur alors que le diamant est extrêmement dur. Ces deux liaisons sont totalement distinctes au niveau des mécanismes électroniques qui leur donnent naissance. Dans le cas de la liaison covalente, c'est un partage équitable des électrons entre les atomes qui assurent la liaison entre les atomes. On parle alors ici de délocalisation des électrons. La liaison ionique est une interaction électrostatique attractive entre un cation et un anion : les charges + (cations) sont attirées par les charges - (anions), on parle alors de liaison polaire ou de polarisation car tous les électrons sont coincés au niveau des anions et ne se délocalisent pas au niveau des cations.

Dans la nature, les choses ne sont pas aussi tranchées. La plupart des composés présentent des liaisons qui sont intermédiaires entre la liaison ionique et la liaison covalente. En effet, il y a toujours un mélange entre délocalisation des électrons (covalence) et polarisation de la liaison (ionicité). On parle alors d'ionocovalence de liaison. Schématiquement, les électrons vont accepter de se délocaliser sur l'ensemble de la liaison, mais ils préféreront rester un peu plus au voisinage des anions.

Dans les solides non isotropes, les choses se compliquent au niveau de la dureté car suivant les plans cristallins, les liaisons n'ont pas le même caractère ionique et covalent. Cela explique que l'on puisse obtenir des duretés distinctes suivant les faces où le test est effectué.

L'exemple le plus connu est celui du disthène avec des duretés allant de 5 à 7.5 suivant les faces du cristal.

Il est tout à fait possible de trouver des minéraux où coexistent deux types de liaisons : des liaisons à caractère plutôt ionique et des liaisons à caractère plutôt covalent. C'est le cas de nombreux silicates comme la forstérite de formule Mg_2SiO_4 , qui comprend des liaisons ioniques magnésium/oxygène et des liaisons covalentes silicium/oxygène. Ce silicate doit notamment sa dureté à la présence de ces tétraèdres de silicium qui présentent des liaisons covalentes.

Les liaisons ioniques et covalentes ne sont pas les seules à expliquer la cohésion des solides cristallisés, il existe en effet les liaisons dites « Hydrogènes » qui expliquent la cohésion de la glace, mais aussi les liaisons dites de « Van der Waals » qui expliquent une partie de la cohésion du graphite, l'autre étant expliquée par des liaisons covalentes carbone/carbone. Les liaisons hydrogènes et les liaisons de Van der Waals sont qualifiées des liaisons faibles, car l'énergie nécessaire pour les rompre est bien moins importante que l'énergie nécessaire à la rupture de liaisons ioniques ou covalentes. Il serait trop compliqué d'expliquer l'origine de ces liaisons, mais cet aspect ne sera pas abordé dans notre étude.

Pour terminer notre discussion autour de la cohésion des structures cristallines et de la dureté, il convient d'étudier le cas des micas. Ces minéraux sont des phyllosilicates monocliniques, constitués d'empilement de feuillets. Pour la phlogopite de formule $K(Mg,Fe^{+2})_3(Al,Fe^{+3})Si_3O_{10}(OH,F)_2$, on remarque la présence de liaisons très ioniques potassium/oxygène et magnésium/oxygène, puis de liaisons ionocovalentes fer/oxygène et enfin des liaisons très covalentes silicium/oxygène et aluminium/oxygène. Entre les feuillets, des liaisons Hydrogène et de Van der Waals assurent la cohésion de l'édifice cristallin. Cette description simpliste suffit à expliquer l'existence d'un clivage basal parfait.

Pour les micas, les liaisons entre feuillets sont très faibles, un cristal peut être alors "découpé" avec l'ongle.

I.3.3. La conductibilité électrique et thermique :

Les conductibilités électriques et thermiques sont dues essentiellement à la possibilité de déplacement des électrons sous l'effet d'une différence de potentiel ou d'un gradient de température. Plus les électrons sont libres de se mouvoir (cas des matériaux à liaisons métalliques), plus ces grandeurs sont importantes [6].

I.3.4. Température de fusion - Inertie chimique :

La forte intensité des liaisons covalentes et ioniques conduit à des valeurs de températures de fusion importantes et à une grande inertie chimique (MgO, SiO₃, Al₂O₃) [6].

Le tableau ci-dessous représente les caractéristiques principales des liaisons chimiques qui en découlent.

Tableau I.3 : les caractéristiques principales des liaisons chimiques qui en découlent [6].

Type de liaison	Exemple et énergie de liaison (eV/at)	Nature de la liaison	température de fusion	module de Young	coefficient de dilatation linéique	conductivité électrique	Ductilité
Covalente	diamant 7.0	électrons partagés et localisés	elevée	élevé	faible	faible	faible
Ionique	NaCl 3.3	échange d'électrons ; attraction électrostatique	elevée	élevé	faible	faible	faible
Métallique	Na(1.1) Cu(3.5) Ti(4.8)	mise en commun d'électrons délocalisés	moyenne – élevée	moyen – élevé	moyen – faible	moyenne – élevée	elevée
De Van der Waals	H ₂ (0.1) CH ₂ (0.1) Cl ₂ (0.3)	attraction dipolaire	faible	faible	elevé	faible	moyenne – faible

I.4. Les matériaux hybrides :

La combinaison entre les propriétés des matériaux inorganiques avec celles des organiques nous donne des nouveaux matériaux (matériaux hybrides), ces derniers ont des nouvelles propriétés qui ouvrent un vaste champ d'investigation pour la science des matériaux. La synthèse de ces nouveaux matériaux hybrides à base de métaux de transition a retenu l'intérêt mondial dans tous les domaines.

I.4.1. Historique :

Les matériaux hybrides (organiques-inorganiques) sont utilisés il y'a deux mille ans, par les anciennes civilisations (exemple : les pigments des dessins sur les murs des temples Mayas).

L'investissement académique sur les matériaux hybrides débute avec la formation de gels de silice (J.b.Van Helmont, 1640 et J.J. Ebelman, 1844) se poursuit par la naissance de la chimie

organique du silicium (J.J. Berzelius, 1824) puis par l'industrialisation des silicones par Dow-Corning (1940), la figure I.3 représente un bref historique de la mixité organo-minérale.



Figure I.3 : Repères temporels concernant les matériaux hybrides [7].

Les recherches tentent d'associer les propriétés des matériaux organiques (souples et flexibles) et inorganiques (durs et fragiles) tout en maintenant une bonne transparence du matériau. Il y'a une vingtaine d'années. Le but principal pour l'utilisation des hybrides est la capacité d'ajuster leurs propriétés mécaniques par la maîtrise judicieuse de la chimie et des paramètres de synthèse comme le rapport et la nature des unités organiques et inorganiques, le taux d'hydrolyse, le séchage, les températures des traitements thermiques et le pH de la solution.

I.4.2. Définition des matériaux hybrides :

Les matériaux hybrides contiennent deux entités antagoniques l'une minérale et l'autre organique, elles sont caractérisées par leurs taille nanométrique, qui leurs offrent de nouvelles propriétés exceptionnelles [8].

Les précurseurs couramment utilisés pour élaborer les hybrides sont appelés **ORMOCERs** : (**OR**ganically **MO**dified **CER**amis). Si l'élément minéral est l'atome de silicium, la formule générale des **ORMOSILS** est $R_x Si (OR')_{4-x}$ et R est une partie organique qui peut être soit inerte soit susceptible de se polymériser par voie thermique ou par irradiation UV et OR' est un groupement alcoxyde permettant de former le réseau minéral par hydrolyse et

condensation (procédé sol-gel) et si l'élément minéral est un métal quelconque (titane, zirconium, cuivre, aluminium) et plus spécifiquement des ORMOSILs (**OR**ganicall **MO**dified **SI**loxanes).

Sanchez [9] définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et une phase inorganique dans lequel au moins l'une de ces phases a une dimension comprise entre le dixième et la centaine de nanomètre, il apparaît donc que l'hybride de Sanchez est un nanocomposite organique/inorganique, la figure I.4 représente des exemples de matériaux hybrides.

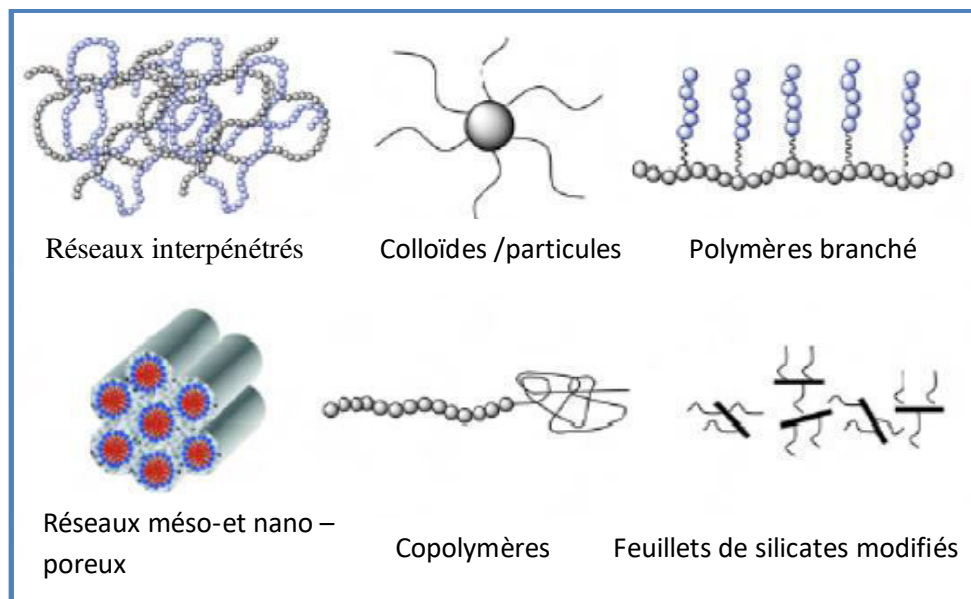


Figure I.4 : Exemples de matériaux hybrides organiques /inorganiques [10].

I.4.3. Méthodes de synthèse des matériaux hybrides :

Actuellement, il existe quatre grandes voies d'élaboration des matériaux hybrides :

1. Par dispersion de nano composantes minérales préformées dans une matrice de polymère organique ou en construisant le réseau hôte organique autour de la composante minérale.
2. Par croissance simultanée des deux composantes organique et minérale. Le degré d'homogénéité de ces matériaux est contrôlé en ajustant les cinétiques de croissance des différentes composantes.

3. Par optimisation des interactions supramoléculaires (liaisons de Van der Waals, hydrogène ou électrostatiques) ou en créant des liaisons chimiques fortes de nature covalente ou iono-covalente entre les entités minérales et organiques.
4. Par insertion ou intercalation des moléculaires organiques dans un réseau hôte minéral préformé, lamellaire ou poreux.
5. **I.4.4. Classement des matériaux hybrides :**

La nature des liaisons entre les deux entités organique et inorganique conduit à distinguer deux types de matériaux [11].

I.4.4. a-Matériaux hybrides de type I : Les deux entités sont liés par des liaisons faibles (interaction électrostatique) et les liaisons d'hydrogène ou de Van der Waals.

I.4.4. b-Matériaux hybrides de type II : Les deux sous entités sont liés par des liaisons fortes (covalente, ionique ou coordination). Le classement principal est regroupé dans le tableau ci-dessous.

Tableau I4 : Classification structurale des matériaux hybrides organique –inorganique [12].

Classe	Interaction entre O et I	Structure
Classe I	- Faibles : interaction électrostatique	- Incorporée : O dans I ou I dans O.
Classe II	- fortes : liaisons covalentes - fortes et faibles : liaisons covalent, ionique ou de coordination et interaction électrostatique	- Greffée : O-I - Greffée et incorporée : I et /ou O dans O-I.

La structure de la classe I qui résulte essentiellement d'interaction faible et de type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une deux phases dans l'autre.

Dans la classe II, les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre. La figure I.5 représente les deux classes des hybrides.

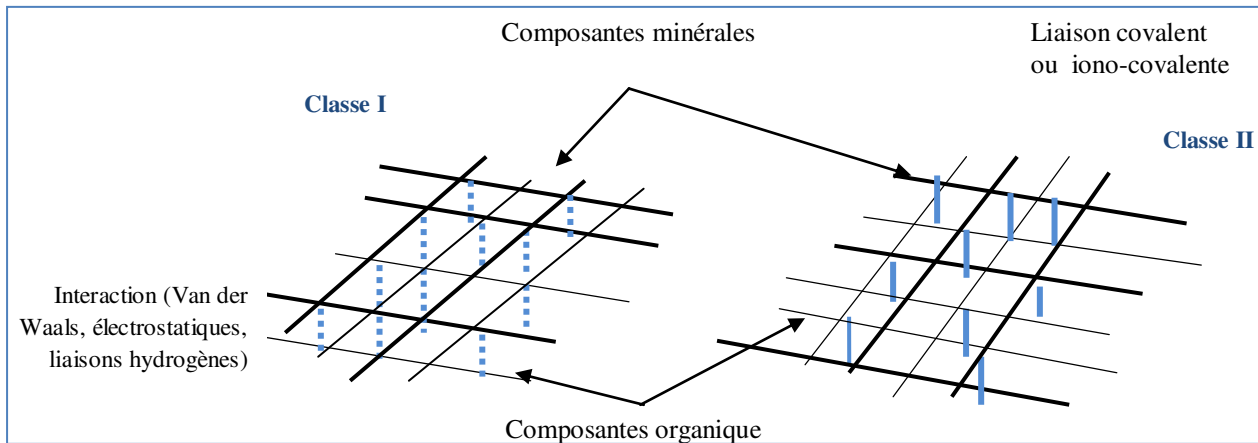


Figure. I.5 : Représentation schématique des deux classes des matériaux hybrides [12].

Les matériaux hybrides sont des systèmes organominéraux dans lesquels les interactions entre les phases organiques (molécule, oligomère ou polymère) et inorganiques sont de type liaison hydrogène, Van der Waals ou liaison ionique, ainsi des liaisons faibles de type hydrogène ou halogène entre le cation organique et l'anion inorganique modifiant l'arrangement cristallin.

Les méthodes de diffraction des rayons X et des neutrons ont permis la mesure d'angles et de longueurs de liaisons et les types des liaisons, d'une part, et qu'il existe et des arrangements atomiques dans les substances cristallisées, d'autre part.

I.4.5. Les applications des matériaux hybrides :

Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'application (optique, mécanique, électronique, environnement, médecine, biologie, industriel, etc.). Ces derniers (à caractère inorganique-organique) ne représentent pas seulement un nouveau champ de recherche fondamentale dans lequel la créativité du chimiste peut s'exprimer pleinement pour élaborer de nouveaux matériaux, mais ils permettent aussi grâce à leurs propriétés nouvelles et remarquables associées à leur multifonctionnalité l'émergence.

Certains hybrides ou nanocomposites organo-minéraux sont au niveau du développement de prototypes pendant que d'autres sont déjà commercialisés, pourtant, leur nombre ne cesse de croître et on donne quelque exemples parmi les nombreuses utilisations : dans le domaine de l'automobile des nanocomposites organo-minéraux (matériaux hybride) (de types silicates par exemple [13]) sont incorporés dans les pneus verts (résistance au roulement réduit), dans les systèmes de protection, les renforts et les structures allégées, ce qui permet d'optimiser les performances énergétiques des véhicules et donc de diminuer leurs consommation [14], les matériaux hybrides organiques -inorganiques déposés en couches de quelques microns sur des

substrats de nature variée (organique, métallique) sont utilisés comme traitements anticorrosion, anti-rayures, antireflets ou anti-salissures.

Pour les domaines de la lunetterie et de l'automobile [15. 16] en effet, dans le domaine de la lunetterie des produits des matériaux hybrides sont développées chez Essilor.

Un autre exemple, les couches minces à base d'oxyde d'étain et d'indium (utilisé dans les écrans à cristaux liquide (LCD) se sont développés en 1992. L'utilisation de l'indium dans les revêtements en couche mince devient la principale application. La demande massive en écrans LCDs, ordinateur portable, écrans plats et autres technologies qui utilisent des revêtements à base d'ITO conduit à une consommation mondiale estimée à environ 450 tonnes par an [17].

Actuellement l'application principale est le revêtement des surfaces en couche mince (thin film coatings) d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) dans l'industrie des écrans à cristaux liquide (LCDs), aussi les matériaux hybrides {partie organique (polypyridine) et partie inorganique (métal de transition) }sont utilisés par exemple dans des photos sensibilisateurs et espèces de relais électroniques dans les systèmes photochimiques dirigés vers la conversion et le stockage d'énergie solaire [18.19].

Les matériaux hybrides ont également pénétré les domaines de la construction, de l'emballage, du textile et de l'isolation thermique et phonique. Ils envahissent progressivement les domaines de la photonique, la micro-électronique, la micro-optique, les composants de circuits imprimés, microlentilles, guides d'onde, cristaux photoniques et miroirs pour cavité laser, ne sont que quelques exemples de leur utilisation [14]. Certains hybrides sont en émergence dans le domaine de l'énergie sous la forme de piles flexibles, de cellules photovoltaïques hybrides et de membranes pour piles à combustibles. Les sciences environnementales bénéficient de la mise au point de matériaux hybrides dans des domaines comme ceux concernant les capteurs et biocapteurs, la catalyse et la biocatalyse, la séparation et les membranes sélectives et multifonctionnelles. Dans le domaine des applications médicales et de la cosmétique, les hybrides sont développés sous la forme d'implants et de ciment dentaires, de prothèses pour les soins et la protection des cheveux et de la peau.

Par ailleurs, la plupart des matériaux hybrides sont non-toxiques et peuvent servir de particules d'encapsulation pour le transport de composés médicamenteux dans un organisme vivant [20.21]. Ces derniers offrent notamment de belles perspectives pour des applications médicales, des brevets ont aussi été déposés dans d'autres domaines comme les cosmétiques ou l'imagerie médicale [22.23]. Ainsi, il semblerait que ces nouveaux matériaux puissent fournir de nombreuses autres. La figure I.5 représente quelques exemples d'utilisation de matériaux hybrides.



Figure : I.6 : Quelques exemples d'utilisation de matériaux hybrides [24].

I.5. Conclusion :

Le but principal pour l'utilisation des hybrides est la capacité d'ajuster leurs propriétés mécaniques.

Les propriétés des matériaux liés par des types des liaisons ont permis aux chercheurs de faire une combinaison entre les matériaux organiques et inorganiques, cette dernière engendre un nouveau type de matériaux qui est les matériaux hybrides. Le but principal pour l'utilisation des hybrides est la capacité d'ajuster leurs propriétés mécaniques. Ces nouveaux matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines.

I.6. Références :

- [1] <http://www.pmmh.espci.fr/fr/Enseignement> .
- [2] S. Pommier. Documents concernant la recherche et l'enseignement. Matériaux. Mécanique des matériaux, saphire Sciences appliquées en physique et ingénierie. Ecole normale supérieure. Paris-saclay.
- [3] J.E. Gordon. Structures et Matériaux. Pour la Science. Belin. 1994.
- [4] M.F. Ashby, D.R.H. Jones. Matériaux : Propriétés et applications. Dunod. 1996.
- [5] W. D. Mean. Stress and Strain (basic concepts for geologists). Springer. Verlag .1976.
- [6] P. Lours, F. Baillon. École des mines Albi-Carmaux. Au cœur des Matériaux cristallin. 2. 2015.
- [7] http://www.college-de-france.fr/media/clement-sanchezUPL5460438176618849830_Sanchez.pdf
- [8] J. Livage, M .Henry, C .Sanchez. Progress in solid State Chemistry. Vol 18, p 259.1988.
- [9] C.Sabchez, F.Ribot, Designof. organic-inorganic materials synthesized viasol-gel, Chemistry. new journal of chemistry. Vol18, p 1007. 1994.
- [10] O. Boubekka. Synthèse et caractérisation de matériaux hybride organique –inorganique. Thèse : Doctorat en physique. Université Constantine. 2011.
- [11] C. Sabchez in Masson (Ed) : Matériaux Hybrides- Arago 17 Observatoire Français des Techniques Avancées , Paris. Vol I, p.27. 1996.
- [12] J. Jabbour. Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique- inorganique à base d'un époxysilane : Application à la réalisation de circuits photoniques. Thèse : Doctorat discipline Milieux denses et matériaux. 2007.
- [13] W. Gacitua, A. Ballerini, J. Zhang. Polymer nanocomposites : Synthetic and Natural Fillers A review. Maderas.Ciencia y tecnologia. Vol 7(3), p159-178. 2005.
- [14] M. Tomohiko, S. Motofumi, T. Shizuo, T. Yasunori. Organic Light-Emitting Materials and Devices III, Proc .SPIE. Vol 3797, p367-374.
- [15] B. Sahut, P. Roy. Protavie SGFP: des sol-gels pour couches minces photochrome rapides. revue verre. Vol 6 n°5. 2000.
- [16] N.N. Voevodin, N.T. Grebakh, W.S. Soto, F.E. Arnold et M.S. Donely Surface and Coatings Tech. Vol 140, p.24. 2001.
- [17] S. Augy, C. Guerin, J. Lamour. Atelier Santé Environnement –ENSP-Rennes. 2006.
- [18] V. Amani, N. Safari, H. R. Khavasi. J.Polyhedron. Vol 26, p 4257-4262. 2007.

- [19] M. Boutebdja. Mémoire : Magistère en cristallographie. Synthèse et études structurales des complexes de coordination magnétique. Université de Constantine. 2011.
- [20] R. Langer, J. Control. Release. Vol 62, p7-1. 1999.
- [21] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. J. Yamamuro, Biomed. Mater. Res Vol 24, p721-734. 1990.
- [22] C. Sanchez, J. Mater Chem. Vol 15, p 3559-3592. 2005.
- [23] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole. Chem. Soc. Rev. Vol 40, p 696-753. 2011.
- [24] L. Nicole, L. Rozes, C. Sanchez. Adv. Mater. Vol 22, p3208-3214. 2010.

Chapitre : II

Les métaux de transition

II.1. Introduction :

Les métaux de transition ont été, ainsi, appelés parce qu'il semble assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments [1].

Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 constituent les métaux de transition, ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme « les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie ». La figure ci-dessous représente ces éléments :

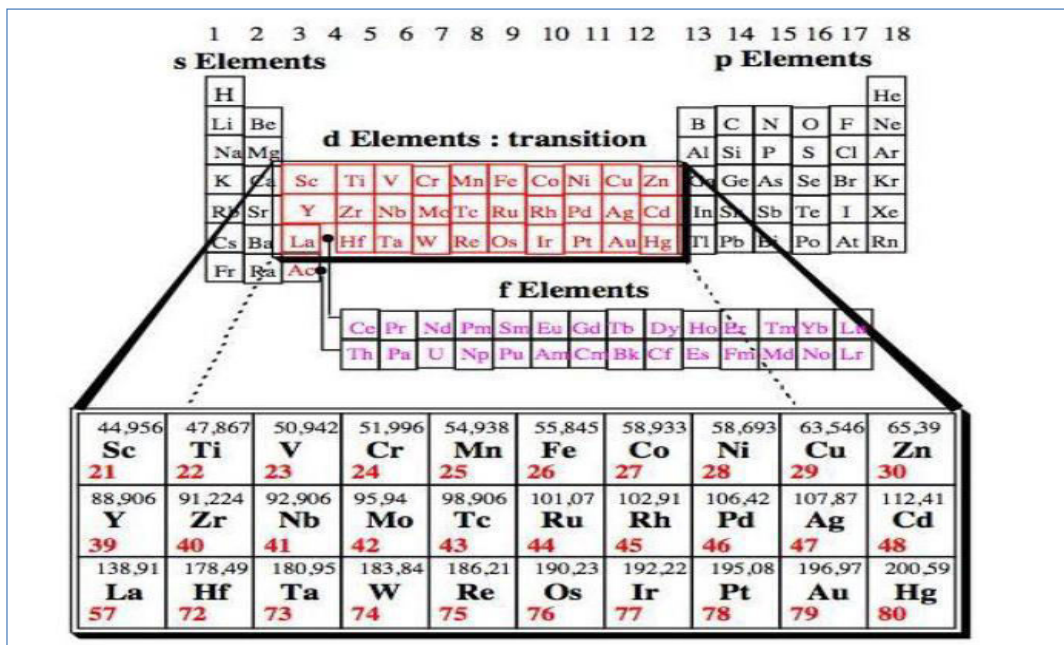


Figure II.1 La passerelle des métaux de transition [2].

II.2. Définition des métaux de transition

Un métal de transition est un élément qui possède une sous-couche **d** ou **f** incomplète dans l'un de ses états d'oxydation usuelle [3].

On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

- ✓ **Les métaux nobles** : Dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène, mais qui s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments, ces éléments sont souvent rares et donc chers (ex : platine, or ...).

- ✓ **Les métaux non-nobles** : Leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène mais qui s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles (ex : cuivre, cadmium, ...).

II.3. Configuration électronique

On peut définir les éléments de transition comme des éléments de la couche **d** incomplète dans l'un de leurs états d'oxydation, il y a 5 orbitales **d** donc 10 éléments par ligne (3d, 4d, 5d).

La configuration électronique de l'état fondamental est indiquée dans la figure II.2 pour chaque élément de transition. Les configurations électroniques sont les plus souvent $3d^n4s^2$, $4d^n4s^2$ et $5d^n4s^2$, mais les configurations stabilisées par interaction d'échange (l'état fondamental est l'état de spin maximal) interviennent pour le chrome $3d^54s^1$, le cuivre $3d^{10}4s^1$ et l'or $5d^{10}6s^1$, ce que l'on traduit souvent par un niveau d'énergie à moitié rempli ou totalement rempli a une très grande stabilité, mais il existe des cas plus nombreux « d'exceptions » en $5s^1$ dans la deuxième ligne [3].

D'une façon générale, les orbitales **d** sont accessibles et participent à l'établissement de « liaisons de coordination ». L'énergie du champ des ligands est extrêmement importante pour la réactivité et les propriétés des éléments de transition. Les bons nombres quantiques pour décrire l'état fondamental des éléments de transition sont L et S mais le couplage spin-orbite augmente avec Z. La figure II .2 représente la configuration électronique des éléments **d**.

[Ar]	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
[Kr]	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4d	1	2	4	5	5	7	8	10	10	10
5s	2	2	1	1	2	1	1	0	1	2
[Xe]	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
4f	0	14	14	14	14	14	14	14	14	14
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2

Figure II.2 Configuration électronique des éléments d [3].

II. 4. Propriétés des métaux de transition :

- Les éléments de transition ont plusieurs valences ou nombre d'oxydation de +1 à +8. Dans les composés organométalliques caractérisés par des liaisons entre les métaux et les groupes organiques, les métaux de transitions peuvent parfois avoir des degrés d'oxydation négatifs.
- Les éléments de transitions possèdent des propriétés métalliques caractéristiques, comme la malléabilité, la ductilité, une grande conductibilité thermique et électrique et un aspect métallique, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions, ces composés étant vivement colorés.
- Les éléments de transition ont, en général, une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée, ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche **d** de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus le métal est fort.

II.5. Formation des complexes

Les quatre caractéristiques communes des métaux de transition :

- ✓ ils forment des composés colorés.
- ✓ Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- ✓ Ce sont des bons catalyseurs.
- ✓ ils peuvent former des complexes.

Une caractéristique des métaux de transition est la facilité à 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. 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 orbitaux vides du métal. La figure I.3 représente la liaison coordinatrice.

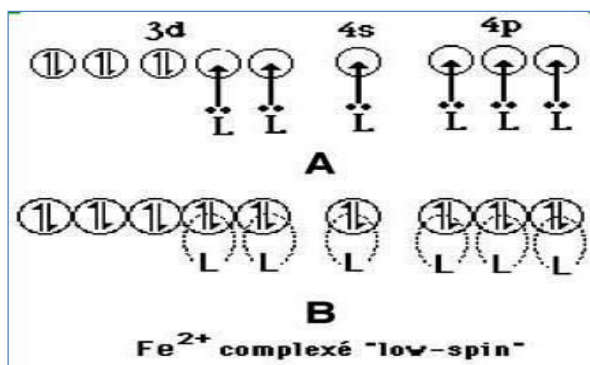


Figure II. 3 La liaison coordinatrice [1].

La liaison coordinatrice est considérée comme une donation de paires d'électrons en provenance de la molécule ligand **L** (A), on peut aussi la définir comme une mise en commun de ces paires.

La chimie de coordination est essentiellement celle des métaux de transition d. Elle doit avoir son nom de la nature de la liaison dans les composés formés qui est dite liaison de coordination, liaison dative ou liaison donneur-accepteur.

II.6. La liaison de coordination

Les liaisons entre les ligands et l'ion central d'un complexe sont dites liaisons de coordination, différentes des autres liaisons classique, ionique, covalents.

En général les ligands sont des donneurs d'électrons (base de LEWIS), ils présentent aux moins un doublet électronique libre, ce qui leur permet de transférer des électrons vers le métal, on obtient alors une liaison beaucoup plus forte que les classiques, il s'agit d'une liaison de coordination. Le schéma ci-dessous représente la formation d'une liaison de coordination.

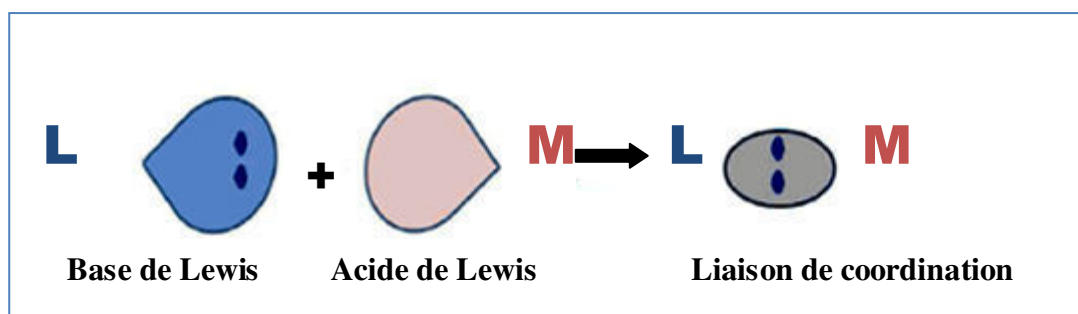


Figure II.4 : Représentation schématique de la formation d'une liaison de coordination [4].

II.7. Les complexes de métaux de transition

II.7.1. Définition des complexes

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré des groupes donneurs d'électrons appelés ligands suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre chargé positivement ou négativement, le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé), les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement (ou positivement). On distingue trois zones autour de cet ion.

- **La sphère de coordination interne (ou 1^{ère} sphère de coordination) :**

Les molécules de solvant sont parfois, des anions directement fixés sur le cation, cette zone peut être souvent bien caractérisée (nombre et position des ligands).

- **La sphère de coordination externe (ou 2^{ème} sphère de coordination) :**

Les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique de cation mais ne sont pas directement fixés sur lui, ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène, cette zone est difficile à analyser. Le schéma ci-dessous représente la sphère de coordination externe.

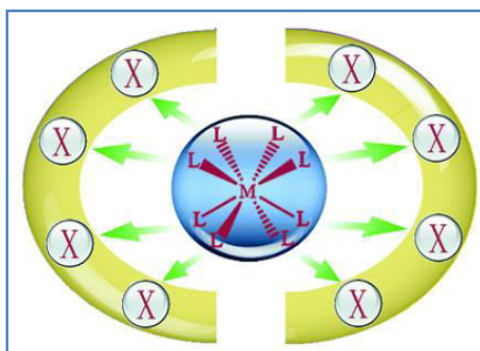


Figure II.5 : Représentation schématique de la sphère de coordination externe [4].

- **Le solvant non influencé par le cation**

Des échanges se déroulent continuellement entre le solvant et les sphères de coordination, si bien qu'il faut considérer l'édifice complexe en tant qu'une structure moyenne. Lorsqu'un cation se déplace au sein d'une solution il emporte avec lui ses deux sphères de coordination.

II.7.2. Différents types des complexes

Dans les différents types des complexes, on peut distinguer :

❖ Complexes simples (les autos complexés)

Ce sont ceux dans lesquels chaque coordinaat n'est lié à l'ion central que par une seule liaison de coordinence. Le complexe formé peut être un ion positif $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ ou un ion négatif $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, il existe également des composés qui ont une composition analogue à un sel simple alors que leur comportement est analogue à celui des complexes lorsqu'ils sont en solution. Ce sont les autos complexées comme le chlorure mercurique HgCl_2 et le $\text{Hg}(\text{CN})_2$ [5]. Dans ce cas, les coordinaats sont appelés coordinaats unidentés, car ils sont fixés en un seul point en l'ion métallique tel que l'eau, l'ammoniac et les ions halogénures [6].

❖ Les complexes internes

Encore appelés les chélates, dans ce type de complexes, un coordinaat multi denté, constitué par un ion ou une molécule organique, contracte toutes ses liaisons avec un même ion central. De tels coordinaats sont encore appelés chélateurs, un exemple est donné ci- dessous, le chélate avec un cation métallique M.

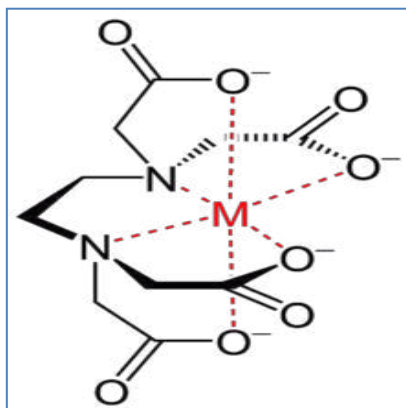


Figure. II.6 : Exemple d'un complexe chélate de l'EDTA avec un cation métallique.

II.7.3. Structures géométriques des complexes

La structure d'un complexe de coordination dépend de son nombre de coordination. Les éléments de transitions 4 et 6 sont plus fréquents. Le nombre de liaisons métal-ligand dépend de la taille de la charge de l'ion métallique, de la configuration électronique et des ligands. La quasi totalité des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, ils adoptent alors des géométries différentes. Le nombre de coordination d'un atome est compris entre 2 et 12, ce

qui montre bien que cette notion est caduque pour prévoir la structure d'un complexe de coordination.

Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre, etc. Le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6, de par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries 4d et 5d pourront avoir des nombres de coordination grands. Une autre théorie intermédiaire entre la coordination et la théorie des orbitaux moléculaires est la théorie du champ cristallin, cette théorie est excellente pour faire des prévisions empiriques mais manque de base physique.

II.7.4 Stéréochimie des complexes de coordination

Dans la construction des matériaux hybrides de coordination, l'ion métallique de transition peut servir comme un connecteur versatile, Il peut y avoir plusieurs géométries de coordination (linéaire, trigonal plane, en forme de T, tétraédrique, plan carré, pyramidal carré, trigonal bipyramidale, octaédrique, trigonal prismatique et pentagonale bipyramidale)

Comme le montre la figure II.5.

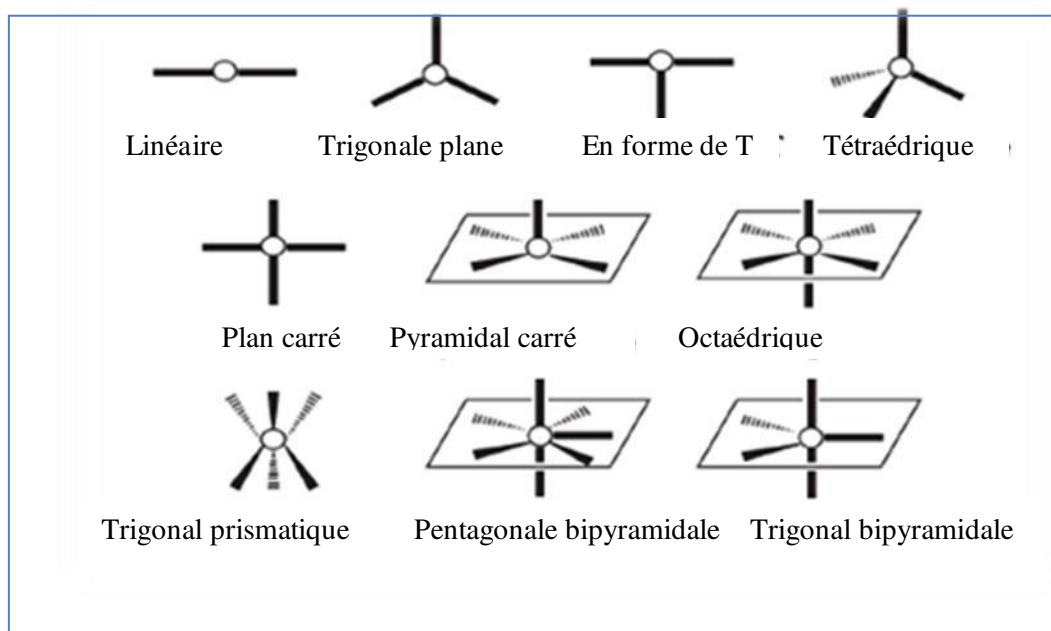
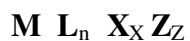


Figure II.7 : Différentes géométries de coordination d'un ion métallique [7].

II.7.5. Représentation empirique des complexes :

Dans une représentation empirique M.L.H Green propose de représenter n'importe quel complexe de coordination sous la forme générale :



Métal M : Métal de transition entourant des ligands **L.X.Z.**

Ligand L : Ceux qui apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal notés L_n , n étant le nombre de paires d'électrons données au métal.

Ligand X : apportent un ou nombre impair d'électrons au métal notés X (un électron) ou L_nX , n étant le nombre impair d'électrons donnés au métal.

Si un ligand L ou L_n ne prend formellement aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand puisqu'il s'agit d'une liaison donneur –accepteur, le ligand X ou L_nX partage la liaison avec le métal en lui demandant un électron comme dans une liaison covalente en chimie organique [8].

Ligand Z : Les ligands Z sont des acides de Lewis qui n'apportent aucun électron au métal mais au contraire se lient au métal pour acquérir leur doublet manquant (ex : BH , $AlMe_3$).

II.7.6. Les caractéristiques d'un complexe :

Un complexe est caractérisé par les paramètres suivants :

- ❖ Le nombre d'électrons autour de métal :

$$NE = m + 2n + x$$

- ❖ Le nombre de ligand

$$NL = n + x + z$$

- ❖ Le nombre de valence du métal

$$NV = x$$

Qui est une notion formelle, liée à la notion de degré d'oxydation utilisée en chimie minérale, mais qui ne préjuge pas de la densité électronique réelle sur le métal [9].

II.7.7. Propriétés magnétiques et optiques des complexes de métaux de transition

Les complexes de métaux de transition avec leurs sous niveaux n d incomplets possèdent des propriétés optiques et magnétiques (dia ou paramagnétique) qui dépendront de la nature de la liaison dans le complexe.

II.7.7.1. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique M qui est un moment induit, est la résultante du moment de spin ($\vec{\mu}_s$) et du moment orbital ($\vec{\mu}_L$), pour un élément de transition engagé dans un complexe, le moment orbital μ_L est le plus souvent nul (parce que bloqué), M ne dépend donc que du moment de spin (μ_s), le moment magnétique s'exprime par le nombre effectif de magnétons de Bohr (n_{eff}). Le schéma ci-dessous représente la formation du moment magnétique M .

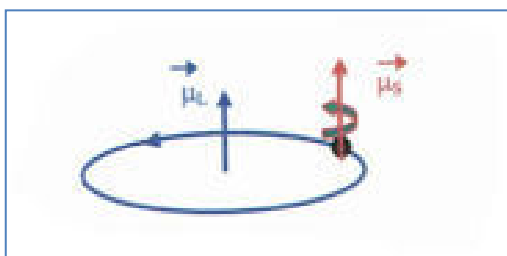


Figure II.8 Représentation schématique la formation du moment magnétique M [10].

Donné par :

$n_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$ avec n = nombre d'électrons célibataires ou encore

$n_{\text{eff}} = 2 \sqrt{S(s+1)}$ où S correspond au spin de l'atome ($S = n \times 1/2$)

(Magnéton de Bohr : moment magnétique associé à une mole d'électrons ; $1\mu\beta = N \cdot \beta = N \cdot \frac{he}{4\pi mc}$)

Dans le tableau suivant, nous présentons quelques exemples du moment magnétique des éléments de transition :

Tableau II.1 : Moment magnétique des éléments de transition [10].

n = nombre d' e célibataire	1	2	3	4	5
S	1/2	2/2	3/2	4/2	5/2
n_{eff}	1.73	2.82	3.87	4.90	5.92
Exemple	1.95 pour CuSO ₄ , 5H ₂ O	2.80 pour K ₃ CrF ₆	3.71 pour Cr(NH ₃) ₆ I ₃	4.95 pour K ₃ MnF ₆	5.86 pour MnSO ₄ , 4H ₂ O

On distingue deux types de composés :

- ✓ Un composé est **paramagnétique** s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés c'est à dire des électrons célibataires ; il est attiré par un champ magnétique.
- ✓ Un composé est **diamagnétique** si tous ses électrons sont appariés ; il est repoussé par un champ magnétique.

II.7.7.2. Propriétés optiques

a - Origine de la couleur d'un complexe métallique

Pour un observateur donné, la couleur d'un objet éclairé par une source lumineuse est réglée par l'ensemble des rayonnements que celui-ci renvoie, c'est l'ensemble des rayonnements lumineux que celui-ci n'a pas absorbé. Dans le cas des composés contenant des métaux de transition, l'absorption s'explique principalement par des transitions électroniques d-d pour laquelle un électron passe d'un niveau d'énergie à un autre, cette transition a un niveau assez faible d'absorbance car elle correspond à des transitions permises de spin mais interdites de géométrie, cependant il existe des transitions entre cent et mille fois plus intenses de celles électroniques d-d, qui correspondent soit à des transferts de charge (TC) entre métal et ligand, soit à des transitions électroniques type $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le ligand [11].

b-Transitions d-d : l'ion libre et la théorie du champ cristallin

Les métaux de transitions **d** sont connus par le remplissage incomplet des couches **d**. Pour un ion libre toutes ces orbitales ont la même énergie, des molécules dites « ligands » s'approchent jusqu'à ce qu'une liaison se forme, une modification du champ d'ion central et une levée de dégénérescence des orbitales d a lieu (éclatement du champ cristallin), cet éclatement des orbitales vise à minimiser les répulsions des électrons d de l'ion par les doublets électroniques des ligands.

Les orbitales qui s'approchent des ligands sont déstabilisées, les autres sont stabilisées (conservation de l'énergie), par exemple, dans le cas d'un champ octaédrique (approche de 6 ligands suivant les directions xx' , yy' et zz'), les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont stabilisées alors que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont déstabilisées comme le montre la figure II-6. En symétrie octaédrique, une seule transition (Figure II.9 flèche noire) devrait être observée. Cependant, pour les complexes octaédriques de configuration d^9 (cas du cuivre (II)), une stabilisation du complexe apparaît (effet Jahn-Teller). Elle se traduit par une élévation des liaisons suivant l'axe z. Le complexe passe de la symétrie octaédrique à la symétrie plan-carré.

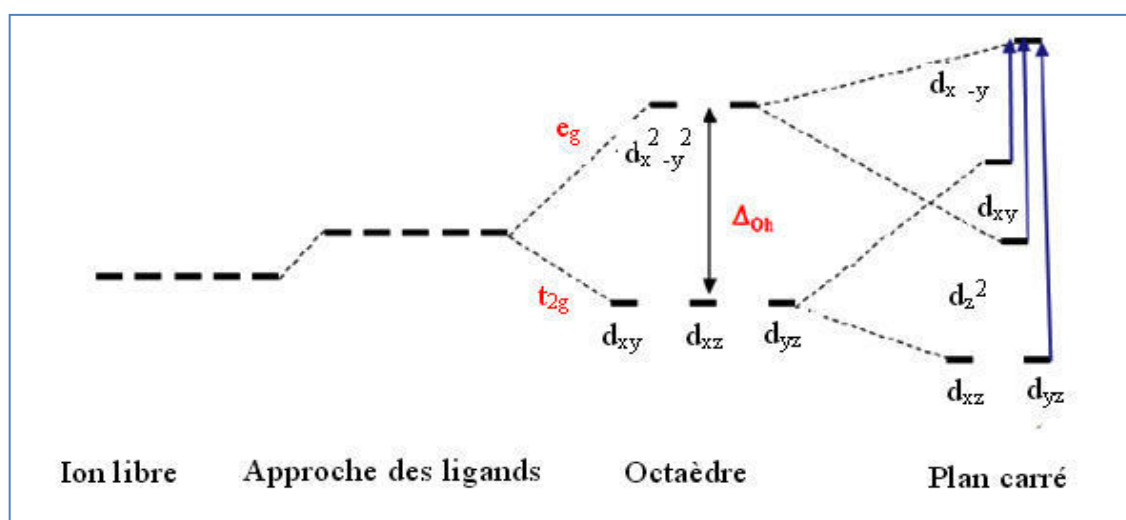


Figure II.9 Levée de dégénérescence des orbitales 3d d'un élément de la série de transition en environnement octaédrique [11].

Ainsi, lorsque l'on tient compte de la distorsion due à l'effet Jahn-Teller, trois transitions sont théoriquement observables (Figure II.7, flèches bleues), cependant il arrive généralement que la transition de plus haute énergie se situe dans l'Ultraviolet proche du visible et qu'elle soit masquée par des transitions énormément plus intenses (TC par exemple). Les métaux de transition ont une intensité de la couleur produite par une transition d-d en environnement octaédrique est relativement faible. La différence d'énergie entre les orbitales impliquées dans le transport d'électrons est liée à la longueur d'onde absorbée, selon la relation :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_{abs}} \dots \dots \dots (II.1)$$

- ΔE : Représente la différence d'énergie entre deux niveaux.
- h : La constante de Planck.

- c : La vitesse de la lumière dans le vide.
- λ : Abs La longueur d'onde absorbée.

La position des bandes d'absorption est sensible à la coordination, l'environnement et au type de liaison de l'ion métallique.

c - Colorations dues au transfert de charge métal-ligand

Au niveau du cation métallique, des transitions d-d intervenant, il existe des « Mouvements électroniques » d'amplitude plus grande pour lesquels un électron de valence d'un atome peut temporairement occuper un orbital vide d'un autre atome. Une excitation lumineuse provoque le transfert.

La formation des orbitales moléculaires est due à la combinaison des orbitales du cation et celles des ligands. Les orbitales de valence ont une énergie qui dépend en première approximation de l'électronégativité des atomes [11], donc celles du métal ont, en général, une énergie supérieure à celles des ligands. En effet, quand les orbitales se combinent les OM liantes de plus basse énergie, ont le caractère marqué d'orbitales des ligands (orbitales σ et π , Figure II.8), alors que les orbitales anti-liantes (orbitales π^* et σ^* , figure II.10), de plus haute énergie possèdent le caractère d'orbitale de cation. L'excitation d'électrons depuis un niveau liant ou non liant de basse énergie vers n niveau vide ou partiellement vide d'énergie supérieure s'appelle un transfert de charge [11].

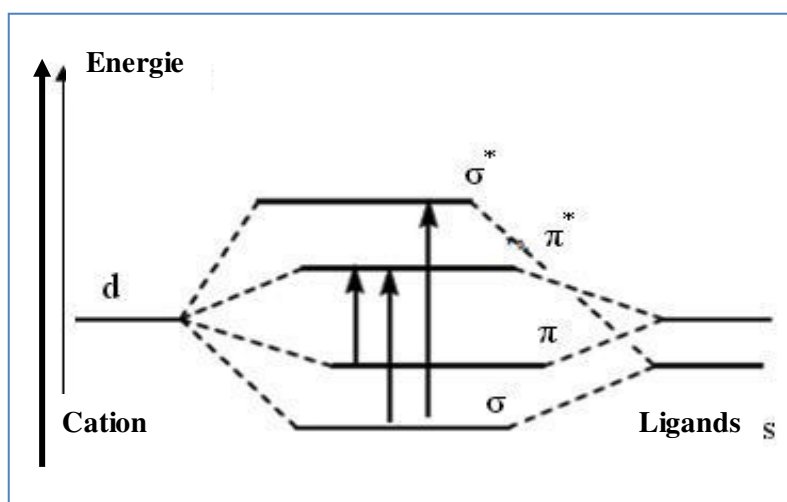


Figure II.10 : Schéma simplifié d'un diagramme d'orbitales moléculaires [11].

Les orbitales anti-liantes sont notées *. Les flèches indiquent les transitions de charge possibles [11].

La coloration est seulement imputable au transfert de charge, pour les ions dont la sous couche **d** possède la configuration d^0 ou d^{10} , (cas du Cu^+). L'absorption due au transfert de charge est cent à mille fois plus intense que celle due aux transitions d-d, car elle n'est pas soumise aux mêmes règles de sélection et dépend de la covalence de la liaison. Par conséquent, des variations importantes de la couleur peuvent être obtenues avec de très faibles quantités de matière.

L'énergie du transfert de charge est diminuée par une forte électronégativité et une augmentation du pouvoir réducteur du ligand [11] et ont pour conséquence que l'absorption s'observe dans le visible.

d - Colorations dues à la délocalisation électronique

La coloration d'un très grand nombre de molécules organiques est due à la présence d'électrons qui peuvent se déplacer à travers un système conjugué de liaisons π (liaisons simples et doubles alternées). Les électrons sont distribués dans des orbitales moléculaires délocalisées sur l'ensemble d'atomes liés [11].

L'énergie d'excitation des électrons dans ces orbitales délocalisées peut être induite par l'absorption d'un rayonnement dans le visible.

II.8. Les applications des métaux de transition

On trouve les éléments de transition vraiment partout, de l'industrie mécanique comme éléments structuraux (fer, aciers, font) aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétique), de l'industrie des pigments (fer-bleue de Prusse, titane, zinc.....) à la catalyse homogène et hétérogène. L'utilisation des particules de cuivre noyées dans une matrice polymère permet le développement de nouveaux matériaux plastique ayant un comportement antimicrobien contrôlé [13]. En outre, c'est un élément indispensable à de nombreux processus vitaux, il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique, oxydase et la tyrosinase mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. Par ailleurs, les complexes du cuivre (II) ont particulièrement attiré l'attention comme des alternatives prometteuses pour agent anti-tumoral [14] et comme agents antiviraux et agent anti-inflammatoire [15].

II.9. Référence

- [1] M. Gerloch et EC Constable. Trans. metal chem. Editions VCH. Weinheim. New York, Tokyo, p 211. 2000.
- [2] K. Bentayeb. Etude spectroscopique des complexes organométallique à base d'amine dans le metanol . Thèse : Doctorat en science chimie. Université d'Oran. 2017.
- [3] <http://www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/L2/205/205Chapitre3>.
- [4] L. Lattaffi. Synthèse et étude structurale des polymères de coordination à base de cadmium(II) et de ligand chelatant N/O donneur. Mémoire : Master en chimie des Matériaux. Université Larbi Ben M'hidi. Oum El Bouaghi. 2018.
- [5] M. Guernet et M. Hamon. Abrégé de chimie analytique. tome I. 2ème édition. Masson. 1990.
- [6] M. Chikhi. Etude de la complication des cations métallique en vue de leur séparation par Un procède membranaire. Thèse : Doctorat d'état en En génie des procédés. Université de Constantine. 2008.
- [7] M. Boutabdja. Synthèse et étude structurale des complexes de coordination magnétique. Mémoire : Magister en Cristalochimie. Université de Constantine. 2011.
- [8] D. Astruc. Chimie organométallique et catalyse. Partie A. EDP. Sciences. 2013.
- [9] F. Volatron, P. Chaquin. Décompose électroniques dans les complexe des métaux de transition (1/7). Définitions générales. 2018.
- [10] http://ressources.univlemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04Chimie_descriptive/res/Chimie_descriptive-el3d.pdf.
- [11] J.P. Jolivet. La couleur des solides. bulletin de l'union des physiciens. 785, p 999-1028. 1995.
- [12] C. Santoro. Cractérisation de composés hybrides organique-inorganique à base de cuivre rencontrés en peinture :étude de leur formation et transformation. Thèse : Doctorat en chimie. Université de Cergy Pontoise français. 2013 .
- [13] H. Plaza, k. Delgado. Polymeric Materials with Antimicrobial Activity. From synthesis to Applications. chapitre 13, p 351. 2013.
- [14] C. Santini, M. Pellei, V .Gandin, M. Prochia, F. Tisato, C. Marzano. Chem. Rev Vol 114, p 815-862. 2014.
- [15] W. C. Vosburg, G. R. Cooper. J Am Chem. Soc. Vol 63. p 437- 444. 1941.

PARTIE II

Chapitre : I

Techniques utilisées

Dans cette partie, on va décrire les différentes techniques utilisées pour l'étude et la caractérisation des molécules.

- ✓ Les échantillons sont caractérisés essentiellement par la technique de diffraction des rayons X (DRX) sur un monocristal.
- ✓ Le microscope électronique à balayage (MEB) examine la microstructure.
- ✓ L'analyse spectroscopique par l'infrarouge et Raman, permet de nous donner les modes de vibrations qui existent dans notre complexe. Ces analyses confirment la présence de certaines liaisons.
- ✓ L'analyse spectroscopique (UV-Visible) peut aider à mesurer le gap HOMO-LUMO.

I.1. Diffraction des rayons X sur monocristal :

La cristallographie est par excellence la méthode d'analyse la plus adaptée dans la mesure où elle procure des informations précises sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace. Pour remonter à la structure tridimensionnelle, des intensités diffractées sont traitées, corrigées des facteurs physiques et soumises à des transformées de Fourier et des itérations d'affinement par la méthode moindres carrés jusqu'à ce que le modèle calculé de la molécule coïncide avec le modèle observé.

I.1.1. Diffraction des rayons X et transformée de Fourier :

Lorsqu'un cristal est soumis à un flux de rayons X, un phénomène de diffraction a lieu aboutissant à la création de nouveaux faisceaux de rayons X sous des angles et d'intensités bien spécifiques. La figure suivante présente le principe de la diffraction des RX sur un monocristal.

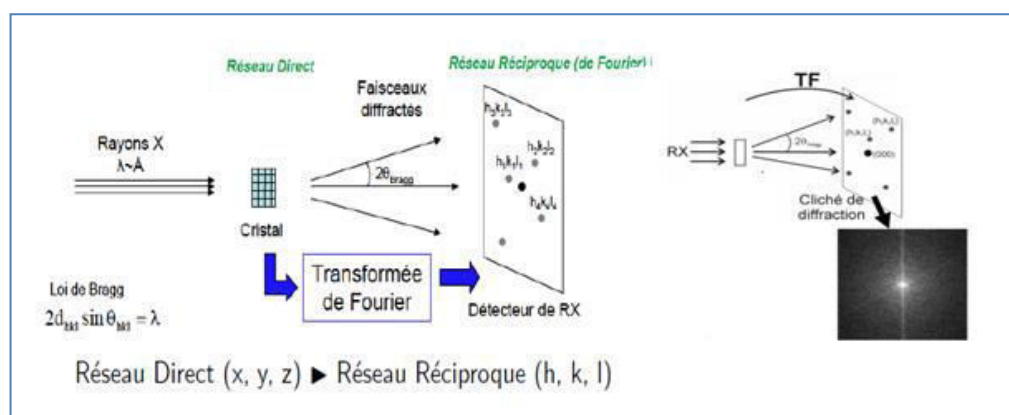


Figure : I.1 : Principe de la diffraction des RX sur un monocristal [1].

• **Les taches de diffraction :**

Espacement → métrique (symétrie) {triclinique, monoclinique et orthorhombique, quadratique, hexagonal, rhomboédrique et cubique /maille a,b,c et α, β, γ }. Intensité → structure (nature chimique, position et agitation thermique des atomes). Dans le cadre de la théorie de la diffraction cinématique des rayons X, les intensités de diffraction sont déterminées par la relation :

$$I(\mathbf{hkl}) = |F(\mathbf{hkl})|^2 = F(\mathbf{hkl}) \cdot F^*(\mathbf{hkl}) \quad \dots I.1$$

Où $F(\mathbf{H})$ sont les coefficients de Fourier de la fonction de densité électronique du cristal $\rho(\vec{r})$

$$F(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

Ces facteurs de structure sont donc généralement des nombres complexes que l'on peut représenter sous forme polaire :

$$F(\mathbf{hkl}) = |F(\mathbf{hkl})| \cdot e^{i \varphi(\mathbf{hkl})}$$

Avec le module $|F(\mathbf{hkl})|$ et la phase $\varphi(\mathbf{hkl})$.

Cependant comme le montre la première relation, le processus de mesure ne donne accès qu'au module de cette Transformée de Fourier, l'information de la phase étant alors perdue.

(Contrairement à ce qui se passe en microscopie optique ou électronique où l'utilisation d'une lentille permet de former directement une image agrandie de l'objet à étudier (Figure I.2 1b)).

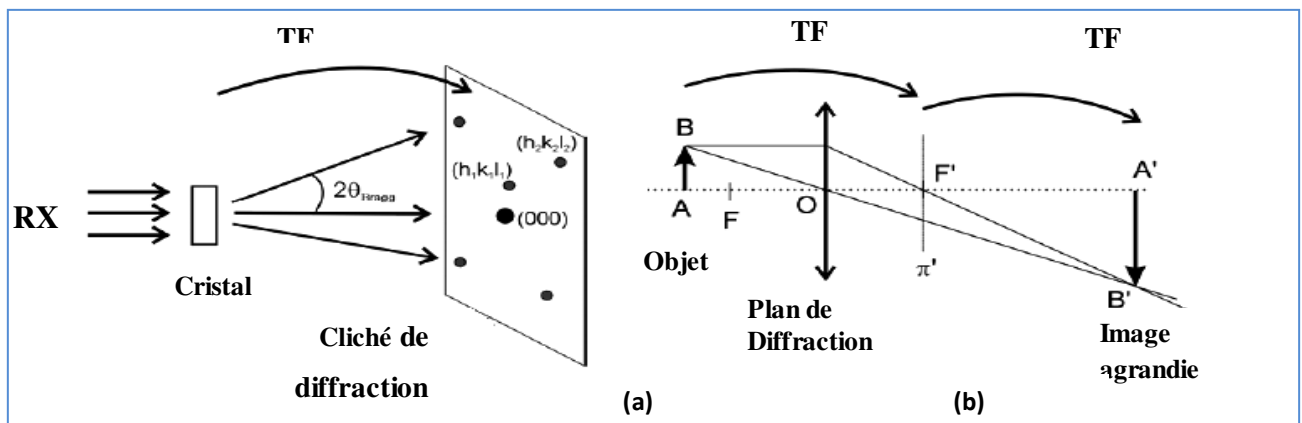


Figure I.2 : Diffraction des rayons X (a) et Microscopie optique et diffraction électronique (b) [1].

Ces facteurs de structure peuvent également être vu comme l'amplitude résultante de l'onde électromagnétique X sous l'angle 2θ due à la somme des contributions des différents atomes composant la maille ($f_j(\mathbf{H})$ facteur de diffusion atomique de l'atome j), pondérées par un facteur prenant en compte les déphasages des ondes individuelles des atomes placés en des lieux différents ($e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{jj}}$)

$$\mathbf{F}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} f_j(\vec{H}) \cdot e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{jj}}$$

$$f_j(\vec{H}) = \int \rho_j(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

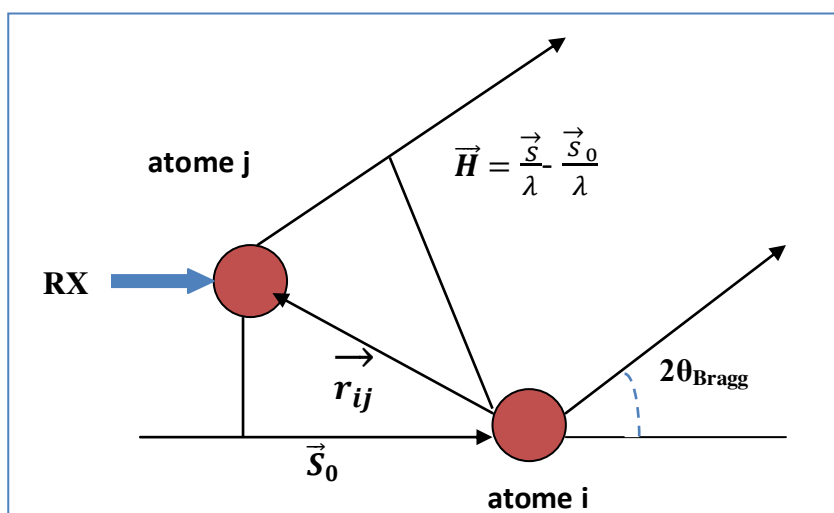


Figure I.3 : Différence de marche introduit par deux atomes séparés de \vec{r}_{ij} [1].

La perte de l'information sur la phase des facteurs de structure empêche alors toute reconstruction directe de la fonction densité électronique $\rho(\vec{r})$ à partir de l'expérience de diffraction. Dans la pratique, ce problème est contourné en recherchant quel modèle atomique du cristal reproduit au mieux les intensités diffractées mesurées (résolution structurale et l'affinement) [1].

I.1.2. Appareillage de Diffraction des rayons X sur un monocristal :

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles kappa CCD Bükér-Nonius équipé d'une caméra CCD (Figure. I.4), le rayonnement $K\alpha$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.



Figure I.4 : Diffractomètre automatique à quatre cercles kappa CCD [2].

Cet appareillage est basé sur un goniomètre et comprend quatre éléments principaux.

1-Une source : De rayon X dont l'anticathode est en molybdène et alimentée par un générateur stabilisé, fonctionnant généralement sous 50KV et 26-32 Ma.

2-Un monochromateur : A lame de graphite qui permet de sélectionner les raies $K_{\alpha}(\lambda=0.7103\text{Å})$ du molybdène.

3-Une tête Goniométrique : Grâce à la combinaison des rotations des trois axes de rotation ϕ , ω et κ (Figure I.5) , il est possible de donner n'importe quelle orientation au cristal qui se positionne au centre optique , par l'intervention du paramètre de translation D_x du détecteur et pour améliorer la résolution structurale, les principales caractéristiques du goniomètre sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Les principales caractéristiques du goniomètre.

Angle	Balayage	Vitesse	Résolution
Phi	$\pm 180^{\circ}$	0.0012-3000°/min	$\pm 0.0015^{\circ}$
Kappa	$\pm 175^{\circ}$	0.009-2000°/min	$\pm 0.0010^{\circ}$
Oméga	210°	0.009-2000°/min	$\pm 0.0010^{\circ}$
Thêta	-10° -à $+66^{\circ}$	0.009-2000°/min	$\pm 0.0010^{\circ}$
D_x	25-170mm	2000mm/min	$\pm 0.5\text{mm}$

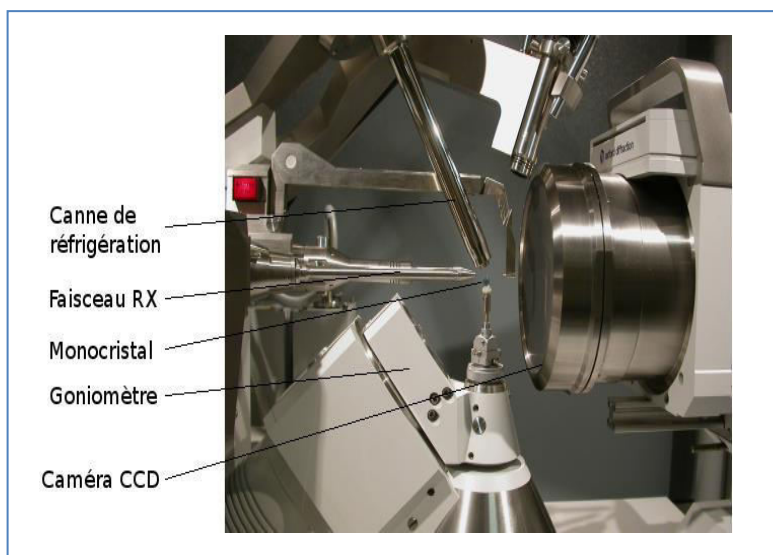


Figure I.5 : Tête Goniométrique et les axes de rotation [2].

Le premier cercle correspond à la rotation du détecteur dans le plan horizontal, formant un angle **2 théta (2θ)** avec le faisceau direct. Le second cercle, **oméga (ω)** produit une rotation de l'armature circulaire contenant le cristal autour d'un axe vertical. Le troisième cercle, **khi(χ)** permet une rotation du cristal à l'intérieur de l'armature circulaire, selon un axe de rotation horizontal. Finalement, le dernier cercle, **phi (φ)** correspond à la rotation du cristal sur lui-même.

4-Le détecteur CCD bidimensionnel :

Les détecteurs ponctuels ont peu à peu laissé la place aux détecteurs bidimensionnels CCD qui permettent d'enregistrer des portions entières de l'espace réciproque, de visualiser les images de diffraction et donc de juger de la qualité du cristal.

Les avantages du détecteur CCD sont [3] :

- L'enregistrement simultané de plusieurs réflexions.
- La rapidité de l'enregistrement.
- Le temps de mesure est indépendant de la taille de la structure.
- L'examen des échantillons est rapide.
- La possibilité d'enregistrer sans études préliminaire.
- L'enregistrement complet des figures de diffraction (et pas seulement les réflexions de Bragg).
- La réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de la maille.

- La tolérance vis-à-vis des cristaux de mauvaise qualité.
- La visualisation du réseau réciproque d'où la possibilité de détection des défauts cristallins (Macles, cristaux multiples).

I.1.3. Partie expérimentale :

I.1.3.1. Montage et centrage du cristal :

Après la synthèse des produits, nous avons obtenu des cristaux qui sont utilisés pour l'étude structurale, à l'aide des données de diffraction acquise avec un diffractomètre.

Nous avons choisi un monocristal pour la diffraction, le choix du monocristal et son montage sur le goniomètre sont des opérations très délicates qui requièrent beaucoup de patience, de ténacité, les étapes que nous avons suivies sont citées ci-dessous :

- Les cristaux sont tout d'abord observés au microscope électronique. La figure I.6 représente le microscope électronique.



Figure I.6: Microscope électronique [4].

Le choix du cristal résulte d'un compromis entre la nécessité d'obtenir un phénomène de diffraction assez intense et celle d'atténuer au maximum les effets de l'absorption. S'il présente des imperfections sur une de ses faces après l'enregistrement des paramètres, on devra indexer les faces et faire une correction d'absorption.

- Avec d'infimes précautions, car les cristaux sont très fragiles, en utilisant souvent de l'huile de paraffine (nujol), on isolera ceux susceptibles d'être retenus pour le montage. Pour réduire les effets d'absorption et éviter les chevauchements (maclés), nos cristaux

doivent avoir une taille de l'ordre de 0.2 à 0.5 mm et une forme assez régulière. L'image suivante est un exemple de cristaux sélectionnés pour la diffraction.

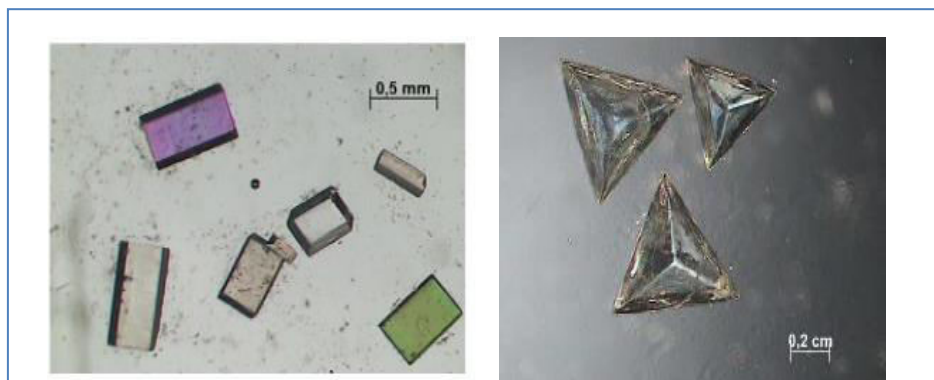


Figure I.7 : Cristaux avec aspect homogène [5].

Dans ce travail, Le premier cristal du complexe à base de cadmium, avait une forme de prismatique régulière.

Le deuxième cristal du complexe à base de Cuivre, avait une forme de tige irrégulière, on a dû le tailler (pour aplanir les faces) et le couper (pour normaliser les dimensions).

- Le cristal retenu paraissant bon, nous passons à l'étape du montage.

Le cristal est collé au moyen d'une colle liquide ou de la graisse, de préférence sur un capillaire, lui-même fixé sur un support ou tige de montage, le tout ne doit pas dépasser 30mm et afin de porter idéalement le cristal au centre du goniomètre. L'image suivante est celle du cristal du complexe de cuivre montré sur une tige.



Figure I.8 : Cristal du complexe à base de cuivre sur une tige .

L'ensemble est maintenu à l'aide de la pâte à modeler et mis à l'abri de la poussière, il sera monté sur une tête goniométrique, schématisée ci-après, dont le but est d'aligner le cristal avec le centre du diffractomètre.



Figure I.9: La tête goniométrique [6].

I.1.3.2. Enregistrement des données :

Tous les enregistrements ont été effectués avec un diffractomètre à quatre cercles automatique Kappa CCD Nonius muni d'un détecteur plan, utilisant la radiation k_{α} du Molybdène ($\lambda = 0.71073$).

L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale, d'obtenir les paramètres de maille d'apprécier la qualité du cristal et déterminer les conditions optimales d'enregistrement des données, ensuite en lance les mesures.

Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

I.1.3.3. Réduction des données et correction d'absorption :

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT [7]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été réalisées ensuite à l'aide de programme SCALEPACK, et le programme DENZO [8] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction.

Le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique. Lors de l'intégration de réflexions, une correction de polarisation a été appliquée.

I.1.3.4. Résolution et affinement structurale :

La localisation des atomes et l'affinement de structure ont été vis aux programmes respectifs : SIR 2014[9] et SHELXL 2018[10], disponibles dans l'interface WINGX [11]. La représentation graphique a été utilisée par le logiciel Mercury [12].

Le programme SIR : Permet la résolution de la structure par les méthodes directes, il propose une interprétation du motif en affectant les atomes aux pics et permet de récupérer les résultats format SHELX (ins).

Le programme SHELXL : L'affinement est conduit sur les F^2 , nous attribuons deux raisons à ce fait, la première est meilleure évaluation des réflexions faibles puisqu'il n'ya pas à extraire la racine carrée de l'intensité, ce qui évite de mal estimer la valeur du facteur de structure sachant que :

$$I = SML|F|^2$$

Où : **S** : est le facteur d'échelle, **M** : la multiplicité, **L** : le facteur de Lorentz-polarisation et **F** : le facteur de structure.

La seconde est que nous résolvons le problème de phase qui se pose dans le calcul du facteur de structure, sachant que :

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_i + lz_i)]$$

C'est en mettant de F_{hkl} au carré que son calcul devient possible car $i^2 = -1$. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes Fourier différence et calculées géométriquement par l'intermédiaire des programmes XHYDEX [13]. Tous ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface winGX [11].

A la fin de l'affinement nous devons estimer la validité du modèle de la structure et à l'aide de différents facteurs d'accord **R** qui, doivent converger vers un minimum.

Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

- **Le premier facteur** pondéré basé sur les F^2 : **Rw** (ou Rw_2 dans SHELXL), qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 :

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

Avec $w = 1/[\sigma(F^2) + (0.0635P)^2 + 0.0605P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

F_0 observé et F_c calculé.

Le deuxième facteur non pondéré, est basé sur les F :(ou R_1 dans SHELXL)

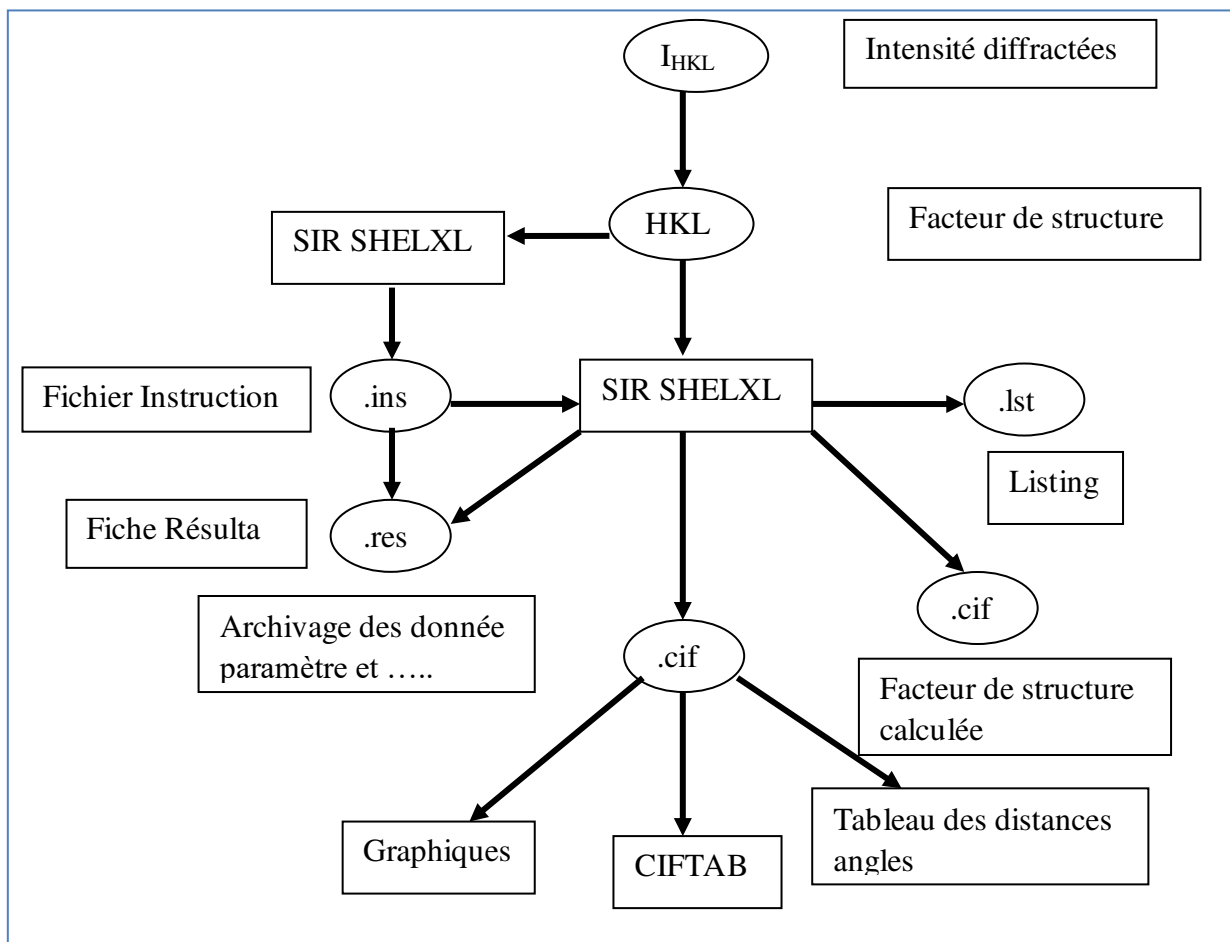
$$R = \frac{\sum ||F_0| - F_c||}{\sum [F_0]}$$

Le troisième facteur est connu sous le nom de « Goodness of fit » GooF, Gof ou S :

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

Dans cette équation N_R est le nombre de réflexion indépendant et N_p le nombre des paramètres affinés (nombre de variable) [14].

Le programme le plus utilisé dans l'affinement est le SHELXL, le principe de ce programme est résumé dans l'organigramme ci-dessous.



Organigramme général de détermination structurale par SHELXL.

Il y a deux fichiers nécessaires :

- ❖ Le fichier **hkl** qui contient les réflexions sous la forme hkl , $I(hkl)$ et $\sigma(hkl)$.
- ❖ Le fichier **ins** qui contient à la fois les différentes instructions pour l'affinement et les coordonnées atomiques, durant l'affinement, un résumé des opérations apparaît sur l'écran et une sortie plus complète est donnée dans le fichier **lst**. Après plusieurs cycles d'affinement, un fichier **res** est généré les fichiers **cif** et **fcf** sont utilisés à la fin de l'affinement lorsque la structure est totalement résolue pour préparer la publication des résultats.

I.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier :

I.2.1 Le principe :

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la présence de regroupement fonctionnel organique, le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière [15]. La figure suivante représente le Schéma de principe d'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

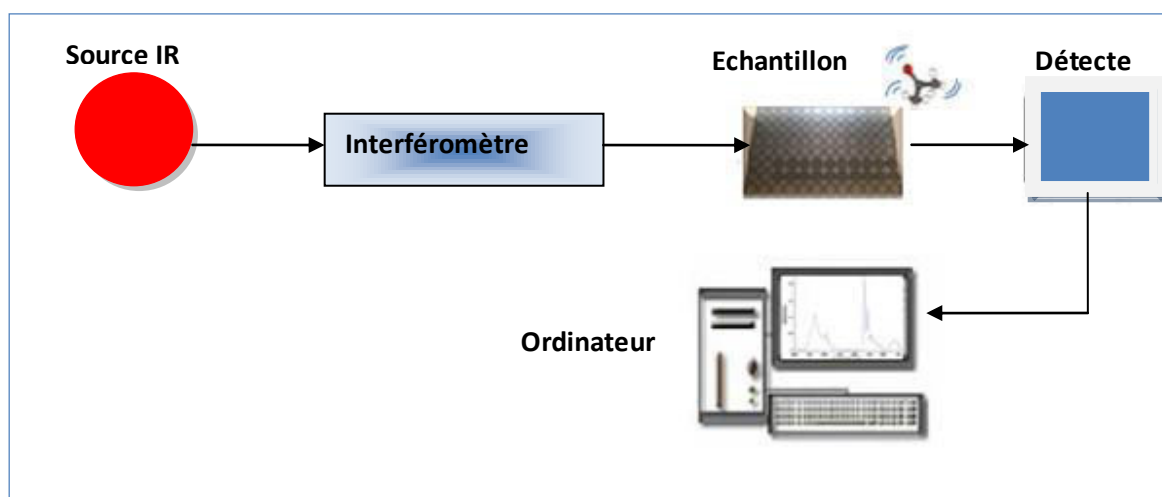


Figure I.10 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Le rayonnement électromagnétique divisé en plusieurs régions depuis les ondes hertziennes basses d'énergie jusqu'à le domaine des rayons γ et des rayons hauts d'énergie [16].

La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (Figure I.11). Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est usuellement divisé en trois sous-domaines : Le **proche**, le **moyen** et le **lointain** infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible, l'infrarouge **lointain** allant approximativement de 400Cm^{-1} à 200Cm^{-1} ($25\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$), le **moyen** de la région micro-onde, à une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle, l'infrarouge **moyen** allant approximativement de 4000Cm^{-1} à 400Cm^{-1} (205 - $25\mu\text{m}$), peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée, le **proche** infrarouge plus énergétique, allant approximativement de 1400Cm^{-1} à 4000Cm^{-1} (0.7 - $2.5\mu\text{m}$), peut exciter les vibrations harmoniques, les dénominations et les classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions.

Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes, chaque une de celles-ci dispose de source, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. La figure ci-dessous comporte les longueurs d'onde, les nombres d'onde et les fréquences pour le visible et les diverses régions de l'infrarouge .

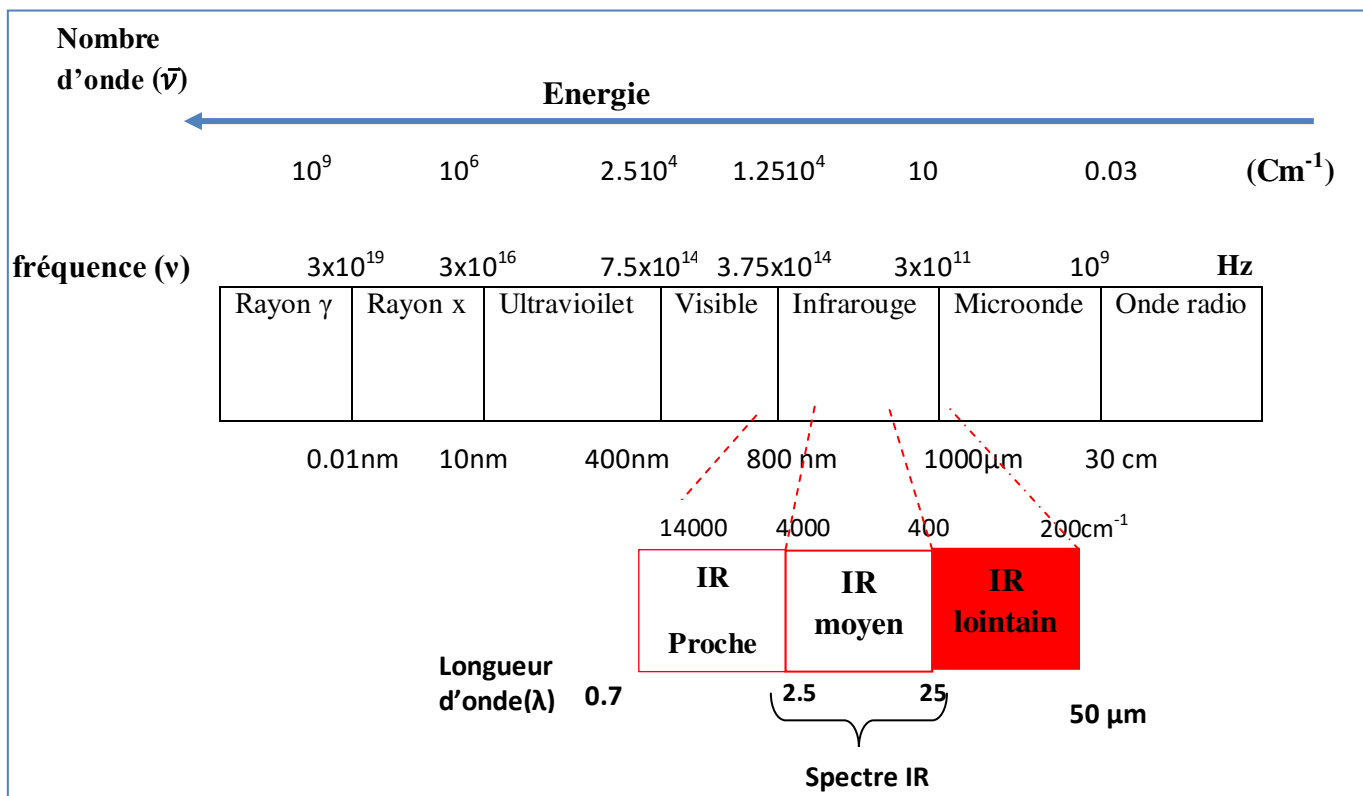


Figure I.11 : Spectre électromagnétique.

I.2.2. Absorption infrarouge :

L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge, permet l'identification de composés à partir de table de référence [17] [18] [19].

I.2.3. Préparation d'échantillons :

Bien que la spectroscopie FTIR soit utilisée depuis 1964, tel que les spectrophotomètres soient devenus des instruments très performant, les méthodes de préparation d'échantillon posent encore certains problèmes, la préparation d'échantillon implique de prendre en compte l'intervalle optique d'étude (en Cm^{-1}).

I.2.3. Les méthodes de préparation d'échantillons dans les trois états physiques :

L'analyse infrarouge est l'une des rares permettant l'analyse de composés dans les trois états, solides, liquides et gazeux :

-A l'état gazeux ne nécessite pas de préparation spécifique d'échantillons mais la cellule doit être large car les gaz n'absorbent pas beaucoup les rayons infrarouges (faible densité de molécules).

-A l'état liquide, dans les laboratoires d'analyse chimique, quelques gouttes de la solution sont placées entre deux pastilles de sels (chlorure de sodium, bromure de potassium) qui n'absorbent pas les rayons infrarouges. La pastille est ensuite placée dans l'appareil. Dans l'industrie agroalimentaire le liquide est directement pompé dans la cellule.

-A l'état solide, il existe plusieurs techniques dépendant du type d'appareil :

- Certains, permettent de directement déposer un film de poudre.
- D'autres imposent la formation d'une pastille. Pour ce faire, la poudre à analyser est mélangée avec un sel (les mêmes que ceux cités précédemment) puis comprimée à l'aide d'une presse hydraulique. La pastille est ensuite placée dans l'appareil.
- Enfin, dans les matières plastiques notamment, il est possible de découper un microfilm directement analysable. Ainsi, l'analyse peut conserver l'intégrité de l'échantillon.
- **Dans notre travail, on a préparé** l'échantillon par moulinet finement à température ambiante et ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer. Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés à l'aide de spectromètre à transformée de Fourier Nicolet iS10 FT-IR (Figure I12). Ils ont été enregistrés en

transmutante dans la zone de fréquence 4000 Cm^{-1} à 500 Cm^{-1} , les fréquences d'absorptions ν sont données en Cm^{-1} .



Figure I.12 : L'appareil IR utilisé (Nicolet iS10) [20].

I.3. Technique d'analyse Raman :

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaires à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR).

Le terme Raman-TF (Raman à Transformée de Fourier, angl. FT-Raman) désigne la spectrométrie Raman à excitation dans le proche IR (1064nm ou $1,064\mu\text{m}$). A la différence des spectromètres Raman dispersifs utilisés dans l'UV et visible, la technologie Raman-TF utilise l'interféromètre de Michelson et la transformée de Fourier pour calculer les spectres à partir d'interférogrammes. (L'interféromètre est un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre IR par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Cette dernière est calculée l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre $I=(\nu)$). La technique Raman, présente des avantages (la rapidité d'acquisition, la précision de la position des bandes, auto-alignement grâce à un laser pilote,...) mais aussi quelques inconvénients notamment la résolution spatiale moins bonne pour l'analyse microscopique.

I.3.1 Principe de la méthode :

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$$

Avec h : constante de Planck (6.63×10^{-34} J·s), ν_0 : fréquence de la radiation incidente, c : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s) et λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée de sorte que :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, et dans ce cas on parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh.

- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence. Celle dernière est déterminée comme la diffusion inélastique ou diffusion Raman et représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents (en ordre de grandeur).

Dans notre travail, le spectre Raman a été enregistré dans l'appareil, **T64000 HORIBA Jobin Yvon Raman** (Figure I.13). fonctionne dans une configuration simple monochromateur, les photons diffusés entrent dans la monochromateur par une fente (ou trou confocals) permettant de localiser spatialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique réglé sur 1800 traits/mm, la ligne verte ($\lambda = 633$ nm) du laser à ions argon a servi de source d'excitation. Le spectre a été enregistré dans 10 répétitions avec un temps d'accumulation de 60s.



Figure I.13 : L'appareil Raman utilisé de type (T64000 HORIBA Jobin Yvon) [21].

I.4. Microscopie électronique à balayage :

I.4.1. Le principe de la microscopie électronique à balayage :

La figure ci-dessous, illustre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine (Faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser, l'interaction entre la sonde

électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui ils jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui d'un écran cathodique. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide [22].

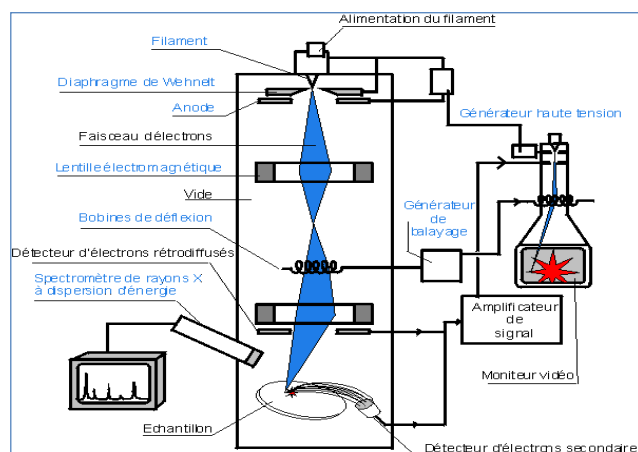


Figure I.14: Principe d'une Microscopie Electronique à Balayage (MEB)[24].

En microscopie optique classique, la lumière visible réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'œil humain. En microscopie électronique, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de

particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon [22].

I.4.2. La préparation d'échantillon :

Pour rendre conducteurs les échantillons, il faut les recouvrir d'une couche fine de métal (parfois après dépôt préalable d'une couche de carbone). Cela s'appelle la **métallisation**.

Deux méthodes permettent d'obtenir ce résultat.

La pulvérisation cathodique consiste à déposer sur l'échantillon des atomes arrachés à un morceau de métal par de l'argon ionisé dans une enceinte à vide partiel.

L'évaporation consiste à évaporer le métal d'un filament chauffé dans un vide poussé. Les atomes de ce métal vont se déposer sur l'échantillon, comme dans un brouillard. Les métaux utilisés sont de l'or du platine ou du palladium à cause de leur facilité à émettre des électrons secondaires. Mais cette métallisation, bien que ne consistant qu'en un dépôt de quelques dizaines de nanomètres (10 à 20) d'épaisseur confère aux sujets un aspect artificiel, pas très réaliste, si l'on compare le même sujet vu en optique photonique avec un grossissement identique quand cela est possible. Dans notre travail nous avons utilisé la pulvérisation cathodique. Les clichés du produit obtenu ont été réalisés par un microscope électronique à balayage **HITACHI S-2360N**, avec un voltage de 20 Kv (Figure I.15).



Figure I.15 : Microscopie électronique à balayage de type HITACHI S-2360N [24].

I.5. Rappel sur l'absorption moléculaire UV-visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100nm - 400nm), du visible (400nm - 750nm) ou du proche infrarouge (750nm - 1 400nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de

longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

I.5.1. Principe d'une spectroscopie :

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 100nm-800nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude du rayonnement après passage à travers la substance analysée permet d'obtenir des informations sur sa nature. La figure ci-dessous représente schéma général de l'appareil.

Un spectrophotomètre est un appareil qui comporte :

- ❖ Une source de radiations polychromatique
- ❖ Un monochromateur capable d'extraire une radiation monochromatique
- ❖ L'échantillon à tester
- ❖ Un photodétecteur

Le photodétecteur permet de mesurer l'intensité de radiation. On mesure l'intensité I_0 avant le milieu à tester, puis l'intensité I après le milieu à tester.

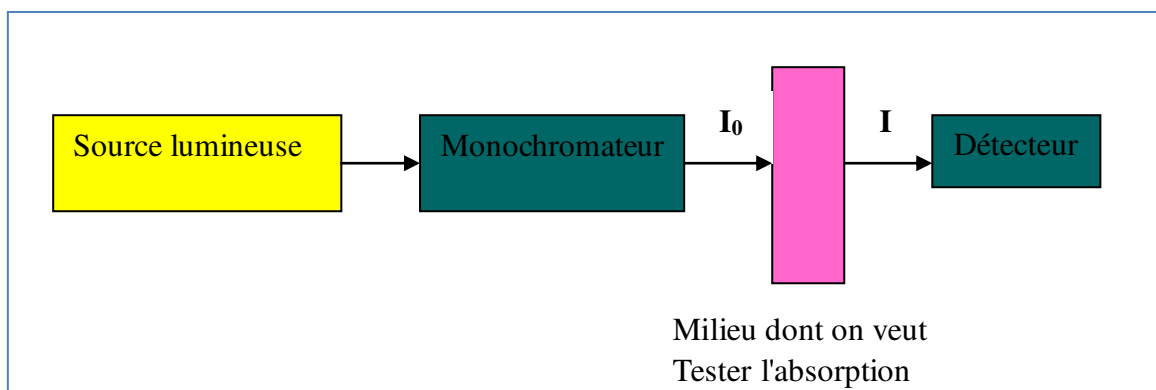


Figure I.16 : Principe de l'UV-visible.

Transmittance –Absorbance :

- a) **Transmittance** : considérons un faisceau d'intensité I_0 . Il traverse un milieu absorbant d'épaisseur L et ressort avec une intensité I . La transmittance d'un milieu est le rapport :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

L'intensité d'une radiation est une énergie et s'exprime en watt/m²
T dépend de nombreux paramètres :

L'épaisseur, la longueur d'onde de la radiation traversant le milieu et la nature du milieu.

- b) **Absorbance** :

L'absorbance est la grandeur :

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

- c) **Loi de Lambert-Beer** :

Lorsqu'un milieu transparent de longueur L absorbe une radiation, l'intensité varie selon la loi de Lambert-Beer :

$$I = I_0 e^{-\varepsilon.L}$$

ε avec (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est un coefficient d'extinction qui dépend de la longueur d'onde et du milieu traversé.

I.5.3. Analyse de l'absorption :

L'absorption provient d'une transition énergétique entre deux niveaux électroniques dont la nature joue fortement sur les deux grandeurs λ_{max} et ε_{max} . Dans le cas de molécules organiques les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-Visible correspondent grossièrement aux orbitales de valence de l'édifice et leur énergie est dépendante de leur nature (σ , π) et de leur caractère (liante, antiliante, non liante). Schématiquement, l'ordre relatif des niveaux électroniques est le suivant :

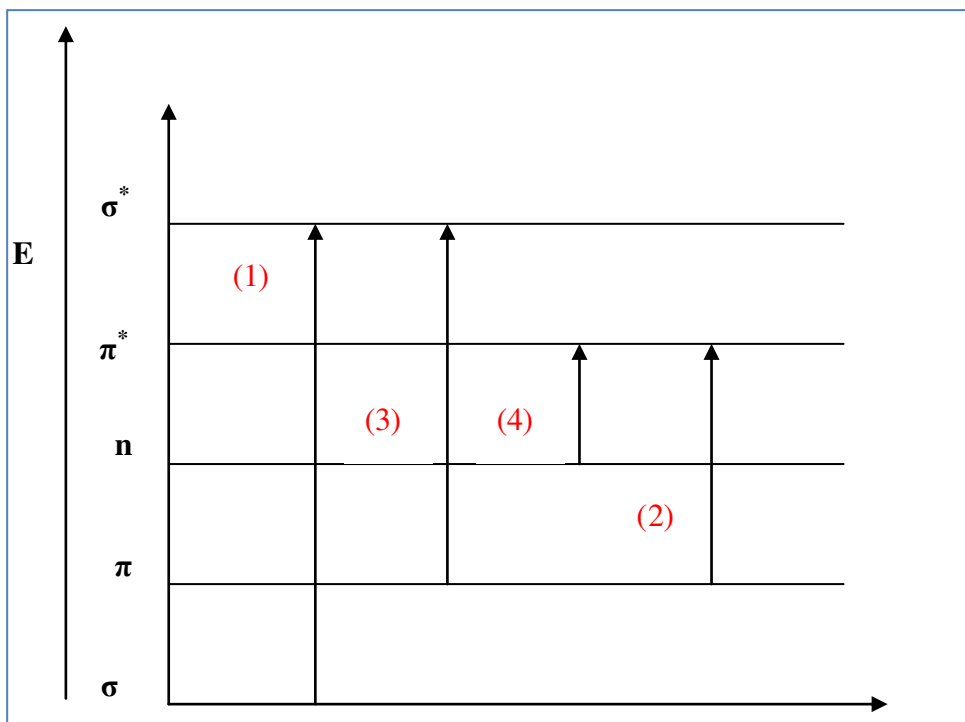


Figure I.17 : Les différents types de transitions électroniques [25].

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$, (2) $\pi \rightarrow \pi^*$, (3) $\pi \rightarrow \sigma^*$, (4) $n \rightarrow \pi^*$

La transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (UV lointain): Elles nécessitent des énergies d'excitation élevées à cause de la forte stabilité de la liaison σ . De plus, en raison des conditions expérimentales difficiles concernant le travail dans cette région du spectre, la plupart des études absorptiométriques des composés organiques portent sur la région de $\lambda > 150\text{nm}$.

La transitions $\pi \rightarrow \sigma^*$ Elles requièrent moins d'énergie que les précédentes, elles correspondent à des pics d'absorption compris entre 150nm et 250nm . Ces transitions concernent les molécules comportant des hétéroatomes porteurs des doublets libres η ((N, O, S, X). Ces transitions se situent à la limite du proche UV.

La transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ Les transitions électroniques dans les molécules possédant une double liaison isolée, conduit à une forte bande d'absorption entre 165nm et 200nm ($10^3 < \epsilon < 10^4$ l/mol.cm). Dans ce cas, l'absorption dépend des substituant sur la double liaison. Ainsi, pour les systèmes fortement conjugués les λ_{max} se déplacent vers les valeurs $> 400\text{nm}$.

La transitions $n \rightarrow \pi^*$ Elles sont rencontrées pour les molécules contenant un hétéroatome porteur de doublets libres et appartenant à un système insaturé. Les

longueurs d'ondes s'étendent pour des valeurs de $\lambda_{\max} > 190\text{nm}$ avec une intensité faible $10 < \epsilon < 100$.

La transitions $d \rightarrow d^*$ nombreux sels inorganiques comportent des électrons engagés dans les orbitales d conduisant à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine Visible ($1\epsilon < 100$ responsables de coloration).

La plupart des applications spectrales d'absorption des composés organiques se basent essentiellement sur les transitions du type ($n \rightarrow \pi^*$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$) car l'énergie nécessaire pour la formation des pics d'absorption dans le domaine de longueur d'onde entre (200nm-800nm) est pratiquement convenable. Les deux transitions se font dans les sites non saturés qui contiennent des orbitaux (π) d'où elles nécessitent une plus faible [26].

Préparation de l'échantillon : Le produit dissous dans l'eau (**l'analyse est effectuée sur le complexe en solution aqueuse**). La solution obtenue a été agitée pendant 30 minutes, puis un échantillon de ce mélange est analysé à l'aide d'un appareil spectroscopique d'absorption moléculaire. L'appareil utilisé dans cette technique est « Varian Cary 5000 figure I.18».

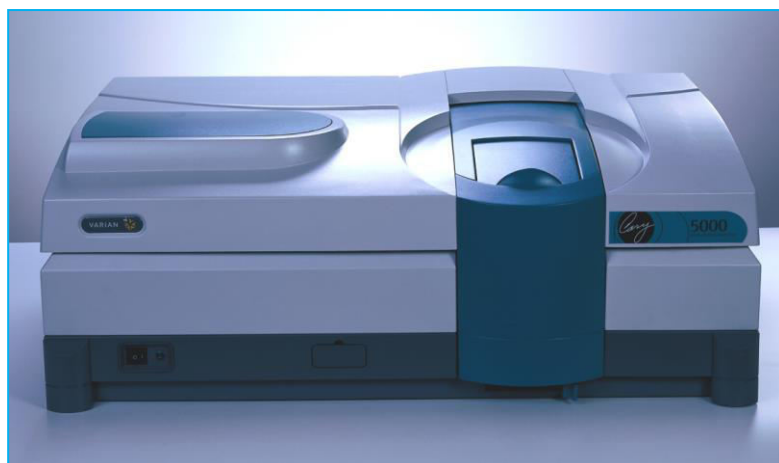


Figure I.18 : L'appareil UV-VIS utilisé (Varian Cary 5000) [27].

I.6. Références :

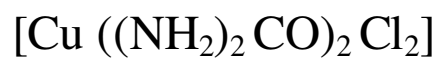
- [1] E. Aubert. LCM3B. TDP Transformées de Fourier Illustrées. Ecole thématique "analyse structurale par diffraction des rayons x, Cristallographie sous perturbation. 10-15 Septembre Nancy. France. 2006.
- [2] Laboratoire Cristallographie. Département physique. Université des frères Mentouri Constantine.
- [3] J.G. M. Sheldrik. Acta Cryst. Vol. B 64, p. 112–122. 2008.
- [4] Laboratoire de chimie organique. Hall de technologie. Université du 20Août1955 de Skikda
- [5] S. Maza. Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal de nouveaux complexes et polymères de coordination à base d'hétérocycles. Mémoire : Magistère en Chimie Inorganique. Université Mentouri Constantine. 2014.
- [6] A.I Zerguini. Mémoire de magistère en Cristallographie. Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux complexes et polymères de coordination. Université Mentouri. Constantine. 2011.
- [7] Nonius COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands. Rev. B, **37**, 785–789. 2002.
- [8] Z.Otwinowski, W. Minor. Methods in Enzymology. Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C. W.Carter Jr , R. M. Sweet, pp. . New York: Academic Press. Vol. 276, 307-326. 1997.
- [9] M.C. Burla, M. Caliandro, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori. *J. Appl. Cryst.* **48**, 306–309. 2015.
- [10] G.M. Sheldrick. Acta Cryst. C71, 3-8. 2015.
- [11] L. J. Farrugia . *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854. 2012.
- [12] C. F Macrae, Edgington, P. R, McCabe, P, Pidcock, E, Shields, G. P, Taylor, R, Towler, M & van de Streek. *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457. 2006.
- [13] M. Nardelli. *J. Appl. Cryst.* **28**, 659. 1995.
- [14] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. Spek, T. S. chneider, M. Sawaya. Crystal Structure Refinement-A Crystallographer's Guide to SHELXL Oxford University Press. 2006.
- [15] D. Garcia-Murillo, C. Leluyer, C. Dujardin, C. Pedrini, J. Mugnie .*Opt.Mat*, 16, 39. 2001.
- [16] J. Michael Hollas. Modern spectroscopy. John Wiley, Sons, Ltd. 2004.
- [17] D. Skoog. Aalisis instrumental. Mc Graw Hill, México.1989.
- [18] L.J. Bellamy. The Infrared Spectra of Complex Molecules .John. Wiley,New York .1960.

- [19] L. J. Bellamy. Advances in infrared Group Frequencies. Methuen, London. 1986.
- [20] <https://assets.thermo-fisher.com/TFS-Assets/CMD/product-images/9223-6886-shdw.jpg>
650.
- [21] <http://nytek.ru/upload/iblock/7d8/broshyura-horiba-t64000-eng.pdf>.
- [22] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, C.E. Lyman, D. C. Joy, E. Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis Springer Verlag, p21-24.69. 1992.
- [23] <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microscope-electronique-a-balayage/le-microscope>.
- [24] Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles de l'ENSISA (LPMT), Université de Haute Alsace, 11 rue Alfred Werner, F68093 Mulhouse CEDEX, France.
- [25] K. Bentayeb. Etude spectroscopique des complexes organométallique à base d'amine dans le méthanol. Thèse : Doctorat en science. Université d'Oran. 2017.
- [26] H. Dehghani, R. Sahba, M. Afrooz, H. Mollaei. Journal of the Chinese Chemical Society. 57, 690-695. 2010.
- [27] Document Cary100/300/4000/5000/6000i Spectrophotometers. Hardware Operation Manual installation category II. Pollution degree 2 safety Class 1 (EN61010-1). Publication No. 8510197200 Issue . 2010.

Chapitre II :

Synthèse et étude Structurale du composé

Bis (chloro-urée- kO) cuivre (II)



I.1. Introduction :

Les matériaux hybrides à base de métaux de transition ou les complexes de métaux de transition ont été largement étudiés dans le passé durant les quatre dernières décennies, les chimistes ont commencé à se rendre compte que beaucoup de molécules biochimiques sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnent à des groupements organiques (les ligands) parfois volumineux et complexes. Dans la recherche bibliographique, on trouve beaucoup de travaux sur les matériaux hybrides à base de métaux de transition, on cite quelques exemples de ces travaux :

- Hexa- μ_2 -chloride- μ_4 -oxide-tetrakis-[(morpholine- κN) copper (II)]methanoldisolvate [1].
- catena-Poly[[[(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)copper(II)]- μ -oxalato]tetrahydrate] [2].
- Tetraaquatetraureaneodymium(III) triiodide[3].
- bis(μ_2 -Chloro)-bis(bis(3-aminopropyl)-amichlorocadmium[4].
- [Co(μ Cl)cyclam][ClO₄].Me OH[5].
- catena-{ μ -chloro-semicarbazide-copper(II)} [6].
- Tetrakis(μ -benzoto- $\kappa^2 O:O$)bis{[4-(dimethylamino)pyridine- κN^1]}copper(II) [7].

On remarque que le cuivre est parmi les métaux de transition qui sont capable de réagir avec les ligands monodentés, bidentés et polydentés pour former des complexes. Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et ses complexes sont par ordre d'importance : La conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides.

Grace à ces caractéristiques, le cuivre et ses complexes sont employées dans divers domaines, parmi lesquels on cite leur utilisation dans : la catalyse, biologie, polymère et peintures, ils sont également utilisés comme anti-fertilisant et agents enzymatiques. En effet le cuivre est un excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, où la sphère de coordination du cuivre est très flexible grâce à l'effet **Jahn-Teller**, connaissent de multiples applications, des catalyseurs à la biologie, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la couleur de ses dérivés (vert, bleu) fait utiliser dans des pigments [8].

II.2. Généralités sur le ligand (partie organique) :

L'urée ou la carbamide est un composé organique de formule chimique $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, aussi le nom de la famille des dérivés de l'urée de formule générale $(\text{R}_1, \text{R}_2)\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_3, \text{R}_4)$. L'urée naturelle est découverte en 1773 par Hilaire Rouelle, formé dans le foie lors du cycle de l'urée à partir de l'ammoniac qui provient de la dégradation terminale de trois acides aminés (l'arginine, la citrulline et l'ornithine), l'urée naturelle est éliminé par l'urine. La dégradation de tous les autres acides aminés de l'organisme aboutissent directement ou indirectement aux trois précédemment cités.

En 1828, après avoir maîtrisé la synthèse de l'acide cyanique, **Wöhler** réalise celle de l'urée en traitant l'acide cyanique par l'ammoniaque (Figure. II.1), il obtient du cyanate d'ammonium qui s'isomérise en urée.

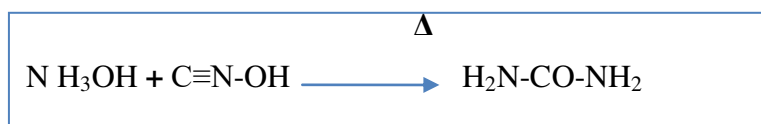


Figure II.1 : La synthèse de l'urée.

La structure de l'urée est représentée dans la figure ci-dessous.

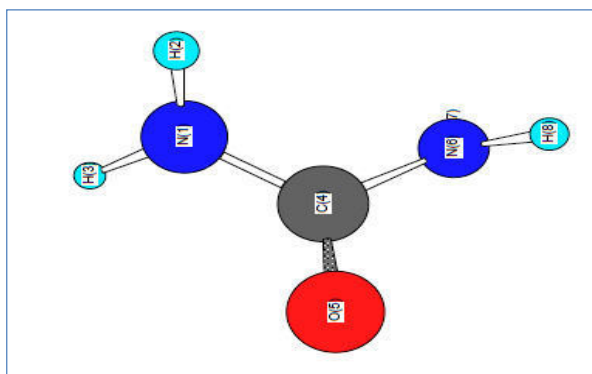


Figure II.2: La structure de l'urée [9].

II.2.1. La structure électronique de l'urée :

Des études sur la molécule de l'urée ont suggérées que la structure électronique de celle-ci était mieux décrite par un hybride de résonance combinant les trois structures illustrées à la figure. II.3 avec des contributions respectives de 40%, 30% et 30% [10]. Ceci a mené **Nakamoto** [11] ainsi que d'autres auteurs [12 .13] à postuler que les structure II et III devraient dominer la structure électronique du ligand coordonné par l'oxygène.

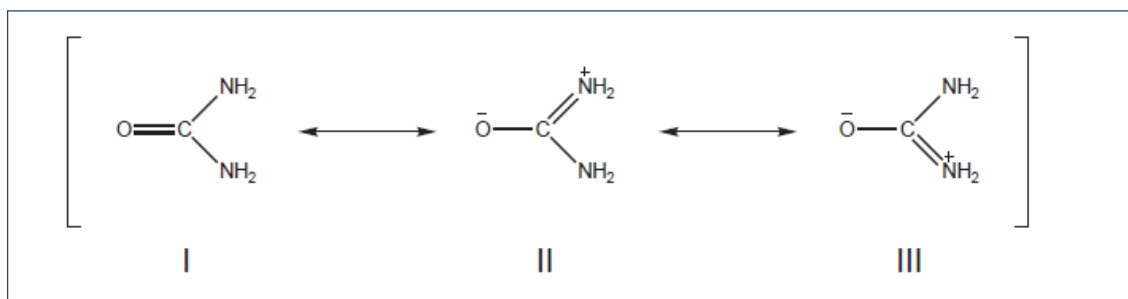


Figure II.3: Résonance de l'urée.

II.2.3. Les différents modes de coordination d'urée :

L'urée coordonne habituellement en tant que ligand monodenté, l'atome d'oxygène formant un angle ($C = O \dots M$) considérablement inférieur à 180° , selon l'hybridation sp^2 de l'atome d'oxygène (A dans la figure II.4). Dans un nombre très limité de cas, on a trouvé le mode de coordination N, O-bidenté (B dans la figure II.4) [15.16], tandis que dans $[Hg_2Cl_4(CO(NH_2)_2)]$ chaque molécule de $CO(NH_2)_2$ pointée avec deux atomes Hg^{+2} par l'atome d'oxygène [15] (C dans la figure II.4). Un intérêt chimique / biologique particulier est la capacité de l'urée à subir une déprotonation favorisée par les métaux, le ligand monoanionique NH_2CONH^- adopte les modes de coordination μ_2 (D dans la figure II.4) et μ_3 (E dans la figure II.4). L'urée et ses dérivés tels que la N, N-diméthylurée et la N, N-diéthylurée se sont seulement révélés et se coordonnent en tant que ligands monodentés à travers l'atome d'oxygène (F dans la figure II.4) [17]. Le mode de coordination de l'urée est représenté dans la figure II.4.

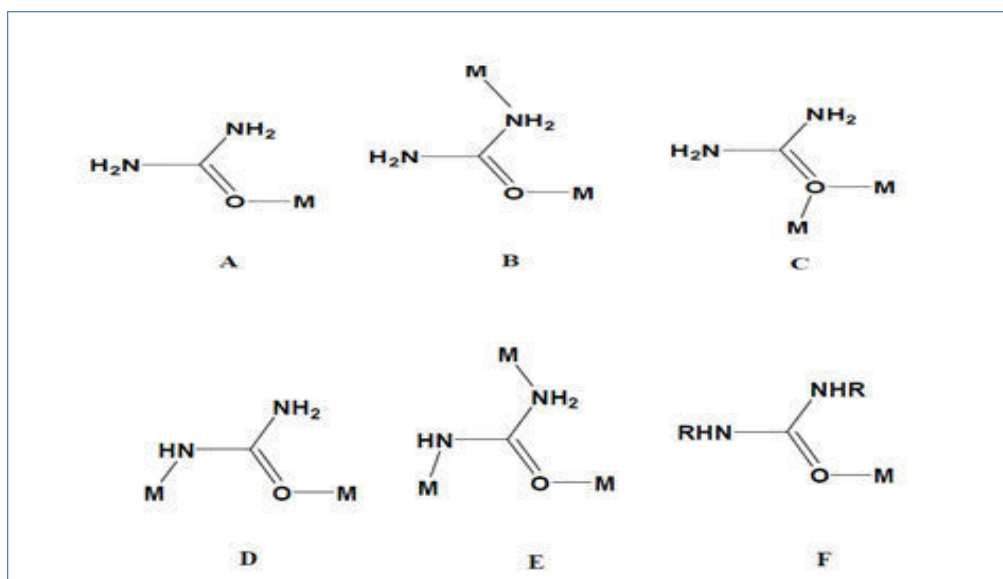


Figure II.4: Le mode de coordination de l'urée [9].

II.3. Le choix du ligand (partie organique) :

Tel que l'urée est couramment utilisée dans la formation des différents complexes, parce qu'il contient trois sites de coordination (ligand contenant trois atomes donneurs : un atome d'oxygène et deux atomes d'azote) pour cela, il y a des possibilités pour faire des complexes [18]. Le ligand urée est souvent utilisé puisqu'il est soluble dans l'eau et l'éthanol (dans les solvants organiques) et cette solubilité permet de obtenir des monocristaux [19]. L'urée est physiologiquement très important, c'est le principal produit azoté du métabolisme des protéines, il est utilisé pour préparer le formaldéhyde résine (plastiques) [20], barbituriques [21] et des engrais [22.23], l'urée est également utilisée largement dans l'industrie du papier pour adoucir la cellulose et en protection du bois [24.25] et il a été utilisé pour favoriser la cicatrisation des plaies infectées et de nombreuses autres applications dans le domaine de la médecine [26.27]. L'intérêt pour ce ligand date du début du siècle et connaît actuellement un grand développement à cause de ses propriétés permettant des nombreuses applications dans divers domaines (chimie industrielle, mécanique, ...), aussi pour l'utilisation des complexes de l'urée à base de métaux de transition.

Les complexes de l'urée avec des ions métalliques sont utilisés comme engrais [28.29], les complexes de l'urée avec sulfate de zinc et nitrate $[Zn (CON_2H_4)_6] SO_4.H_2O$ et $[Zn(CON_2H_4)_4] (NO_3)_2 .2H_2O$, ont une application très importante dans ce domaine [30], on a constaté que ces complexes augmentaient le rendement en riz plus qu'un mélange sec de sel de l'urée-zinc, le complexe nitrate-urée de calcium $[Ca (CON_2H_4)_4] (NO_3)_2$ [31.32] a également été utilisé comme engrais d'adduit. Certains complexes métal-urée ont une application pharmaceutique par exemple, le complexe platine-urée qui est utilisé comme antitumoral [33.34.35].

II.4. Synthèse du complexe $[Cu((NH_2)_2 CO)_2Cl_2]$:

Le complexe $[Cu((NH_2)_2CO)_2Cl_2]$ est formé à partir d'un mélange équimolaire de ligand urée $CO(NH_2)_2$ (0.05g ;1mol) et de chlorure de cuivre hydraté $CuCl_2.H_2O$ (1mol 0.635g) dans une solution aqueuse (50ml). Il est ajustée à un pH= 1.71 par HCl (1M) et laissée sous agitation pendant 4 heures à température de 80°C°, la couleur de cette solution est verte, la figure. II.5 représente le montage.

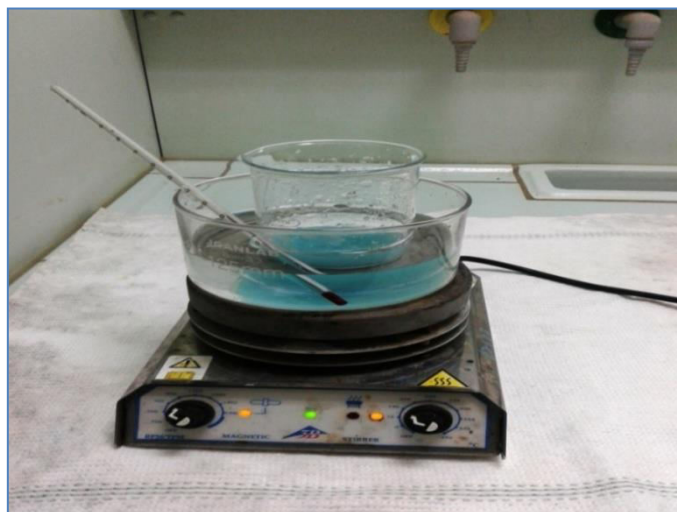
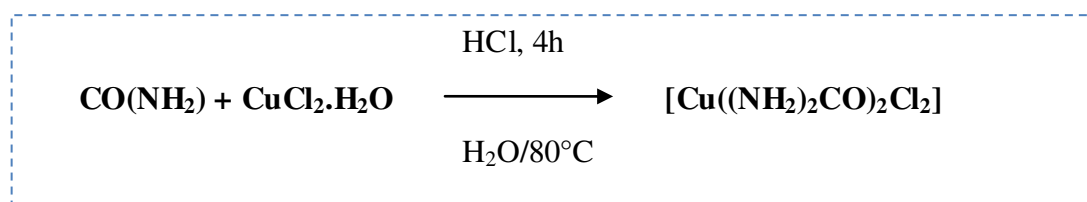


Figure II.5 : Le montage de la synthèse.

L'évaporation lente conduit quelques jours après à des cristaux sous forme d'aiguilles vertes. Le schéma réactionnel est représenté ci-dessous.



II.5. Résultats et discussion:

II.5.1. Etude structurale :

L'urée possède trois sites de coordination : l'oxygène carbonyle et les deux atomes d'azote. Une façon directe de déterminer la structure du complexe cuivre -urée est par l'analyse cristallographique de l'échantillon solide.

II.5.1.1. Enregistrement des intensités :

Les cristaux de ce composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD [$\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)]. La collection des données a été réalisée à température ambiante dans un domaine angulaire en θ allant de 3.29° jusqu'à 31.87° sur un monocristal de dimensions (0.06 x 0.04 x 0.01) mm, les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement de structure sont consignées dans le tableaux .II.1.

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

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

$C_2 H_8 Cl_2 Cu N_4 O_2$	$D_X = 2.076 g\ cm^{-3}$
Mr = 254.56g/mol	radiation $K\alpha$ du Mo
Monoclinique	$\mu = 3.294\ mm^{-1}$
P2 ₁ /c	T = 293(2) K
a = 3.856Å	(0.06 × 0.04 × 0.01) mm.
b = 8.52Å	$\theta = 3.29^\circ - 31.87^\circ$
c = 12.804Å	h = -4 → 5
$\beta = 104.48^\circ$	k = -12 → 10
V = 407.31Å ³	l = -18 → 10
Z = 4	
Diffractomètre Kappa CCD	
ϕ scans	
2224 réflexions mesurées	
1283 réflexions utilisées	
1131 réflexions $I > 2\sigma(I)$	

Le Tableau II.2 représente les résultats d'affinement.

Tableau II.2 : Affinement.

Affinement en F^2	
R [$F^2 > 2s(F^2)$] = 0.1444	$\Delta\rho_{\max} = 5.863 e\text{\AA}^{-3}$
wR(F^2) = 0.3808	$\Delta\rho_{\min} = -2.295 e\text{\AA}^{-3}$
S = 1.174	
correction d'absorption : SHELX	

II.5.1.2. Résolution et affinement de la structure :

La localisation des atomes et l'affinement de cette structure ont été effectuées avec les programmes **SIR14** [36] et **SHELXL18** [37], disponibles dans l'interface **WINGX** [38].

Le programme SIR14 est utilisé pour déterminer le modèle structural, grâce à ce programme nous avons pu trouver les positions de tous les atomes de la structure (Cu, N, C, Cl, O). Tous les hydrogènes liés aux atomes d'azote ont été localisés à partir du calcul des cartes fourrier différence, l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, a été réalisé à l'aide de **SHELXL18**. Les coordonnées des positions atomiques, facteurs d'agitation thermique, distances interatomiques et angles sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe 1). Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : **Ortep3**, **Diamant** [39] et **Mercury** [40].

II.5.1.3. Description de la structure:

Le complexe $[\text{Cu} ((\text{NH}_2)_2 \text{CO})_2 \text{Cl}_2]$ est monométallique avec un degré d'oxydation du métal égal à deux, aussi il se cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ ($N^\circ 14$) avec les paramètres de maille tabulés dans le tableau. II.1.

- **L'unité asymétrique** est constituée d'un atome de cuivre (II) coordonné à deux atomes de chlore et à deux molécules d'urée par le biais de l'atome oxygène (O) (Figure. II.6).

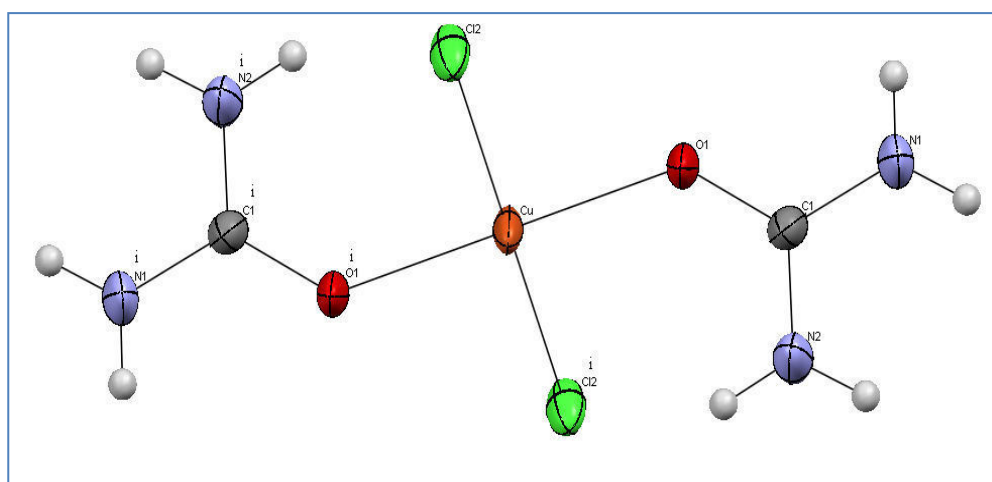


Figure II.6: L'unité asymétrique du complexe $[\text{Cu} ((\text{NH}_2)_2 \text{CO})_2 \text{Cl}_2]$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

L'urée dans ce cas se coordonne avec l'atome d'oxygène, formant un angle (C = O...Cu) considérablement inférieur à 180° , selon l'hybridation sp^2 de l'atome d'oxygène (Figure. II .7) les distances obtenus sont $1.264(13)$ Å pour C =O, $1.321(16)$ Å pour C – N et l'angle C = OCu à 134.52° et ils sont en accord avec les dérivés de l'urée existant dans la bibliographie [Cr ((NH)₂)₂ (CO)₆ (CrO₇).H₂O][41], [Ni((NH₂)₂ CO)₄ H₂O](NO₃)₂, [Co ((NH₂)₂ CO)₄ H₂O](NO₃)₂ [42] . La figure suivant représente le mode de coordination d'urée dans le composé [Cu((NH₂)₂CO)₂Cl₂].

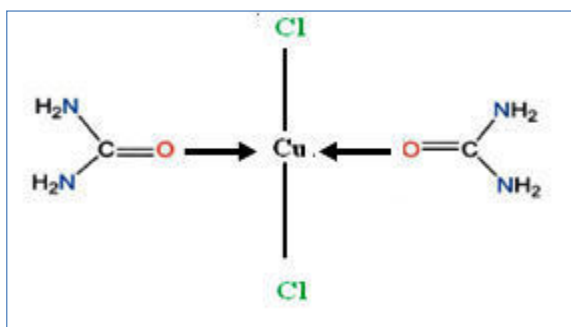


Figure II.7 : Le mode de coordination d'urée dans le composé [Cu(NH₂)₂CO)₂Cl₂].

II.5.1.4. Environnement de l'atome de cuivre :

Le cuivre est localisé en position spéciale $2c$ (centre d'inversion) avec un taux d'occupation de 50%, chaque atome de Cu^{II} est tetracoordine (deux atomes de chlore et deux atomes d'oxygène) formant ainsi un plan carré un peu déformé, avec des distances de Cu-Cl et Cu-O dans le plan sont de $2.302(3)$ Å et $1.942(9)$ Å respectivement et deux angles de liaisons O–Cu–Cl varient entre 92.12° et 87.88° , ils sont en accord avec la bibliographie [43] [44]. Les figures ci-dessous représentent respectivement l'environnement du cuivre (Cu).

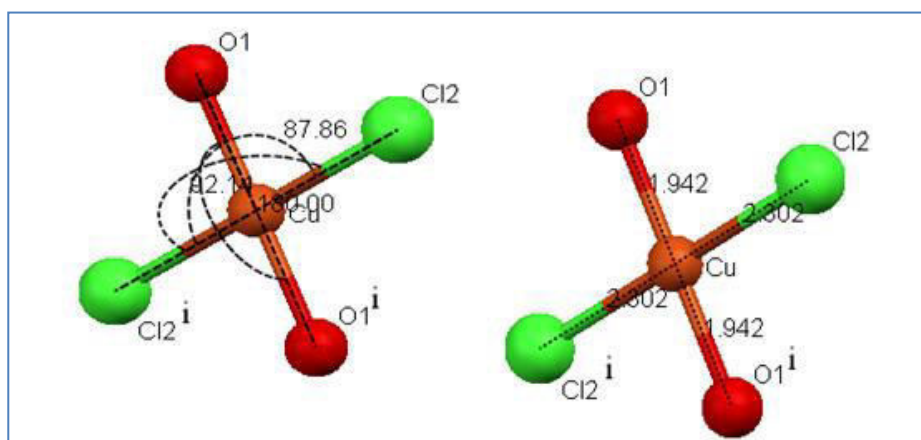


Figure II.8 : Environnement de cuivre (Cu).

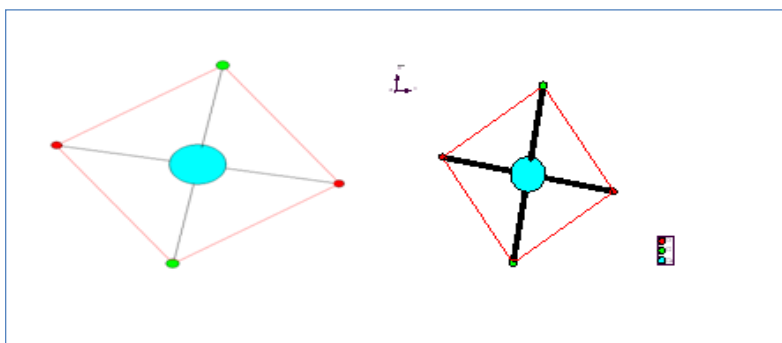


Figure II.9: Schéma représentant la coordination quatre de l'atome de cuivre.

Une sélection des distances et des angles dans la sphère de coordination représentée dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans la sphère de coordination.

Atome	Distances
Cu—O1	1.942(9)
Cu—O1 ⁱ	1.942(9)
Cu—Cl2	2.302(3)
Cu—Cl2 ⁱ	2.302(3)
O1—Cu—Cl2 ⁱ	92.14(30)
O1 ⁱ —Cu—Cl2 ⁱ	87.86(30)
O1—Cu—Cl2	87.86(30)
O1 ⁱ —Cu—Cl2	92.14(30)

II.5.1.5. Maille élémentaire et réseau cristallin :

a: La Maille

La maille contient quatre molécules du complexe qui occupe un volume de **407.31Å³/maille**, les atomes de cuivre occupent le milieu des arêtes à (0,1/2,0) et (0,0,1/2) (Figure. II.10).

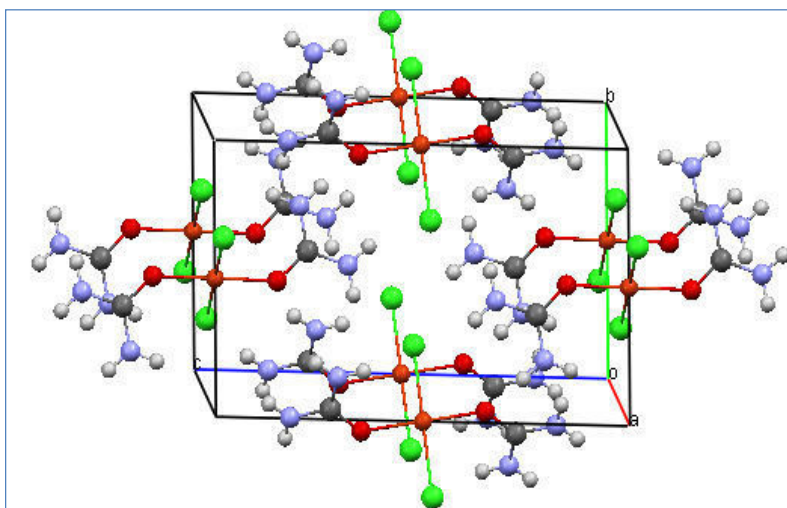


Figure II.10 : Les positions des molécules des complexes dans la maille.

Une sélection des distances et des angles représentée dans le tableau II.4 respectivement.

Tableau II.4 : Distances (Å) et angles de liaisons (°).

Cu—O1	1.942(9)	O1—Cu—Cl2 ⁱ	92.14(30)
Cu—O1 ⁱ	1.942(9)	O1 ⁱ —Cu—Cl2 ⁱ	87.86(30)
Cu—Cl2 ⁱ	2.302(3)	O1—Cu—Cl2	87.86(30)
Cu—Cl2	2.302(3)	O1 ⁱ —Cu—Cl2	92.14(30)
C1—O1	1.264(14)	Cl2 ⁱ —Cu—Cl2	179.99(11)
C1—N1	1.320(18)	O1—C1—N1	119.54(106)
C1—N2	1.330(17)	O1—C1—N2	122.03(104)
O1—Cu—O1 ⁱ	179.99(41)	N1—C1—N2	118.43(111)
C1—O1—Cu	134.52(84)	Cu ⁱ —Cl2—Cl2 ⁱ	180.00(6)

Code de Symmetrie(i): 2-x, -y, 1-z.

b : Le Réseau cristallin :

Les molécules se répètent périodiquement suivant les trois axes (Figure II.11).

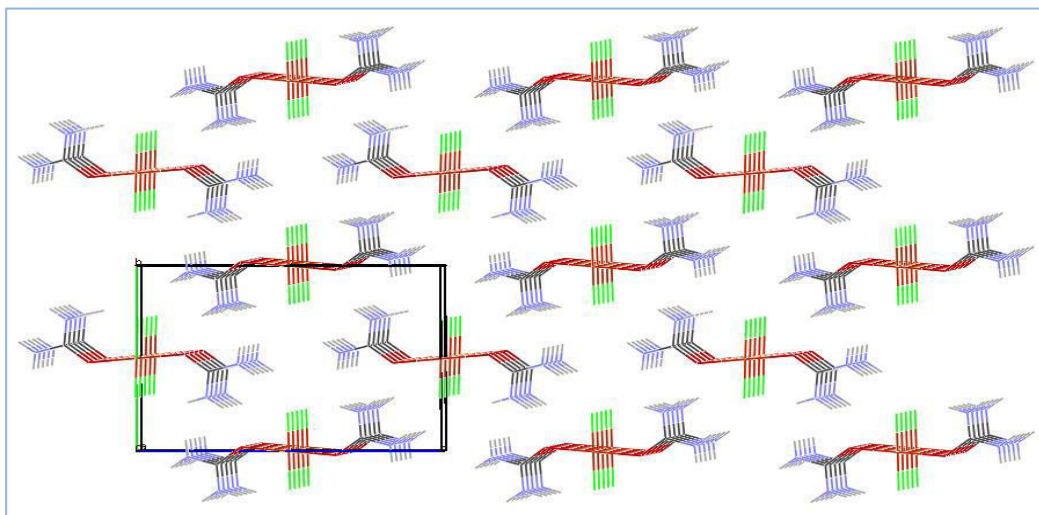


Figure II.11 : L'empilement cristallin suivant le plan (b c).

II.5.1.6. Etude des liaisons hydrogène :

La cohésion des molécules dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires moyennes de type $\text{NH} \dots \text{Cl}$, $\text{NH} \dots \text{O}$, $\text{NH} \dots \text{N}$ pour décrire ces liaisons hydrogènes, nous nous sommes basés sur la définition suivante :

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogènes, cette liaison hydrogène est notée $\text{D-H} \dots \text{A}$, où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- ✓ La distance donneur- hydrogène D-H .
- ✓ L'interaction hydrogène-accepteur $\text{H} \dots \text{A}$.
- ✓ L'angle donneur –hydrogéné-accepteur $\text{D-H} \dots \text{A}$.

Il existe une relation entre l'interaction $\text{H} \dots \text{A}$ et l'angle $\text{D-H} \dots \text{A}$, plus l'interaction $\text{H} \dots \text{A}$ est forte plus l'angle $\text{D-H} \dots \text{A}$ est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes.

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de type **Van Der Waals** et les liaisons covalentes. Une forte liaison d'hydrogène ressemble à une liaison covalente alors qu'une liaison d'hydrogène faible ressemble à une interaction de type **Van Der Waals**. Le

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

tableau ci-dessous représente la variation des trois variables caractéristiques de la liaison hydrogène et les propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles.

Tableau II.5 : La variation des trois variables caractéristiques de la liaison hydrogène.

	Liaisons fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
l'interaction D-H...A	Majoritairement covalente D-H \approx H...A	Majoritairement électrostatique D-H <H...A	Electrostatique D-H \ll H...A
H...A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A(°)	175-180	130-180	90-130

II.5.1.6.1. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe [Cu ((NH₂)₂ CO)₂ Cl₂]:

Nous avons sélectionnés et trouvés les liaisons d'hydrogène possibles dans le programme Platon [45] disponible dans le logiciel WINGX [38]. La connexion entre les molécules est assurée par cinq liaisons hydrogène intermoléculaires modérées, nous avons trois liaisons de type N-H...Cl et deux liaisons sont de type N-H...O et N-H...N. La figure suivante montre clairement les différentes interactions qui existent. La théorie de **Bernstein**, nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure.

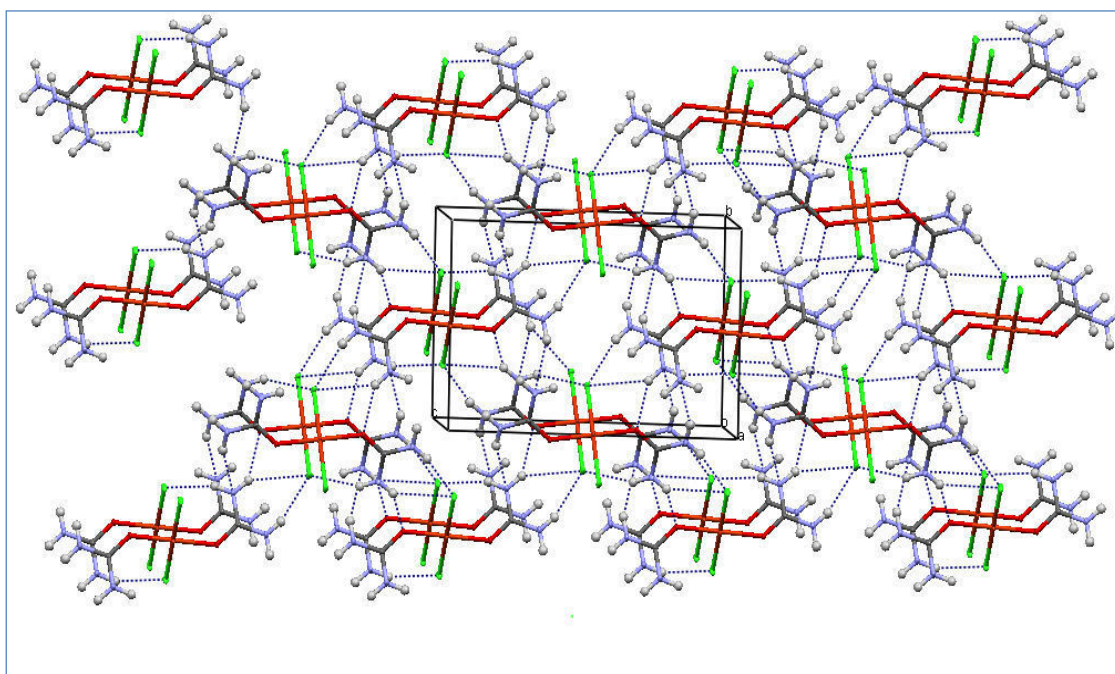


Figure II.12 : Les liaisons hydrogène dans le complexe [Cu ((NH₂)₂ CO)₂ Cl₂].

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

L'ensemble de ces liaisons hydrogène observés dans ce complexe est résumé dans le tableau

II.6.

Tableau II.6 : Les liaisons hydrogène dans le complexe.

D-H...A	D - H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D - H...A (°)
N2-H2A...Cl2 ⁱ	0.9(2)	2.5(2)	3.281(13)	154(12)
N 1 -H1B...Cl2 ⁱⁱ	0.84(19)	2.52(18)	3.308(13)	156(16)
N2 -H2B...Cl2 ⁱⁱ	0.85(19)	2.8(2)	3.516(11)	147(16)
N2 -H2B...O1 ⁱⁱ	0.85(19)	2.55(18)	3.215(16)	135(16)
N1 -H1A...N2 ⁱⁱⁱ	0.9(2)	2.5(2)	3.334(19)	154(19)

Code de symétrie : (i) = 1-x,1-y,-z ,(ii)= 1-x,-1/2+y,1/2-z , (iii)= -x,1/2+y,1/2-z.

Dans ces liaisons hydrogènes, les atomes d'azote jouent le rôle d'un donneur. Tandis que les atomes d'oxygène, de chlore et d'azote de l'urée font le rôle de l'accepteur.

• Liaison Hydrogène de type N-H...Cl

Les atomes hydrogène de l'urée forment des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...Cl, l'atome de chlore est engagé dans trois liaisons hydrogène avec H (1B), H(2A) et H(2B) avec des distances et des angles 2.52(18)Å°, 2.5(2)Å° et 2.8(2)Å°, 156(16)°, 154(12)° et 147(16)° respectivement (Figure. II.13), ces interactions sont légèrement fortes.

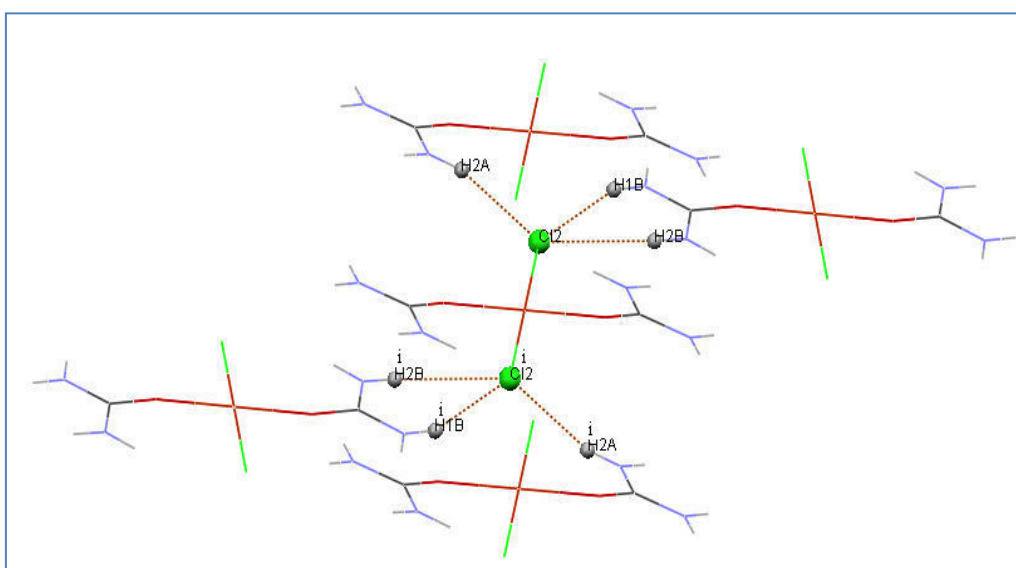


Figure II.13: Les liaisons hydrogène de type N-H...Cl.

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

La figure suivante représente les interactions de type N-H...Cl dans le complexe, et le rôle de ces interactions dans la cohésion cristalline.

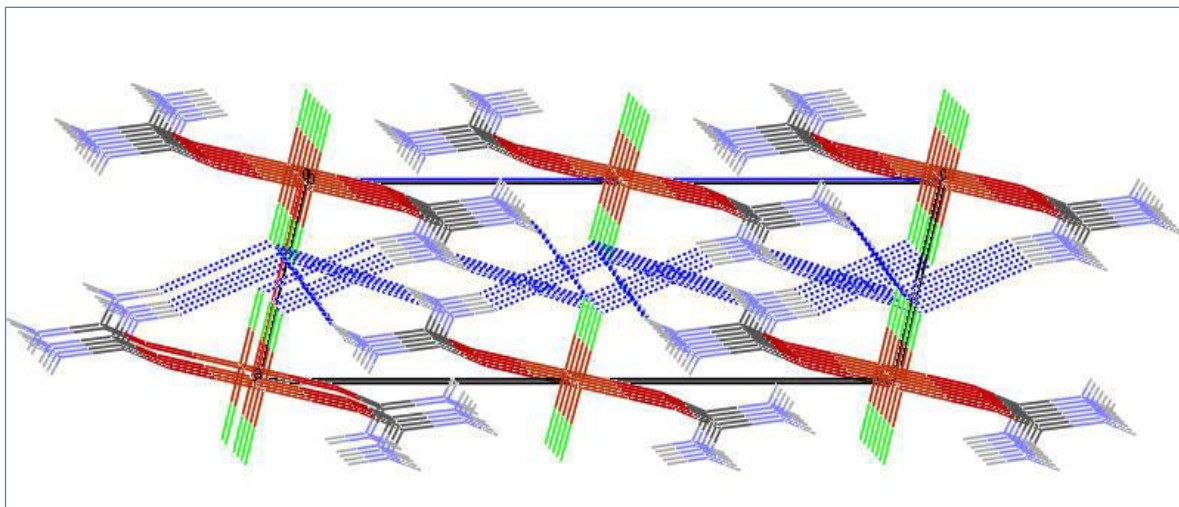


Figure II.14: vue en perspective des interactions intermoléculaire N-H...Cl dans le complexe suivant le plan (a c).

En visionnant le réseau des liaisons hydrogène de type NH...Cl, nous notons que les liaisons hydrogène forment deux cavités de taille différentes. $R^1_2(6)$, $R^4_2(12)$, la figure ci-dessous illustre ces cycles.

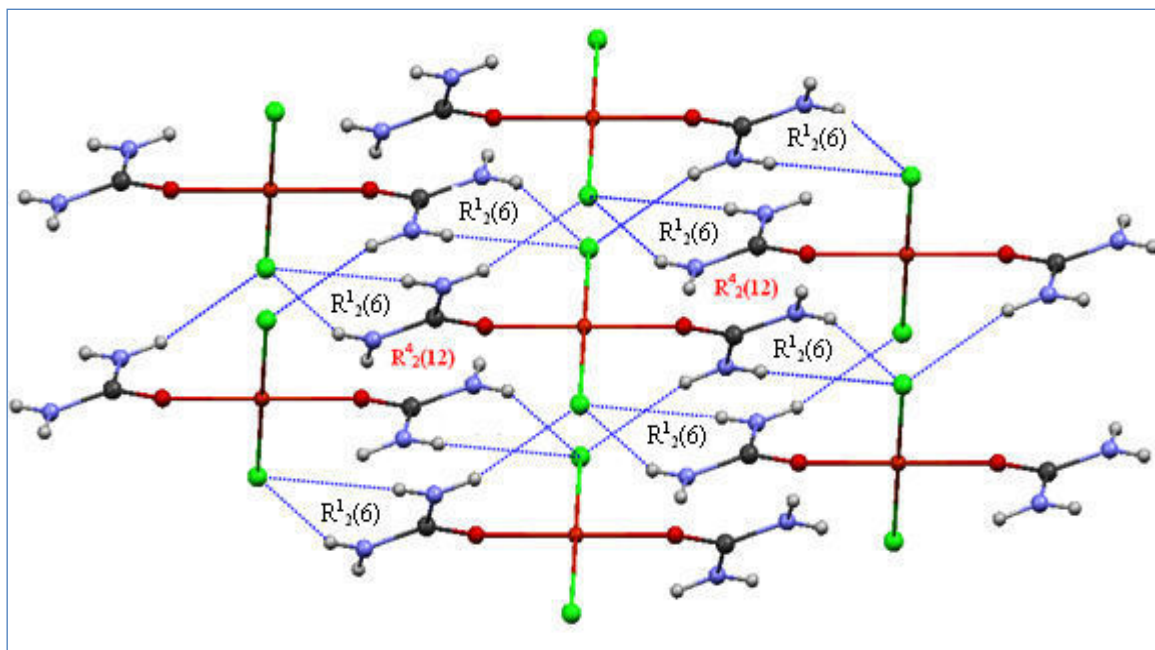


Figure II.15 : Réseau des liaisons hydrogène de type NH...Cl sur le plan (a c).

•Les liaisons hydrogènes de type N-H...O :

Dans la structure étudiée, il existe une seule liaison hydrogène de type N2 – H2B...O1, avec une distance 2.55(18) Å et un angle 135(16)°. Cette interaction est modérée (Figure II.16), les interactions intermoléculaires de type N-H...O dans le complexe sont représentées dans la figure II.17. Dans la structure étudiée, ce type de liaison s'enchaîne formant un cycle noté $R^4_4(20)$ qui contient au total 20 atomes dont quatre donneurs et quatre accepteurs (Figure II.18).

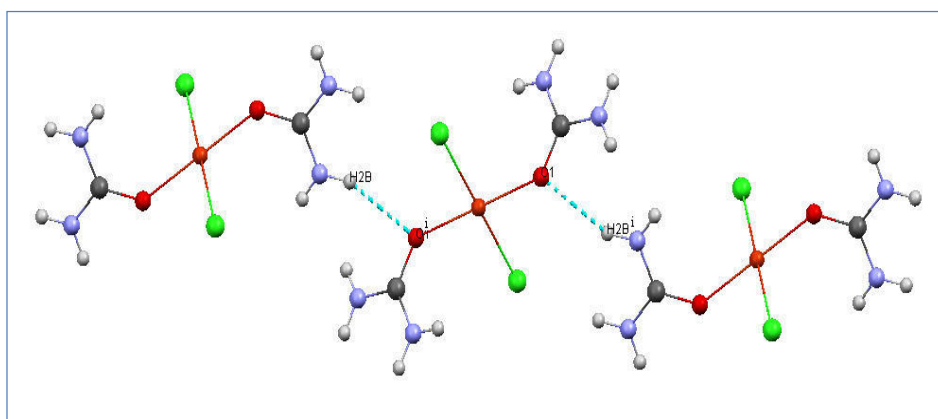


Figure II.16 : Les liaisons hydrogène de type N-H...O.

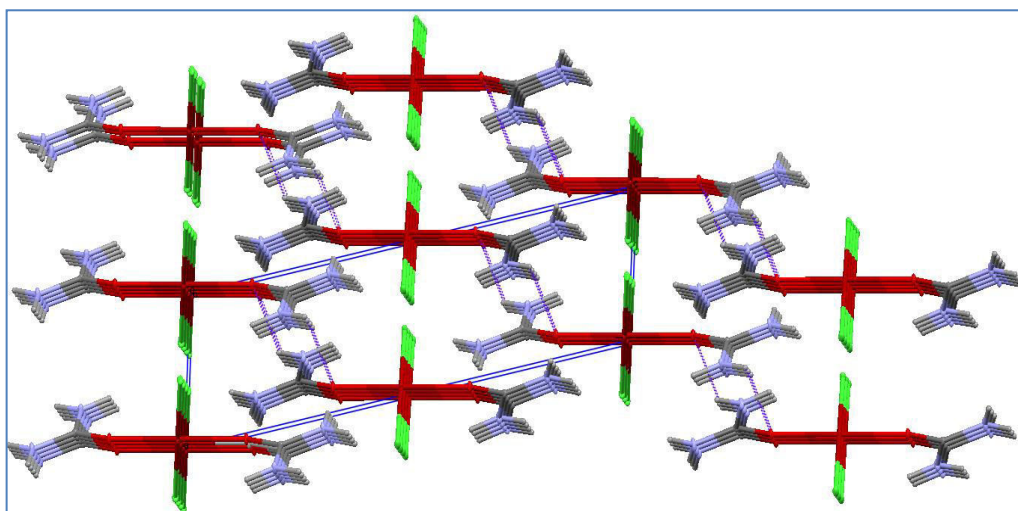


Figure II.17 : Les interactions intermoléculaires N-H...O dans le complexe sur le plan(a c

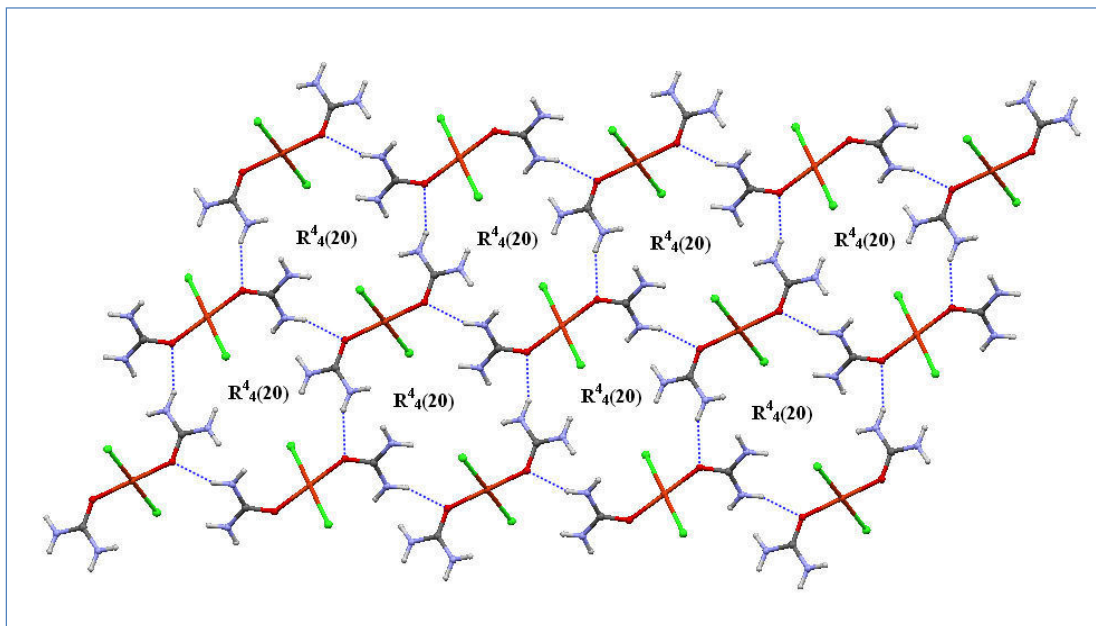


Figure II.18: Réseau des liaisons hydrogène de type N-H...O sur le plan (b c).

●Les liaisons hydrogène de type N-H...N :

Les atomes d'hydrogène de l'urée forment des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...N, l'atome d'azote (N2) formant une liaison hydrogène C-N2...H (1A) avec une distance [2.5(2) Å et angle 154°], cette interaction est légèrement forte (Figure II.19).

Formant ainsi un motif noté $R^4_4(20)$ qui contient au total 20 atomes dont quatre donneurs et quatre accepteurs (Figure II.21).

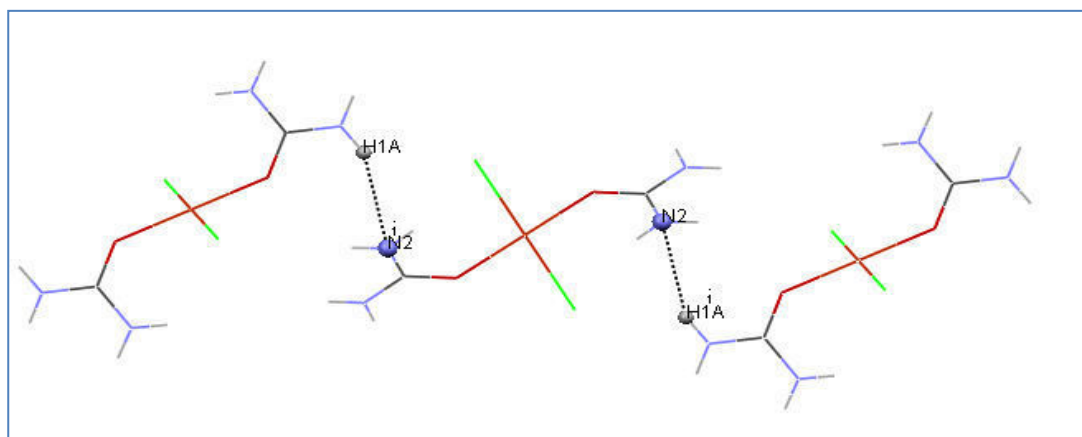


Figure II.19 : Les liaisons hydrogène de type N-H...N.

Les interactions de type N-H...N dans le complexe sont représentés dans la figure suivante .

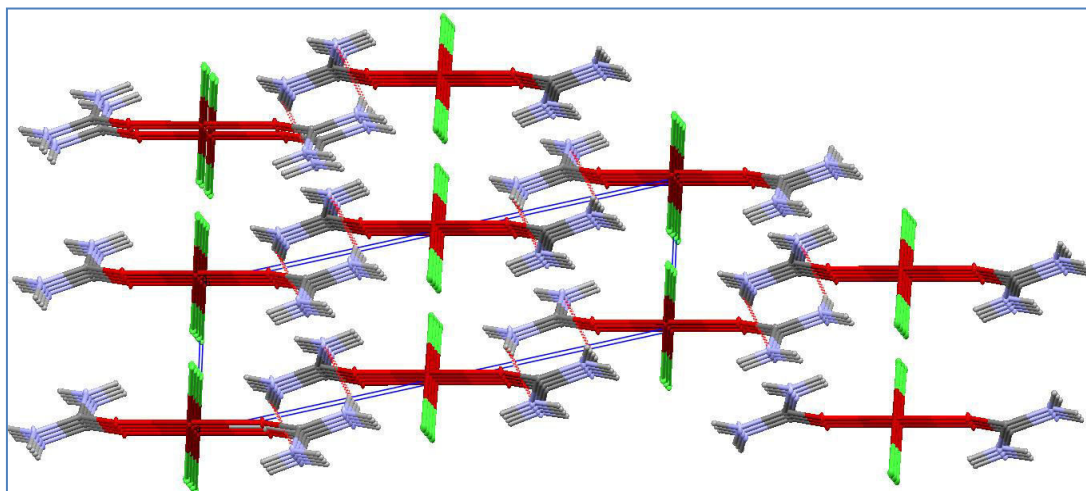


Figure II. 20 : Les liaisons hydrogène de type N-H...N dans le complexe suivant le plan (a c).

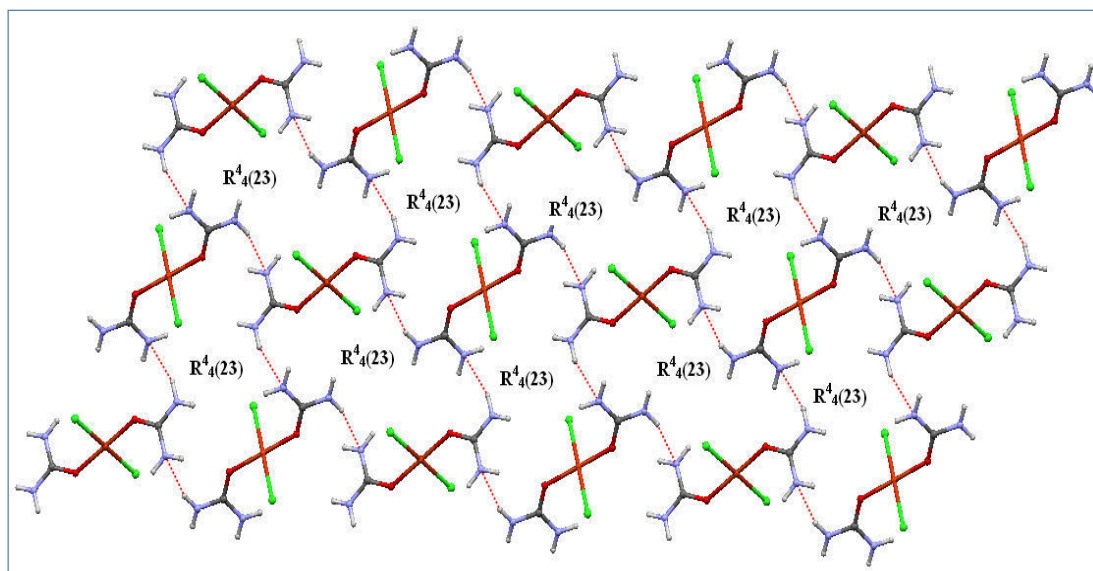


Figure II.21 : Réseau des liaisons hydrogène de type N-H...N sur le plan (a c).

II.5.1.7. Les études comparatives :

a- La comparaison entre l'urée liée et non liée :

La comparaison des valeurs des distances et des angles de l'urée lié et non lié nous a permis de comprendre et ainsi définir leurs modes de liaison vis-à-vis le métal, nous allons regarder de plus près les modifications survenues dans l'urée (Tableau. II.7).

Tableau II.7 : Les distances et les angles de l'urée liée et non liée.

Liaisons et angles	Urée non liée [46].	Urée liée
C—O	1.270Å	1.264
C—N	1.326Å	1.320
N—C—N	118.1°	118.43
N—C—O	121.0°	122.03

- Nous voyons clairement que les distances et les angles des deux structures l'urée liée et non liée sont identiques aux centièmes près, ce qui laisse croire que l'urée s'est simplement lié au métal avec une liaison dative.
- On remarque que le nombre de liaisons hydrogène dans l'urée coordonné est supérieur à celui dans l'urée libre (Figure. II). ce qui donne à notre complexe une dureté plus élevée.

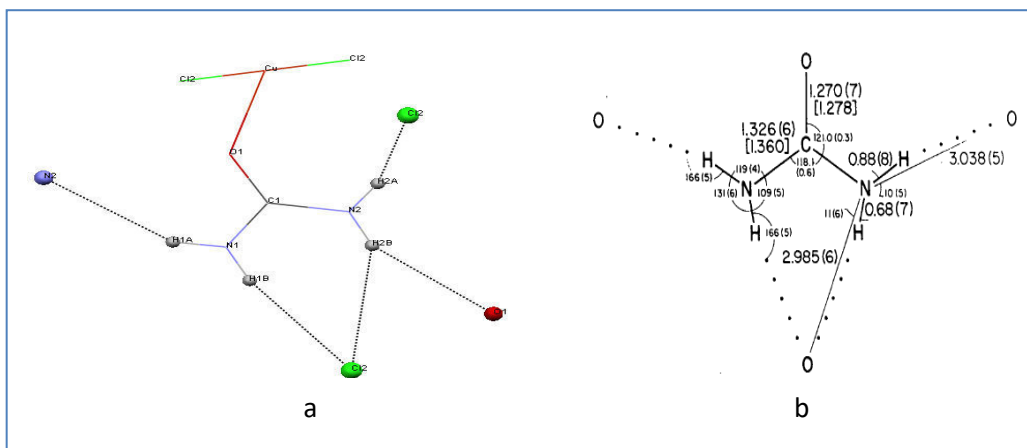


Figure 22II : Les liaisons hydrogène dans l'urée liée (a) et non liée (b) [46].

b- Etude comparative entre le composé étudié et d'autres travaux :

Une étude comparative des distances et des angles de liaison du complexe étudié $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ avec d'autres composés d'urée coordonné avec d'autres métaux de transition, tel que : $[\text{Cr}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_6](\text{CrO}_7)\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [41], $[\text{Ni}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ [42].

Nous remarquons que les distances et les angles de liaisons sont similaires (Tableau II.8).

- L'angle C=O...M entre 134.5° , 134.53° - 134.62° et 139.16° - 136.10° inférieur à 180° . La distance M-O entre $1.942(\text{Å})$, $1.953(\text{Å})$ - $1.9776(\text{Å})$, $2.0640(\text{Å})$ 2.0870 Å et 2.0900 Å .

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

Tableau II.8 : La comparaison des valeurs des distances intra-atomiques et les angles de liaisons entre le composé étudié et d'autres travaux.

La formule chimique	[Cu((NH ₂) ₂ CO) ₂] Cl ₂	[Cr((NH ₂) ₂ CO) ₆] (CrO ₇)Br.H ₂ O [41]	[Ni((NH ₂) ₂ CO) ₄ (H ₂ O)] (NO ₃) ₂ [42]	[Co((NH ₂) ₂ CO) ₄ (H ₂ O)] (NO ₃) ₂ [42]
Paramètre de la maille	<i>a</i> = 3.856 <i>b</i> = 8.5200 <i>c</i> = 12.8040 β = 104.48 <i>V</i> = 407.29 <i>Z</i> = 4	<i>a</i> = 13.774(3) <i>b</i> = 10.474 (2) <i>c</i> = 18.123 β = 94.37 <i>V</i> = 2607.0 <i>Z</i> = 4	<i>a</i> = 6.4580 <i>b</i> = 18.0522 <i>c</i> = 7.5331 β = 95.758 <i>V</i> = 873.79 <i>Z</i> = 2	<i>a</i> = 6.4655 <i>b</i> = 17.9321 <i>c</i> = 7.6201 β = 94.4280 <i>V</i> = 880.84 <i>Z</i> = 2
Le système et le groupe espace	Monoclinique P2 ₁ /c	Monoclinique P2 ₁ /n	Monoclinique P2 ₁ /n	Monoclinique P2 ₁ /n
distance (Å) M-O C-N1 C=O N-H C-N2	1.942 1.320(18) 1.264(14) 0.8600 1.330(17)	1.953-1.9776 1.324(2) 1.263(2) 0.8700 1.330(2)	2.0640 1.340(2) 1.254(2) 0.8797 1.319(3)	2.0870-2.0900 1.341(2) 1.254(2) 0.8784 1.323(2)
Angle(°) C-O-M O1—C1—N1 O1—C1—N2 N1—C1—N2	134.52 119.54 122.03(104) 118.43(111)	134.53-134.62 118.05 122.52 119.42	139.16- 136.10 119.4 122.3 118.4	136.10 119.6 122.1 118.30
Mode de coordination	4	6	6	6

II.5.2. La théorie de la densité fonctionnelle DFT :

La description des composés hybrides à base de métaux de transition avec un ou plusieurs centres métalliques est un défi pour les méthodes de chimie quantique en général et pour la DFT en particulier. En effet, les métaux de transition en particulier se définissent par l'existence de sous-couche d ou f incomplètes pour l'un de leurs états d'oxydation les plus stables. L'incorporation des métaux de transition entraîne dans des matériaux fonctionnels une profonde modification des propriétés de ces matériaux.

La théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory, DFT) [47] est une méthode de calcul quantique qui nous permet d'étudier la structure électronique d'une manière exacte. Cette théorie est fondée sur les lois fondamentales de la mécanique quantique. La modélisation moléculaire a pour but de prédire la structure et certaines propriétés chimiques de molécules ou de systèmes de molécule.

Cette méthode permet donc de déterminer très précisément les structures électroniques et les propriétés électroniques des systèmes moléculaires. La théorie de la densité fonctionnelle dans son cadre conceptuel permet d'étudier la réactivité et cerner le problème de la sélectivité d'une réaction chimique.

II.5.2.1. Etude computationnelle de la réactivité (descripteurs globaux) et la régiosélectivité (descripteurs locaux) chimique du complexe :

Nous examinerons la réactivité et la régiosélectivité chimiques du complexe étudié en utilisant différents descripteurs chimiques quantiques dérivant de la DFT conceptuelle. A partir des données expérimentales des rayons X (**fichier cif**), tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme Avogadro [48], en utilisant diverses fonctionnelles, qui ont été testées avec différentes fonctions des bases comme suit : **CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)** [49.50.51], **CAM-B3LYP/def2-TZVPP** [49-50], **BP86/6-311++G(d,p)** [53.54.51], **PBE0/6-311++G(d,p)** [55.50.51]. Nous avons utilisé la fonctionnelle CAM-B3LYP, testée avec deux fonctions de base 6-311 G(d,p) et def2-TZVPP, la fonction de base 6-311 G(d,p) a été testée avec deux fonctionnelles **BP86/6-** et **PBE0**. À chaque fois des changements ont été faits pour obtenir une méthode qui nous donne des résultats similaires aux résultats expérimentaux, à condition que les fonctionnelles se combinent bien avec les fonctions de base.

II.5.2.1 a- Descripteurs globaux :

1- Optimisation de la structure :

La structure électronique du complexe $[\text{Cu} ((\text{NH}_2)_2 \text{CO})_2 \text{Cl}_2]$, optimisée au niveau **B3LYP/def2-TZVPP** est présentée dans la figure II.23. Les paramètres géométriques de ce complexe déterminés théoriquement à l'aide de diverses fonctionnelles **CAM-B3LYP//6-311++G(d,p)**, **CAM-B3LYP//def2-TZVPP**, **BP86/6-311++G(d,p)**, **PBE0/6-311++G(d,p)** et ceux obtenus par la diffraction des rayons X sont reportés dans les tableaux II. et II.10.

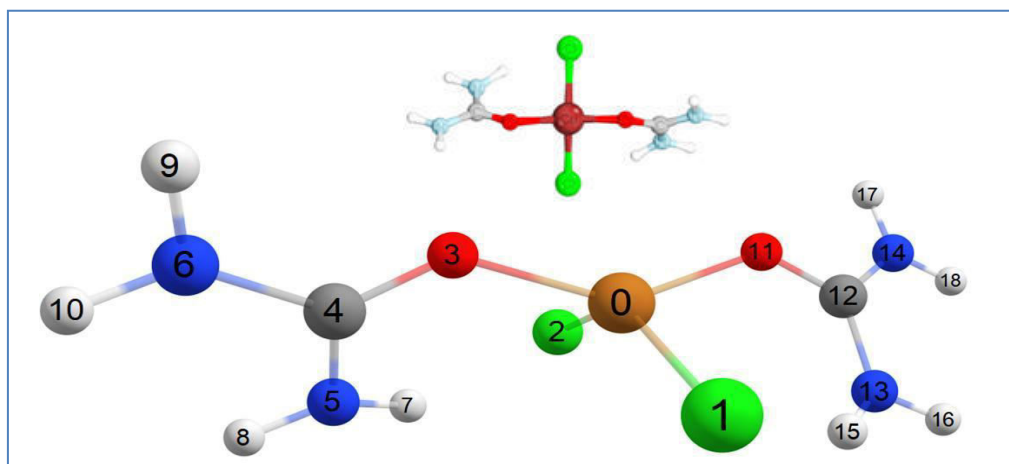


Figure II.23 : Structure du complexe $[\text{Cu} ((\text{NH}_2)_2 \text{CO})_2 \text{Cl}_2]$ optimisée au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Tableau II.9 : Les longueurs des liaisons de structure expérimentales et calculés.

Distances (Å)	Expérience	Calcule	Δ%	Calcule	Δ%	Calcule	Δ%	Calcule	Δ%
		a		b		c		d	
Cu—Cl2	2.302(3)	2.2826	0.87	2.2766	0.93	2.2704	1.40	2.2555	2.06
Cu—Cl2	2.302	2.2832	0.83	2.2774	0.90	2.2706	1.39	2.2556	2.06
Cu—O1	1.942(8)	1.9347	0.41	1.9329	0.51	2.117	8.26	1.9871	2.26
Cu—Cl2	1.264(13)	1.2641	0.00	1.2611	0.23	1.2678	0.29	1.2517	0.98
C1—N2	1.321(16)	1.339	1.34	1.3355	1.04	1.3557	2.55	1.3412	1.50
C1—N1	1.329(15)	1.3361	0.52	1.3336	0.30	1.3774	3.51	1.3597	2.25
Cu—O1ⁱ	1.942(8)	1.9341	0.41	1.9321	0.51	2.119	8.35	1.9872	2.26
Cu—O1	1.264(13)	1.264	0.00	1.2608	1.11	1.2677	0.29	1.2516	0.98
C1—N1ⁱ	1.329(15)	1.3395	0.74	1.3357	0.49	1.3557	1.96	1.3413	0.91

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

C1—N2 ⁱ	1.321(16)	1.336	1.12	1.3336	0.90	1.3774	4.09	1.3596	2.83
$\Delta\%$ _{moyenne}			0.64		0.69		3.20		1.809

Tableau II.10 : Les angles des liaisons de structure expérimentales et calculés.

Angles (°)	Expérience	Calcule	$\Delta\%$	Calcule	$\Delta\%$	Calcule	$\Delta\%$	Calcule	$\Delta\%$
		a		b		c		d	
O1—Cu—Cl2	87.9 (3)	97.49	9.83	97.76	10.08	98.99	11.20	98.31	10.58
O1 ⁱ —Cu—Cl2	92.1(3)	94.31	2.43	94.13	2.15	91.42	0.74	91.7	0.43
O1—Cu—O1 ⁱ	180	141.4	27.29	141.9	26.84	147.69	21.87	147.29	22.2
Cl2—Cu—Cl2 ⁱ	180	144.14	24.87	143.96	25.03	142.18	26.6	144.5	24.56
O1 ⁱ —Cu—Cl2 ⁱ	87.9 (3)	94.22	2.25	94.2	2.22	91.39	0.77	91.68	0.45
O1 ⁱ —Cu—Cl2	92.1(3)	97.62	5.65	97.8	5.82	98.99	6.96	98.33	6.33
C1 ⁱ —O1 ⁱ —Cu	134.5(8)	132.98	1.52	131.56	2.23	130.99	2.67	132.34	1.63
N1 ⁱ —C1 ⁱ —N2 ⁱ	118.4(1)	118.93	0.78	118.8	0.67	118.73	0.61	118.62	0.52
O1 ⁱ —C1 ⁱ —N1 ⁱ	119.54(1)	119.7	0.25	119.11	0.74	117.97	1.72	118.24	1.48
O1 ⁱ —C1 ⁱ —N2 ⁱ	122(1)	122.2	0.16	122.11	0.09	123.33	1.07	123.16	0.94
C1—O1—Cu	134.5(8)	132.88	1.21	131.77	2.07	131,1	2.59	132,39	1.59
N1—C1—N2	118.4(1)	118.98	0.82	118.85	0.71	118,73	0.61	118,63	0.53
O1—C1—N1	119.54(1)	119.4	0.50	119.9	0.08	117.97	1.72	118,25	1.47
O1—C1—N2	122(1)	121.1	0.74	122.7	0.57	123.33	1.07	123,16	0.94
$\Delta\%$ _{moyenne}			5.59		5.66		5.71		5.52

a :CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), **b**: CAM-B3LYP/def2-TZVPP,**c** : BP86/6-311++G(d,p),

d: PBE0/6-311++G(d,p).

D'après le tableau les angles calculés O1—C1—N1 et O1ⁱ—C1ⁱ—N1ⁱ sont proches de 120° suggérant ainsi, une hybridation de type sp² et ce résultat est semblable a l'étude structurale.

La fiabilité des résultats obtenus dépend de la différence entre les valeurs théoriques et expérimentaux, pour cette raisons nous avons réalisé une comparaison entre les paramètres géométriques théoriques et ceux obtenus par la diffraction des rayons X pour ce complexe.

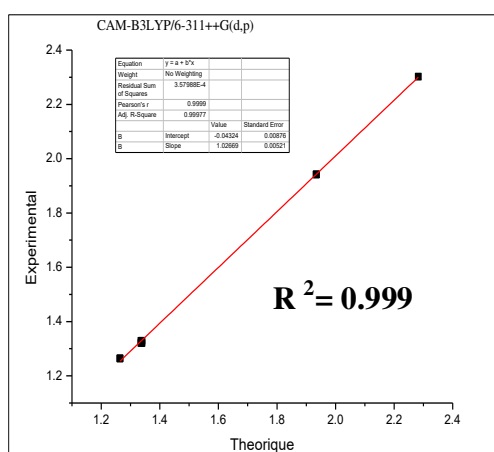
D'après la comparaison, on remarque que, l'erreur relative moyenne entre la longueur et l'angle des liaisons observées et calculées dans les quatre méthodes est de **0.64 % (a)**, **0.69% (b)**, **3.20% (c)** **1.809% (d)** et **5.59% (a)**, **5.66% (b)**, **5.71% (c)** et **5.52% (d)** respectivement.

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

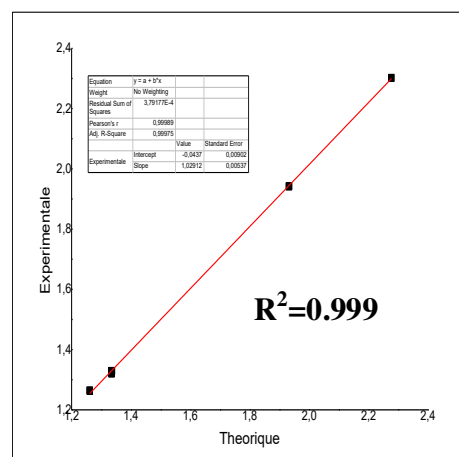
Pour obtenir une meilleure comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés théoriquement, des graphes de corrélation ont été tracés, les figures II.26-27 montrent la corrélation entre les paramètres calculés et expérimentaux des longueurs de liaisons et des angles.

Les coefficients de corrélation **R** obtenus par diverses fonctionnelles sont **R_a= 0.99977**, **R_b= 0.999**, **R_c=0.987** et **R_d=0.985** pour les longueurs de liaison et **R_a=0.876**, **R_b=0.998**, **R_c= 0.998** et **R_d=0.989** pour les angles de liaisons du complexe respectivement, il apparait de façon significative que les calculs obtenus sont en accord parfait avec les données expérimentales.

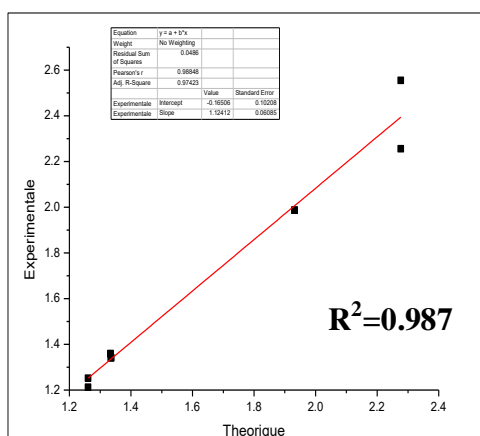
a):CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)



(b):CAM-B3LYP/def2-TZVPP



(c):BP86/6-311++G(d,p)



(d):PBE0/6-311++G(d,p)

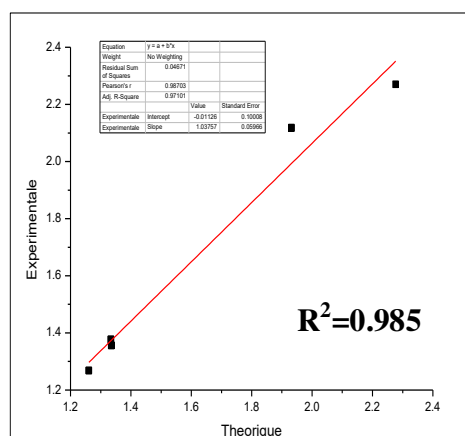
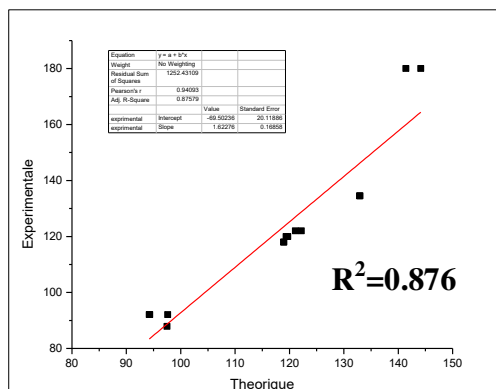
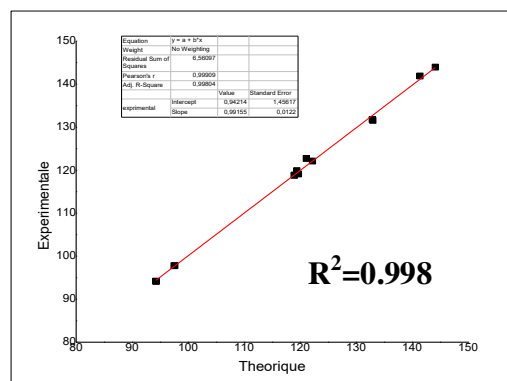


Figure II.24: Les courbes de corrélation des longueurs de liaisons expérimentales et théoriques du complexe avec diverses fonctionnelles.

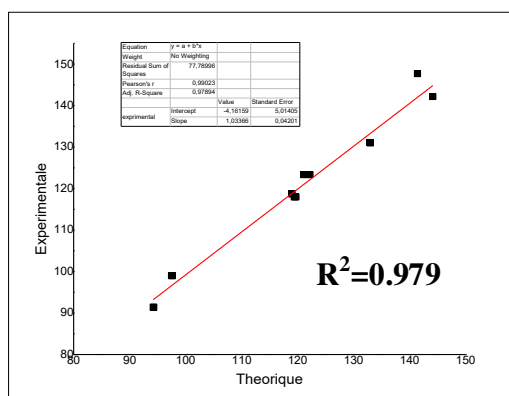
(a)CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)



(b)CAM-B3LYP/def2-TZVPP



(c)BP86/6-311++G(d,p)



(d)PBE0/6-311++G(d,p)

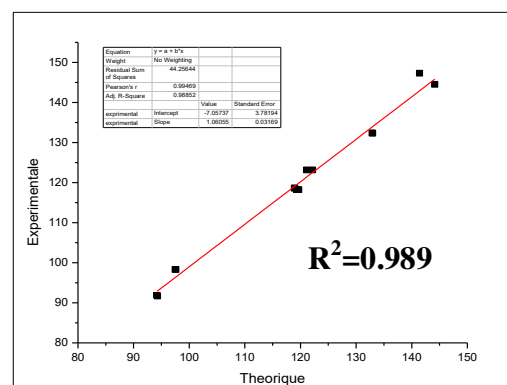


Figure II.25: Les courbes de corrélation des angles expérimentaux et théoriques du complexe avec diverses fonctionnelles.

Nous avons observé que, dans les trois méthodes **CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)**, **CAM-B3LYP/def2-TZVPP** et **PBE0/6-311++G(d,p)**, il y'a un bon accord avec les résultats expérimentaux et la troisième méthode **BP86/6-311++G(d,p)** était moins précise que les autres. La plupart des longueurs des liaisons calculées ont presque la même valeur expérimentale et la majorité des angles calculées sont légèrement grands par rapport aux valeurs expérimentales, cet faible écart noté entre les valeur calculées et expérimentales peut être due au fait que les calculs sont réalisés en phase gazeuse (modélisation moléculaire sous gaz) où aucune interaction moléculaire n'est pris en compte, alors que les données expérimentales sont collectées à l'état solide et à l'état cristallin ou toutes les interactions sont prise en compte notamment les interactions de Van de Waals et les liaisons hydrogénéés. De plus, pendant l'étude cristallographique, l'agitation des atomes d'hydrogène nécessite un certain temps pour que ces atomes se fixent, contrairement dans l'étude théorique, ces atomes

sont considérés fixes, donc cette agitation influe sur les angles. Cela confirme qu'il existe une grande compatibilité entre les deux molécules théorique et expérimentale (les distances des liaisons et les angles des liaisons).

D'après, les erreurs relatives et les graphes de corrélation, on trouve que les deux méthodes CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), CAM-B3LYP/def2-TZVPP, sont le bon choix.

2- Les Orbitales moléculaires frontières (FMO) :

Pour expliquer plusieurs types de réactions et prédire la position la plus réactive dans les systèmes conjugués, on utilise des orbitales moléculaires et leurs propriétés telles que l'énergie [56]. (HOMO) L'orbital moléculaire occupée la plus haut et l'orbital moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) sont les orbitales les plus importantes d'une molécule. Les valeurs propres HOMO et de LUMO et leur écart énergétique reflètent l'activité de la molécule. Une molécule ayant un petit espace entre les orbitales frontières est généralement associée à une réactivité chimique élevée et à une faible stabilité cinétique et dans le cas ou, on a un grand espace entre les orbitales frontière est généralement associée à une réactivité chimique basse et à une forte stabilité cinétique HOMO [57.58], qui peut être considéré comme l'électron contenant l'orbital externe, tend à donner ses électrons en tant que donneur d'électrons et par conséquent, le potentiel d'ionisation est directement lié à l'énergie de la HOMO. Elle peut accepter des électrons et l'énergie LUMO est directement liée à l'affinité des électrons [59.60]. Deux orbitales moléculaires importantes ont été examinées pour le composé étudié, HOMO et LUMO, qui sont illustrés à la figure II.26.

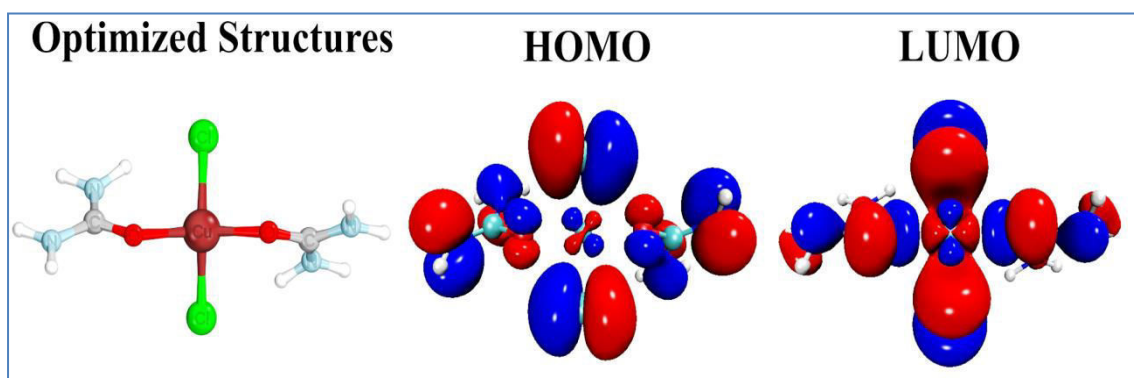


Figure II.26 : Structure optimisée, HOMO et LUMO du complexe étudié optimisé, obtenu par CAM-B3LYP/def2-TZVPP [49.50].

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

D'après la figure. II.26, nous observons que l'orbital LUMO est repartis irrégulièrement sur le complexe $[\text{Cu} ((\text{NH}_2)_2 \text{CO})_2 \text{Cl}_2]$, où nous avons remarqué que la densité électronique d'orbital HOMO à dominante réside dans les atomes de chlorure. La densité électronique de l'orbital HOMO des atomes d'azote est plus forte que celle d'oxygène, malgré que, la densité électronique HOMO dans l'atome d'oxygène (la fonction carbonyle) est plus importante que dans l'atome d'azote dans l'urée libre [61]. Cela indique que, la coordination du ligand par l'atome de cuivre se fait par l'atome d'oxygène. Tandis que, celle de la LUMO est répartie essentiellement au centre du complexe.

L'étude de la réactivité globale du complexe est basée sur le calcul des indices globaux déduits des propriétés électroniques. Le tableau ci- dessous regroupe la valeur du potentiel d'ionisation (**I**), l'affinité (**A**), la dureté (**η**) et le moment dipolaire (**μ**), l'électronégativité (**χ**), l'indice d'électrophile (**ω**) et le potentiel chimique (**π**) du composé étudié.

Tableau II.11 : Descripteurs chimiques quantiques calculés.

	CAM- B3LYP/6- 311++G(d,p)	CAM- B3LYP/def2- TZVPP	BP86/6- 311++G(d,p)	PBE0/6- 311++G(d,p)
E_{HOMO} (eV)	-9.280	-9.146	-5.628	-7.133
E_{LUMO} (eV)	0.138	1.094	-0.855	-0.306
ΔE_{Gap} (eV)	9.418	10.241	4.772	6.826
I (eV)	9.280	9.146	5.628	7.133
A (eV)	-0.138	-1.094	0.855	0.3.6
TE (a.u.)	-3011.71	-3011.83	-3011.95	-3010.55
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	162.50	165.10	142.24	120.70
V^{vdw} (Bohr³)	777.03	773.84	67.21	67.21
χ	4.571	4.026	3.242	3.719
π	-4.571	-4.026	-3.242	-3.719
η	4.709	5.120	2.386	3.413
σ	0.212	0.195	0.419	0.293
ω	2.218	1.583	2.202	2.027
μ (Debye)	0.696	0.491	0.475	0.207

❖ Le potentiel d'ionisation (**I**) :

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système, c'est -à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) : $M+I \rightarrow M^+$. **$I = E(N-1) - E(N)$** .

$$I = -E_{LUMO} \dots \dots \dots (II-1).$$

❖ **L'affinité électronique (A) :**

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron, c'est à dire l'énergie qu'accompagne le passage neutre à un anion $M \rightarrow M^- + A$. $A = E(N) - E(N+1)$.

$$A = -E_{HOMO} \dots \dots \dots (II-2).$$

❖ **La dureté (η) et la mollesse (σ) chimiques :**

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, qu'il s'agit d'un gain ou d'une perte. Il s'agit donc également d'une mesure de la stabilité d'une molécule au sens où plus la résistance à un transfert de charge n'est élevée, moins ce dernier a une chance de se produire. Compte-tenu du lien qui existe entre dureté chimique et mollesse globale, plus la mollesse globale d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électrons, donc moins il est stable.

$$\eta = (I-A)/2 \dots \dots \dots (II-3).$$

$$\sigma = 1/\eta \dots \dots \dots (II-4).$$

❖ **Le moment dipolaire (μ) :**

Le moment dipolaire μ mesure la polarité d'une liaison covalente, il est défini comme le produit de la charge par la distance séparant deux atomes liés. Le moment dipolaire d'une molécule peut être approximé comme la somme vectorielle des moments dipolaire de liaison individuels est souvent comme un paramètre de réactivité.

❖ **L'indice d'électrophilicite (ω) :**

Exprime la capacité d'une molécule à accepter les électrons de son environnement. Son expression est donnée par :

$$\omega = -\pi^2/2\eta \dots \dots \dots (II-5).$$

❖ **le potentiel chimique (π) :**

$$\pi = 1/2 (E_{HOMO} + E_{LUMO}) = -\chi \dots \dots \dots (II-6).$$

$$\chi = -1/2 (E_{HOMO} + E_{LUMO}) \dots \dots \dots (II-7).$$

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

Cette relation identifie le potentiel chimique (π) contraire de l'électronégativité (χ) et celle le lien avec la science descriptive classique. L'électronégativité est une propriété d'état du système et traduit la disposition au transfert électronique d'un système chimique.

L'électrophilicité (ω). La dureté et la mollesse chimique .Le potentiel chimique (π). Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Cependant, ils s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est -à- dire la réactivité chimique.

❖ Le volume molaire (V^{vdw}) de Van der Waals :

Parmi la propriété topologique, on a le volume molaire de Van der Waals (V^{vdw}), ce dernier a été calculé en utilisant le modèle **CPCM** et l'algorithme **GEPOL** [62], inclut récemment dans le programme **ORCA (version 4..1.2)** [63].

❖ La polarisabilité $\langle \alpha \rangle$:

La polarisabilité $\langle \alpha \rangle$ est un descripteur lié à la distribution des électrons dans une molécule, c'est la deuxième dérivée de l'énergie par rapport au champ électrique. La polarisabilité dipolaire électrique également été calculée en utilisant l'équation ci-dessous.

$$\langle \alpha \rangle = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

L'énergie totale (**TE**) est nécessaire pour estimer et comparer la stabilité moléculaire où la valeur la plus inférieure de l'énergie total correspond à la structure la plus stable.

Les descripteurs des réactivités quantiques calculés par la méthode **CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)** de notre complexe (l'urée coordonné) et son ligand [61] sont présentés dans le tableau suivant :

	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)	
	ligand (Urée libre)[61]	complexe etudie (Urée cordonné)
E_{HOMO} (eV)	-8.9	-9,280
E_{LUMO} (eV)	-0.1	0.138
ΔE_{Gap} (eV)	8.8	9.418
I (eV)	8.9	9.280
A (eV)	0.1	-0.138
χ	4.500	4.571
π	-4.500	-4.571
ω	2.301	2.218
η	4.400	4.709
σ	0.2272	0.212

3- Le Gap énergétique (ΔE):

Le calcul de gap par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) montre que l'urée coordonnée est plus stable car il possède le gap HOMO-LUMO (9.418eV), plus grand que l'urée libre, est plus réactif car il présente la plus faible valeur du gap (8.8eV).

4- Le potentiel d'ionisation (I) :

Il est clair que l'urée coordonnée possède la valeur la plus élevée du potentiel d'ionisation I, par rapport à celle de l'urée libre cela confirme que l'urée coordonnée a une grande capacité à céder les électrons vis-à-vis l'urée libre.

5- L'affinité électronique (A) :

On remarque que l'urée libre possède la valeur la plus élevée de l'affinité électronique A, confirmant ainsi sa grande capacité à accepter des électrons par rapport à l'urée coordonnée.

6- L'électrophilicité (ω) :

L'urée coordonnée présente la valeur plus faible par rapport à celle de l'urée libre, confirmant sa faible capacité à accepter des électrons. Ce résultat est en accord avec celui de l'affinité électronique (A). D'après les résultats dans le tableau, et selon l'échelle absolue du pouvoir global d'électrophile (ω) rapporté par Domingo [64], le ligand urée peut être classé comme un électrophile fort.

7- La dureté et la mollesse chimique :

Dans nos résultats, on a trouvé que l'urée coordonnée présente la grande valeur de la dureté (4.709eV) et la plus faible mollesse (0.212eV), par rapport à ceux de l'urée libre, ceci indique que l'urée coordonnée est plus dure.

Ce résultat est en accord avec la tendance calculée du gap, car plusieurs études ont montré qu'une forte valeur du gap est souvent associée à une forte dureté globale et à une faible mollesse chimique.

8- Le potentiel chimique :

Sur la base des résultats obtenus et reportés dans le tableau ci-dessous, il apparaît que, le potentiel chimique élevé est associé à un bon électrophile, donc le bon électrophile est l'urée, donc réagit facilement avec le cuivre.

9- La polarisation $\langle \alpha \rangle$:

le calcul de polarisation par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) montre que la valeur de la polarisation $\langle \alpha \rangle$ (33.10 a.u) [65] est plus faible Par rapport à l'urée cordonne(complexe) $\langle \alpha \rangle$ (162.50. a.u)]. Ceci indique clairement que, dans les composés hybrides sous forme cristalline, les liaisons hydrogène jouent un rôle important non seulement dans la génération de cristaux et sa stabilité, mais également dans l'amélioration de la polarisabilité des cristaux Huyskens [66].

D'après le calcul des indices de réactivité on conclut que le ligand urée peut être classé comme un électrophile fort et le complexe est stable.

II.5.2.b -Descripteurs locaux :

1-Analyse de la Population Electronique :

L'analyse de la population électronique [67] est une voie mathématique de la partition de la fonction d'onde ou de la densité électronique en charges sur les noyaux, les ordres de liaisons et d'autres relatives informations. Les charges atomiques ne peuvent pas être observés expérimentalement par ce qu'elles ne correspondent à aucune propriété physique. En réalité, les atomes ont des noyaux positifs entourés par des électrons négatifs et n'ont pas des charges partielles sur chaque atome. Cependant, la densité électronique et la charge des noyaux jusqu'aux charges partielles résultent dans la compréhension de la distribution de la densité électronique [68]. Ces charges ne sont pas des charges formelles (nombre entier), mais plutôt des fractions d'un électron qui correspond au pourcentage de temps d'un électron lorsqu'il est proche du noyau. Bien que cela soit un apport artificiel, il est très efficace de prédire les sites susceptibles d'être attaqués par un nucléophile ou un électrophile et d'autres aspects des interactions moléculaires. Ces charges partielles correspondent bien pour la vue des scientifiques de la liaison covalente ou ionique, la polarité, ... Seulement les composés les plus ioniques peuvent prendre un nombre de charge presque entier.

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

Dans notre étude, nous avons calculés les charges atomiques par la méthode d'Analyse de la Population de Mulliken, est été réalisé par le Logiciel "JANPA" [69].

Les charges atomiques (non hydrogène) effectuées à l'aide de l'analyse de population de Mulliken [69.70] du complexe optimisé au niveau CAM-B3LYP/def2-TZVPP sont reportées dans le tableau suivant (Tableau II.12) :

Tableau II.12:Charges atomiques calculées du complexe.

Atomes	Mulliken BP86/6- 311++G(d,p)	Mulliken CAM- B3LYP/6- 311++G(d,p)	Mulliken PBE0/6- 311++G(d,p)
	Charge	Charge	Charge
Cu	0,21641	0,28041	0,34082
Cl2	-0,35426	-0,49838	-0,39577
Cl2 ¹	-0,35422	-0,49469	-0,39583
O1	-0,28022	-0,27484	-0,35476
C1	0,31493	0,22279	0,40587
N1	-0,46162	-0,4137	-0,53138
N2	-0,52307	-0,42406	-0,56772
O1 ¹	-0,27996	-0,27412	-0,35471
C1 ¹	0,31521	0,20403	0,40586
N1 ¹	-0,4615	-0,40704	-0,53112
N2 ¹	-0,52243	-0,41769	-0,5674

On remarque que, les atomes de chlore et d'oxygène liés au cuivre ont une charge négative, alors que, la charge des atomes de carbone restés est positive. Aussi, on observe que, la charge des atomes d'azote est plus négative par rapport aux autres atomes, la charge positive minimale est obtenue par le cuivre, ceci est dû à la fixation de cuivre chargé positivement. La coordination du cuivre symétrique avec deux ligand à travers l'atome d'oxygène, explique le rapprochement de la longueur de la liaison **Cu-O** de 1.942(9) Å donnant une stabilisation à ce complexe avec une augmentation des interactions entre le métal et ces ligands ce qui est en accord avec la charge du cuivre proche de (0). Donc la charge de +0,21641 pour le cation **Cu(II)**, montre une forte interaction entre le centre métallique et le ligand lié.

II.5.2.2. La fonction de localisation électronique et le localisateur d'orbital localisé :

Les analyses ELF et LOL ont été utilisées pour une explication quantitative et qualitative des liaisons M-L dans le complexe. **ELF** offre un accès à des domaines chimiquement

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

intuitifs au-delà des centres atomiques comprenant des liaisons et des paires isolées. Les valeurs ELF sont comprises entre 0 et 1. La localisation électronique parfaite correspond à la valeur 1 pour ELF [71]. LOL indique les effets de liaison de localisation et de caractérisation en relation avec les contributions d'énergie cinétique. Les valeurs hautes et basses de LOL indiquent les électrons lents et rapides, respectivement, pour lesquels les électrons lents sont des électrons localisés tels que des liaisons ou des paires isolées.

Par conséquent, une plus grande valeur des ELF et LOL est liée à une densité électronique plus élevée [72].

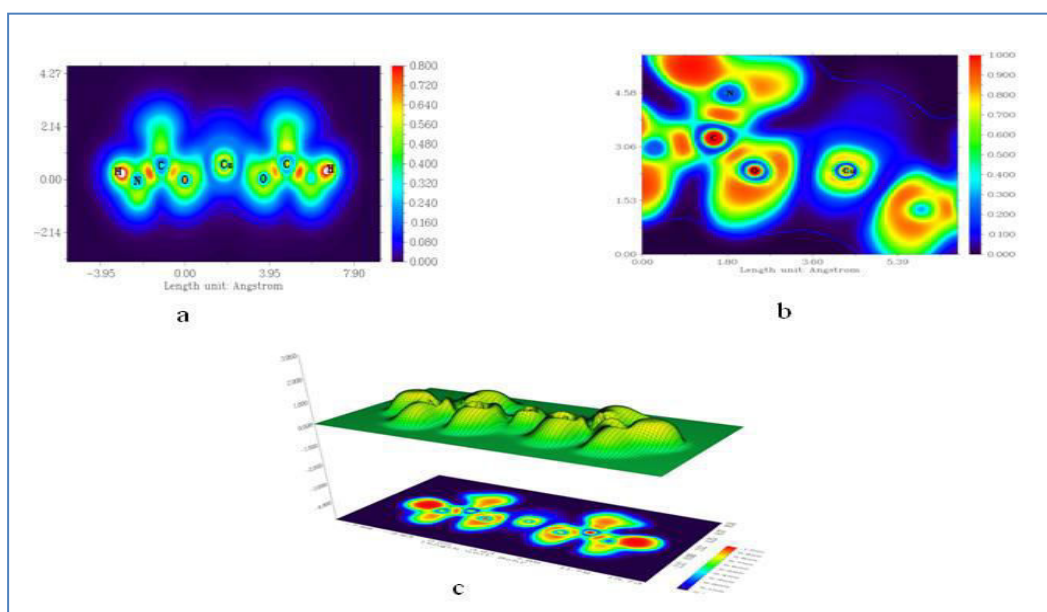


Figure. II.27: Les ELF, LOL et la carte de surface ombrée avec projection.

La figure II-27 montre les ELF, LOL et la carte de surface ombrée avec projection du complexe étudié. Sur la base des cartes ELF et LOL, il existe une densité électronique moyenne localisée entre M et L, révélant clairement que l'interaction de liaison M et L présente un caractère de liaison non covalente.

La figure II.27a montre que les électrons à forte liaison localisée autour de l'atome d'hydrogène, qui sont représentés par des régions LOL élevées, la couleur blanche présente dans la partie centrale de l'atome d'hydrogène indique que la densité électronique est supérieure à la limite d'échelle de couleur (0,8). Le cercle jaune autour du cuivre montre la région d'appauvrissement en électrons entre la couche interne et la couche de valence. La figure II.27b montre que la plus grande partie de la région covalente présente entre les atomes

de carbone et d'azote, et peu entre les atomes de carbone et d'oxygène, ce qui est indiqué par la couleur rouge.

II.5.3. Propriétés spectroscopiques :

II.5.3.1. Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge du composé étudié entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} réalisé sur des pastilles contenant le produit broyé à température ambiante a été enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier FTIR Nicole iS10 FT-IR.

Intérêt de l'étude spectrale :

En principe, l'étude par spectroscopie infrarouge devrait viser l'identification des groupes fonctionnels majeurs du produit obtenu. Le spectre d'absorption infrarouge de l'urée-cuivre a des caractéristiques des groupements principaux NH_2 et C=O , C-N .

Le complexe (1) présenté en spectroscopie infrarouge (Figure. II.28) des bandes d'absorption à 3550 cm^{-1} et 3256 cm^{-1} attribuées respectivement aux modes d'étirement asymétrique et symétrique de N-H_2 , le mode vibrationnel C=O est observé dans le spectre IR à 1600 cm^{-1} . Une bande à 1350 cm^{-1} elle peut être attribuée à un mode de vibration d'élongation d'une liaison N-C , une bande a été observée à 1100 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation en dehors du plan des liaisons N-H_2 . La coordination de l'urée-cuivre par l'atome d'oxygène est caractérisée par l'apparition de nouvelle bande dans la zone 459 cm^{-1} due à la formation de liaison Cu-O .

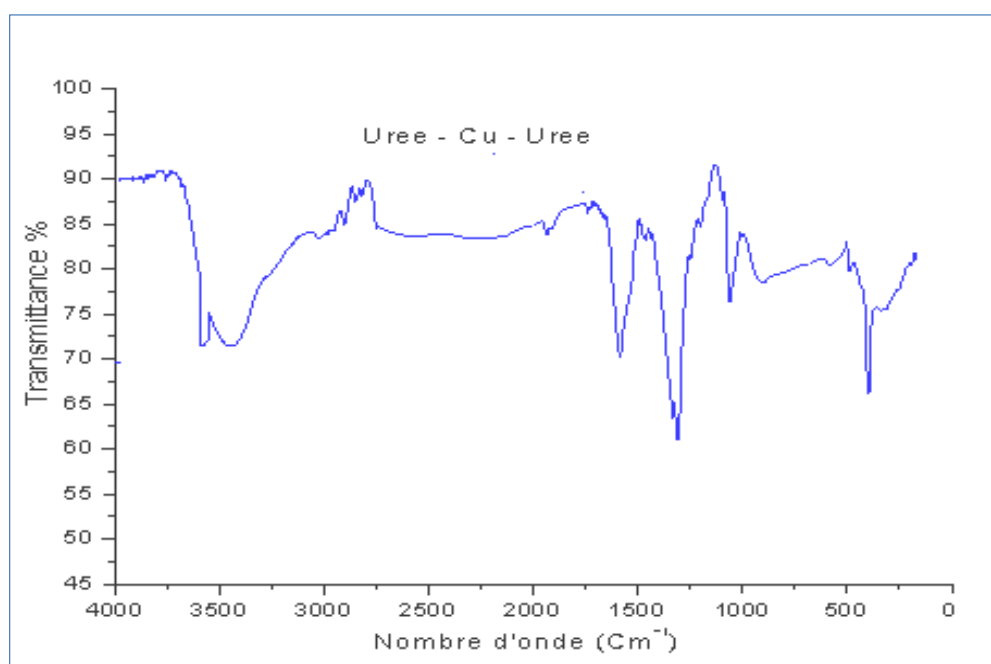


Figure II .28: Spectre IR du complexe [Cu ((NH₂)₂ CO)₂ Cl₂].

➤ Le spectre vibrationnel théorique (IR) :

La fréquence vibratoire (IR) du bis (chloro-urée-ko) cuivre (II) a été réalisée par la méthode **DFT** au niveau de la fonctionnelle **B3LYP**. (Figure. II.29).

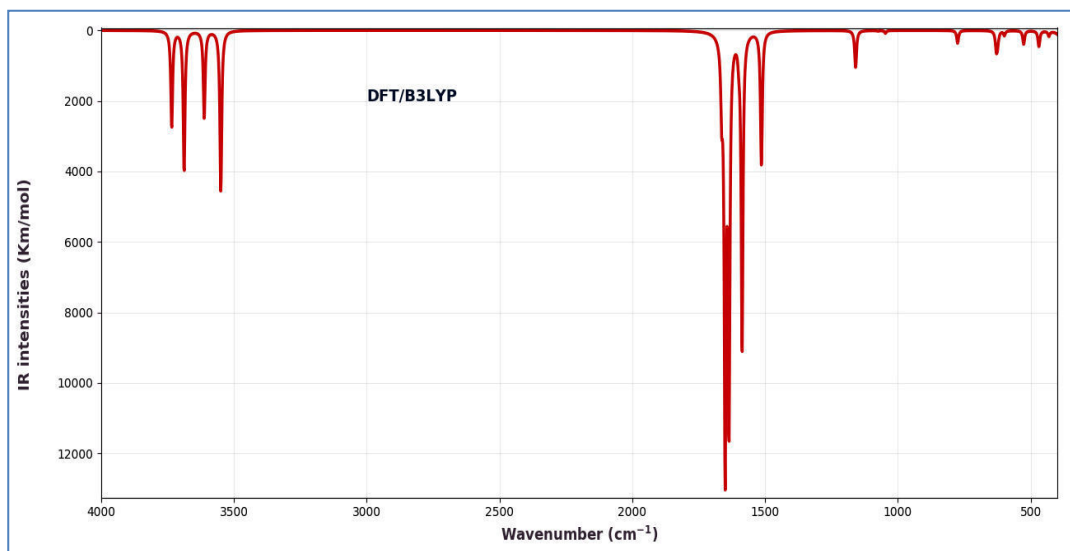


Figure II.29 : Le spectre vibrationnel théorique (IR) du complexe $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_2\text{Cl}_2]$.

Le complexe $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ présente en infrarouge vibrationnel théorique (Figure II.29) des bandes d'intensité moyenne entre 3500cm^{-1} et 3750cm^{-1} qui correspondent à l'étirement asymétrique et symétrique de NH_2 des groupes (urée). Les bandes observées entre 1500cm^{-1} et 1600cm^{-1} sont attribuées aux modes d'étirement asymétrique et symétrique de $\text{C}=\text{O}$, la bande d'absorption d'intensité faible observée à 1250cm^{-1} est attribuée à l'étirement du groupe $\text{N}-\text{C}$. Le tableau suivant regroupe les types de vibration calculés et expérimentales.

Tableau II.12 : Les types de vibration calculés et expérimentales.

Type de vibration	Calculé	Expérimentale
$\text{NH}_{2\text{asym}}$	$3750\text{-}3550\text{cm}^{-1}$	3550cm^{-1} .
$\text{NH}_{2\text{sym}}$	$3525\text{-}3565\text{cm}^{-1}$	3256cm^{-1}
$\text{C}=\text{O}$	$1600\text{-}1500\text{cm}^{-1}$	1600cm^{-1}
$\text{N}-\text{C}$	1250cm^{-1}	1350cm^{-1}

La formation de liaisons oxygène-cuivre n'entraîne que des modifications mineures dans le spectre infrarouge de l'urée. Ces modifications sont citées ci-dessous:

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

- 1• Aucun effet important sur la fréquence d'étirement du **N-H**.
- 2• Le déplacement de la bande d'étirement **C = O** vers des fréquences plus petites .

II.5.3.2. Microscope électronique à balayage MEB :

La Microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui peut rapidement fournir des informations morphologiques et topographiques [73].

Toutes les observations en microscope électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope **HITACHI S-2360N**, l'observation des matériaux effectués sous une tension d'accélération 20KV et d'agrandissement allant de x3 et x 300 jusqu'à x 600, nous a donnée trois clichés, la figures ci- dessous représente ces trois micrographies .

Les deux premières micrographies qui ont utilisés l'agrandissement de x600 et x 300 et l'échelle 50µm et 100µm sont respectivement la troisième micrographie qui a utilisé l'agrandissement x3 et l'échelle 10µm présentés dans la figure ci-dessous.

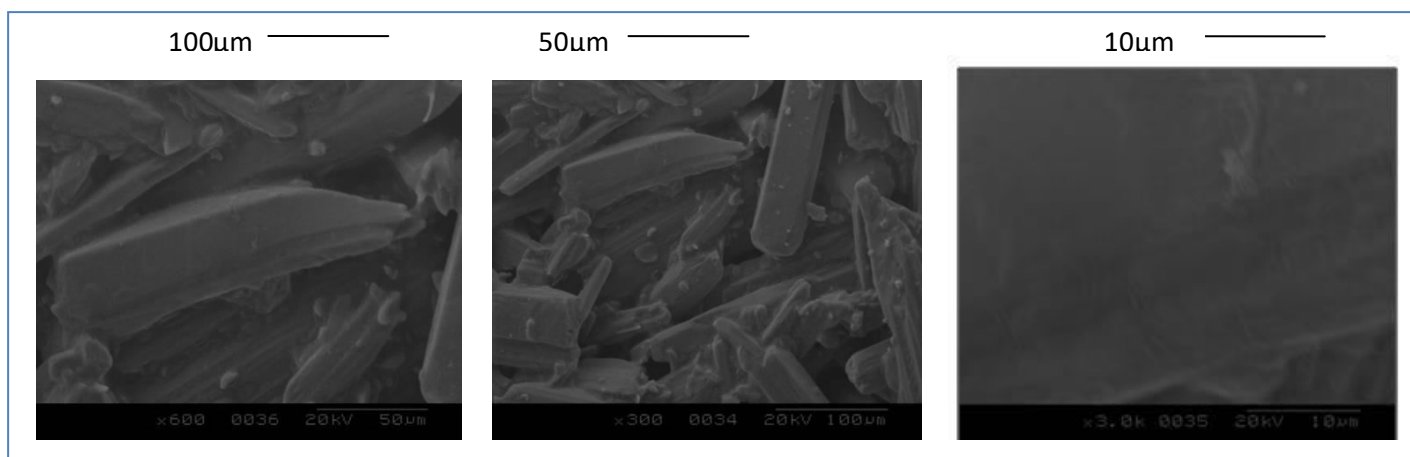


Figure II.30 : Les trois Micrographies du complexe $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ obtenues par MEB.

Les deux premiers micrographies du complexe $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ prises en MEB montrent des monocristaux homogènes sous forme monoclinique de taille micrométrique, la troisième micrographie n'est pas claire.

II.6. Conclusion :

- ✓ Dans ce travail, nous avons synthétisé un nouveau complexe hybride à base de cuivre (II) par voie aqueuse dont la formule est $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, le monocristal obtenu est de couleur verte.
- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X a permis l'identification du système cristallin ; il s'agit du système monoclinique, le groupe d'espace qui est le $P2_1/c$.
- ✓ L'étude par diffraction de rayon-X a montré que la coordination au cuivre se fait par le biais des atomes d'oxygène.
- ✓ Le métal (Cu) est situé sur un centre d'inversion, il se coordonne à deux ligands l'urée en position axiale et deux atomes de chlore en position axiale.
- ✓ La cohésion du cristal est assurée par un système tridimensionnel de liaison hydrogène.
- ✓ Une comparaison des distances interatomiques, les angles de liaison et le nombre de coordination révèlent qu'ils sont comparables à ceux trouvés dans la littérature.
- ✓ L'étude computationnelle de la modélisation moléculaire par La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a révélé que les paramètres géométriques théoriques du Bis (chloro-urée-ko) cuivre (II) calculés aux niveaux **CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)**, **CAM-B3LYP/def2-TZVPP**, sont proches des données expérimentales et cela confirme le bon choix de la fonctionnelle et la fonction de base.
- ✓ Les propriétés électroniques de ce nouvel hybride (tels que la dureté et la mollesse chimique, le Gap HUMO-LUMO, le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique (A) indiquent que ce complexe est plus stable par rapport au ligand et cela est due a sa dureté maximale et sa mollesse minimale chimique (l'écart HOMO-LUMO). D'autre part nous avons analysé le processus de transfert de charge de la réaction de complexation.
- ✓ Le résultat obtenue par MEB du complexe montre des monocristaux homogènes sous forme monoclinique elles sont en accord avec les résultats obtenus par diffraction des RX. Nous avons également montrés que les tailles des cristaux en micrométrie montrent clairement l'échelle nanométrique de matériaux hybride.
- ✓ La spectroscopie infrarouge et RX ont confirmé que la cohésion cristalline est assurée par l'interaction entre la phase organique et la phase inorganique.

II .7. Référence :

- [1] K.Gubina , V Ovchynnikov ,V. Amirkhanov. *Acta Cryst. E* 70, m276-m277. 2014.
- [2] J. Ferjani, M. Graia e, T. Jouini . *Acta Cryst.* C61, m237-m239. 2005.
- [3] L. Y. Alikberova, D. V. Albov, D. V. Golubev, V. V. Kravchenko and N. S. Rukk. *Acta Cryst.* E63, m3078. 2007.
- [4] M. Cannas, G. Marongiu. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* Vol 20, p 90.1980.
- [5] R.J. Pleus, H. Waden. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* Vol 26, p 01.1999.
- [6] A. Chiesi-Villa, A.G. Manfredotti. *J. Chem. Cryst.* Vo1, p 245.1971.
- [7] S.J. Bora ,P. Sarmah, P.Phukan, B.k. Das . *J. Acta Cryst .C*63, m392-m394. 2007.
- [8] N. Benhamada. Étude théorique de la structure électronique des composés boranes, leur dérivés et les composés organométalliques apparentés. Thèse : Doctorat en chimie théorique. Université de Constantine . 2016.
- [9] O. B. Ibrahim, M. S. Refat, M. Salman , M.M. AL-Majthoub. *J. of Material Science.* Vol 2 (3), p 67-82. 2012.
- [10] P. Vaughn , J. Donohue. *Acta Cryst.* Vol 5, p 530 –535. 1952.
- [11] K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.* volume B. John Wiley & Sons. New-York .1997.
- [12] N. L. Firsova, Yu. V. Kolodyazhnyi ,O. A. Osipov. *J. Gen. Chem.USSR (Engl. Transl.).* Vol 39, p2101–2104. 1969.
- [13] R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran , J. V. Quagliano. *J. Amer. Chem. Soc.* Vol 79, p 1575–1578. 1957.
- [14] P. Vaughan, J. Donohue. *ActaCryst.* Vo 15, p 530.1952.
- [15] P. S. Gentile, P. Carfagno, S. Haddad, L. Campisi . *J. Inorg. Chim. Acta.* 6(C), p 296. 1972.
- [16] D. S. Sagatys, R. C. Bott, G. Smith, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, J. *Polyhedron.* Vol 11(1), p 49. 1992.
- [17] S.V. Kryatov, A. Y. Nazarenko, P. D. Robinson, E. V. Rybak-Akimova, *Chemical Communications.* N°11, p. 921–922. 2000.
- [18] T. Theophanides .*Coordination Chemistry Reviews.* Vol 76, p 237-264. 1987.
- [19] A.S. Mgahed, OB. Ibrahim, A.MA. Adamand, M.M. AL.Majthoub. *J.Chem.Sci.* Vol12(2), p 335-343. 2014.
- [20] D. Feldman,. A. Barbalata, “*Synthetic Polymers*”, Chapman & Hall. London. 1996.
- [21] I. L. Finar, “*Organic Chemistry*”, Longman group limited, London P. 460. 1973.

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

- [22] M. J. Rahman, P. Bozadjiev ,Y. Polovski. J. of The International Society of Organic Agriculture .Vol 38(2), p 89–93 .1994.
- [23] O. A. Yerokun, S. Afr. J. Plant Soil .Vol 14(2), p 63 .1997.
- [24] B. Ninalahi,S Makuc, P.Segedin . Acta Chim Slov .Vo 147, p 421 .2000.
- [25] T. Premkumar. S Govindarajan. World J. Microbiol. Biotech .Vol 21,p 479–480.2005.
- [26] R.C. Heinig. J. SOFW .Vol 122(14) (SÖFW. Seifen, Öle, Fette, Wachse Journal cosmetics detergents specialities), p 998 -999 .1996.
- [27] C .I. Miyagawa.J. Drug Intell . Clin.Pharma .Vol 20, p527. 1986.
- [28] I. Srinivasa, K. Vishivanathapuram, M. B. Mishra, S. K. Ghosh. Technology. Vol 7(12) ,p27.1970.
- [29] Y.K. Kim, J.W. Williard, A.W. Frazier. J. Chem. Eng. Data.. Vol 33(3), p 306.1988.
- [30] Hu. Chuncong.Chem. Abs .Vol 113, p 888 .1990.
- [31] A.D. Pandey, L. Singh, R. Yadav, K. M. Varma.Chem. Abs. Vol 118 , p 607.1993.
- [32] A. Crispoldi, Chem. Abs. Vol 19 , p 831. 1993.
- [33] M. Sugimura, Y. Kameyama, T. Hashimoto, T. Kobayashi, S. Muramatsu. Chem.ABS Abs. Vol 112, p 63. 1990.
- [34] A .Yamaguchi, T Miyazawa, T. Shimanouchi. S .Mizushim.J. Spectrochim. Acta . Vol 10,p 170 .1957.
- [35] J. E Stewart. J. Chem. Phys .Vol 26, p 248 .1957.
- [36] M. C., Burla, M Caliendo, B., Carrozzini, G. L Cascarano, C Cuocci, C Giacobazzo, M. Mallamo, A Mazzone,G. Polidori. J. Appl. Cryst. Vol 48, p 306–309. 2015.
- [37] G. M. Sheldrick.Acta Cryst C71, p 3-8.2015.
- [38] L. J. Farrugia. J. Appl. Cryst. Vol 45, p 849–854. 2012.
- [39] K.Brandenburg. Diamond3, 1998.
- [40] C. F Macrae, P. R Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields,R. Taylor, M. Towler,J. van de Streek. J. Appl. Cryst. Vol 39 ,p 453–457. 2006.
- [41] D. Moon, S. Tanaka, T.Akitsu ,J-Ha Choi .Acta Cryst .E 71,m1336-m1339.2015.
- [42] A .Krawczuk ,K. Stadnicka . Acta Cryst. C63, m448-m450. 2007.
- [43] A. Mosset, M. Abboudi , J. Galy .J. Zeitschrift fur kristallographie. Vol 164 ,p 181-188.1983.
- [44] K. Gubina, V. Ovchynnik,V.Amirkhanov. ActaCryst E7 ,m276-m277.2014.
- [45] A.L.Spek A. L. Spek, J. Appl, Crystallogr .Vol 36, p7.2003.
- [46]A. Caron,J. Donohue , short communication. Acta Cryst B25, p 404.1969.

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

- [47] W Koch., M. C. A Holthausen, Chemist's Guide to Density Functional Theory; Wiley-VCH: New York .2001.
- [48] M.D. Hanwell, D.E.Curtis,D.C.Lonie ,T.Vandermeersch avogadro : an advanced semantic chemical from.J.Cheminform .Vol4(1), p 17. 2012.
- [49] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy. Chem. Phys. Lett .Vol 393, p51. 2004.
- [50]C.Lee,W.Yang,R.G.Parr,Phys.Rev .Vol 37,p785. 1988.
- [51] A. D. Mclean, G. S. Chandler. J. Chem. Phys. Vol72, p5639. 1980.
- [52] F. Weigend, R. Ahlrichs,J. Chem .Phys. Vol 7,p 3297 .2005.
- [53]A.DBeck.Phys.ReV.A“covering atomic, molecular, and physics and quantum information”.Vol.38,3098.1988.
- [54] J. P. Perdew Phys. ReV. B “covering condensed matter and materials physics” .Vol 33, 8822.1986
- [55] C .Adamo, V. Barone J. Chem. Phys. Vol 110, p 6158. 1999.
- [56] N. Choudhary, S .Bee, A. Gupta, P .Tandon. Comp Theor Chem.1016:8-21. 2013.
- [57] L.Sinha, O. Prasad, V. Narayan S.R, Shukla.J Mol Simul. Vol 37,p153-63. 2011.
- [58] B.Kosar,C. Albayrak .J. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Vol 78, p160-167. 2011.
- [59] G. Gece. Corrosion Science .Vol 50, p 2981-2992. 2008.
- [60] K. Fukui. J. Role of frontier orbitals in chemical reactions. Science.Vol 218, p 747-754.1982.
- [61] N.Achoui,K.Zaioua,and D. Hammouténe, B. K. Nedjar,A.kacem .J.Heliyon 5e. 02330. ,p 1-9.2019.
- [62]J.L.Pascual-ahuir, E.Silla,I.Tunon,GEPOL:an improved description of molecular surfaces.III.A new algorithm for the computation of a solvent-excludingsurfax.J.Comput Chem. Vol 15, p1127-1138.1994.
- [63] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 8e.1327. 2018.
- [64]L.R.Domingo,M.J.Aurell,P.P_erez,R.Contreras .J.Tetrahedron .Vol58, p 4417-4423.2002.
- [65] N.Yildirim ,N.Demire and G. Alpasilan,B. Boyacioglu .O.M.Yildiz and H.Ünver . J. of the Serbian Chemical Soc Vol 83(6), p 707-721. 2018.
- [66] F.L. Huyskens, P.L. Huyskens, A.P.Persoon.J.Chem.Phy Vol 108 ,p 8161.1998.
- [67] F.Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons, NewYork 1998.

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du composé Bis (chloro-urée- ko) cuivre (II)

- [68] S.Flizar. “Charge Distributions and Chemical Effects”, Springer Verlag, NewYork .1983.
- [69]R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular WaveFunctions. I.J. Chemical Physics Vol 23, p 1833–1840. 1955.
- [70]R.S.Mulliken .J .Chemical PhysicsVol 23, p 2338–2342. 1955.
- [71]A.D.Becke,K. E., A Edgecombe.J. Chem. Phys Vol 92, p5397-5403.
- [72] H. L. Schmider, A. D Becke. J. Mol. Struct Vol 527, p51-61. 2000.
- [73] Z.gammouda, mémoire magistère « Effet de plasmas des ions d’argon(Ar^+) sur l’intreraction entre des couches minces réfractaires et des substrats en acier » Université Kasdi.Merbah Ouargla 2010.

Chapitre III:

Synthèse et étude Structurale du composé

di- μ -chloro-bis (dichloro-L- histidinium-*kO*)cadmium

(II)[Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆]

III.1 Introduction:

Le L-histidine est l'un des acides aminés fonctionnels, elle est présentée dans de nombreux organismes. C'est un chélateur de métaux dans les plantes accumulant le nickel du sol [1] et elle fait partie du système de transport du cuivre dans le sang humain [2].

Des efforts considérables ont été déployés pour combiner des acides aminés avec des matrices organiques et inorganiques intéressantes afin de produire des matériaux ayant une cellule non centrosymétrique, de grandes polarisabilités et un fort coefficient optique non linéaire [3], c'est pourquoi la coordination entre la L-histidine et les métaux de transition a fait l'objet de plusieurs analyses de structure cristalline.

En tant que ligand chélatant, la L-histidine fournit jusqu'à trois sites de liaison potentiels, comme indiqué dans les complexes avec le nickel (II) [4], le chrome (III) [5], le cobalt (III) [6] et le molybdène (V) [7], vanadium (IV) [8] et le cuivre (II) [9].

Dans ce travail, nous étudions la nature de l'interaction entre la L-Histidine et les halométallates (II), c'est le premier exemple d'une molécule contenant des chlorocadmates (II) et un cation histidinium. L'ion Cd(II) est un d^{10} , il présente une grande variété de nombre de géométries de coordination tels que: $[CdCl_4]$ [10], $[CdCl_6]_n$ [11], $[Cd_3Cl_{11}]$ [12], ce qui rend la géométrie cristalline de chlorocadmate(II) diverse et complexe.

III.2 Définition de L-Histidine :

III.2.1 L'aspect physique du L-histidine :

La L-histidine est un des 20 acides aminés, sa chaîne latérale a un caractère basique et comporte un cycle imidazole. A cause de son radical imidazole qui agit en tant que donneur et accepteur de proton, ce dernier est un agent nucléophile, ce qui fait de ce groupement imidazole un site actif. La L-histidine a été largement étudiée par la cristallographie comme un acide aminé libre [13] et dans différents complexes métalliques [14] ainsi que les composés ioniques avec des anions minéraux tels que le phosphate [15] et le chlorure [16]. La figure III .1 représente la formule développée du L-histidine.

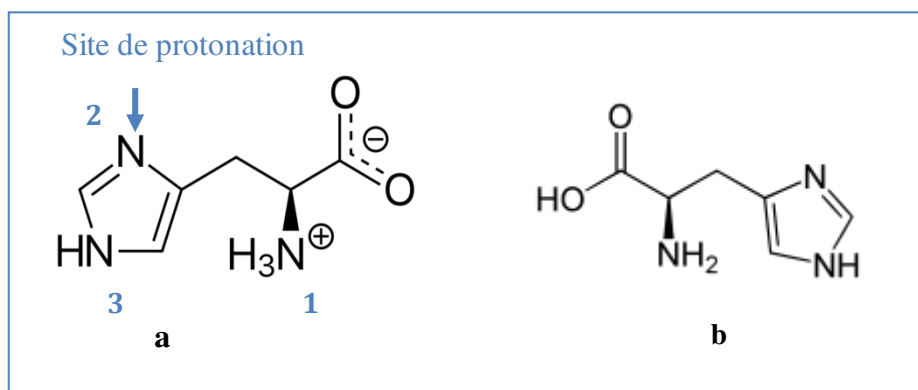


Figure III.1 : La formule développée de L-Histidine.

Une recherche bibliographique a été effectuée sur les composés à base du L- histidine. C'est un acide aminé qui remplit des fonctions importantes dans la structure et la fonction des protéines, il agit sur le sang, le système nerveux, la croissance et la réparation des tissus. L-Histidine est indispensable à la synthèse de l'hémoglobine et entre dans la composition des enzymes pancréatiques qui digèrent les protéines et elle se trouve principalement dans les aliments suivants : Riz, germe de blé, Fromages, Volaille... (Figure III.2). On observe que la protonation est toujours au niveau du N2 (Figure III.1a) [17] [18] [19].



Figure III.2 : L'Histidine en poudre.

III.2.2 Propriétés physiques et chimiques :

Les propriétés physiques et chimiques du L-Histidine sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau III.1 : Propriétés physiques et chimiques du L-Histidine.

Formule brute	Masse molaire (g/mol)	pKa	T° fusion (°C)
C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	155,1546 ± 0,0066 C: 46,45 %, H: 5,85 %, N: 27,08 %, O: 20,62 %,	1,70 9,09	287

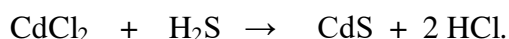
III.3 Définition du chlorure de cadmium :

Le chlorure de cadmium est un composé inorganique constitué de cadmium et de chlore de formule CdCl₂, c'est un solide blanc hygroscopique très soluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'éthanol. Même s'il est considéré comme un solide ionique, ses liaisons Cd-Cl ont un fort caractère covalent. On le connaît sous différentes formes : anhydre, monohydrate (CdCl₂.H₂O) et hémipentahydrate (CdCl₂. 5H₂O) (Figure III.3).



Figure III.3 : Le chlorure de cadmium.

Le chlorure de cadmium est utilisé dans la production de sulfure de cadmium, il est utilisé comme « jaune de cadmium » c'est un pigment jaune brillant inorganique stable :



Le chlorure de cadmium est aussi utilisé dans les photocopieurs, en microscopie, en photographie et en teinture.

III.3.1 Propriétés physiques et chimiques :

Le tableau suivant représente quelques propriétés physiques et chimiques du chlorure de cadmium.

Tableau III.2 : Propriétés physiques et chimiques du chlorure de cadmium.

Formule brute	Masse molaire (g/mol)	T° fusion (°C)	T° ébullition (°C)	Solubilité (kg/l a 20 °C)	Masse volumique (g·cm ⁻³)
CdCl ₂	183,317 ± 0,012 Cd : 61,32 %, Cl : 38,68 %	568	960	1,4	4,05

III.4 La Synthèse et caractérisation :

III.4.1 La synthèse :

Le complexe di- μ -chloro-bis (dichloro-L-histidinium-ko)cadmium (II) a été préparé en dissolvant 1 mmol (155,16 mg) de L-Histidine dans 50,0 ml d'eau avec un chlorure de cadmium monohydrate CdCl₂.H₂O (1 mmol) et HCl (8 mmol), le mélange résultant a été couvert et ensuite chauffé à 80 °C dans un bain-marie pendant 1 h sous agitation continue, puis laissé à s'évaporer lentement à température ambiante. La figure III.4 représente le montage.

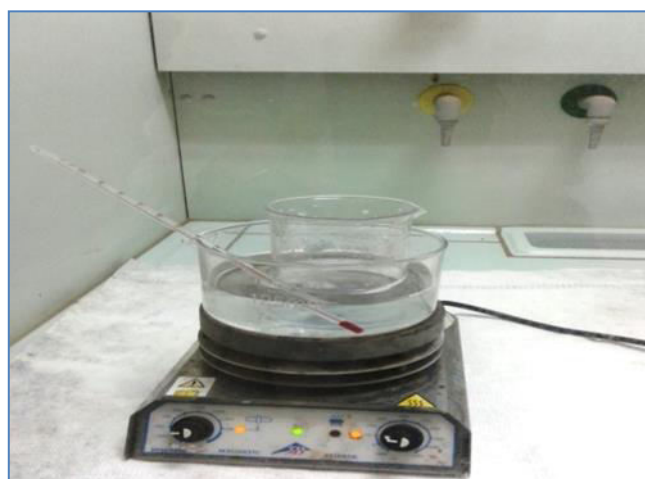
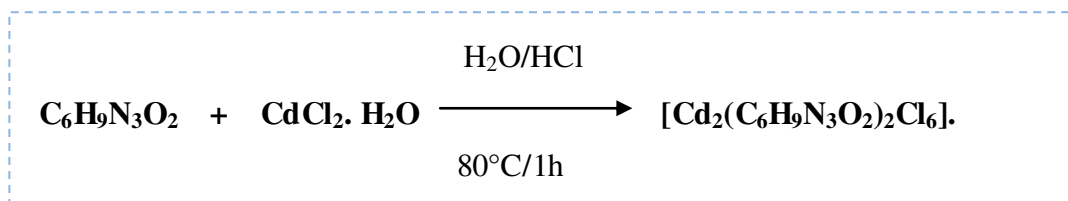


Figure III.4 : Montage de la synthèse par voie aqueuse.

Environ deux semaines plus tard, des cristaux incolores étaient obtenus et restaient stables et de bonne qualité pour la diffraction des rayons X, le schéma réactionnel est représenté ci-dessous.



III.4.2 Caractérisation préliminaire :

- ✓ Les données de diffraction des rayons X ont été recueillies sur un diffractomètre Nonius Kappa CCD fonctionnant avec un rayonnement du Mo, $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à une vitesse de balayage de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ et θ allant de $2,62$ à $27,56^\circ$.
- ✓ L'étude théorique des propriétés structurale, électronique et optiques d'un nouveau composé hybride à base de métaux de transition, a été réalisée par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [28], tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme Gaussian09 [31] en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [29] et la base LANL2DZ [31].
- ✓ Le spectre FT-IR ($4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$) a été enregistré sur un spectrophotomètre Nicolet iS10 FT-IR. Les mesures d'absorbance ont été effectuées sur l'échantillon étudié (en poudre).
- ✓ Le spectre UV-Vis a été mesuré sur un filtre Varian Cary 5000.
- ✓ Le spectre Raman du monocristal a été obtenu par spectromètre micro Raman T64000 HORIBA Jobin Yvon.

III.5 Résultats et discussion :

III.5.1 caractérisation structurale :

III.5.1.1 Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées par un monocristal de dimension ($0,08 \times 0,03 \times 0,02$) mm^3 ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD. La collection des données a été réalisée à basse température.

Chapitre III : Synthèse et étude structurale du composé di μ -chloro-bis (dichloro-L-histidinium-ko) cadmium (II)

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

$C_{12}H_{20}Cd_2Cl_6N_6O_4$	$DX = 2.163g\ cm^{-3}$
$Mr = 749.87g/mol$	radiation $K\alpha$ du Mo
Triclinique	$\mu = 2.58mm^{-1}$
P1	$T = 100 (2) K$
$a = 7.1540 (6)A^\circ$	$(0.08 \times 0.03 \times 0.02) mm$
$b = 8.2591 (6)A^\circ$	$\theta = 2,62^\circ - 27,56^\circ$.
$c = 10.4459 (8)A^\circ$	$h = -9 \longrightarrow 9$
$\alpha = 108.502 (2)^\circ$	$k = -10 \longrightarrow 10$
$\beta = 97.499 (2)^\circ$	$l = -13 \longrightarrow 13$
$\gamma = 94.512 (2)^\circ$	
$V = 575.54 (8)A^\circ^3$	
$Z = 1$	
Diffractomètre Kappa CCD	
ϕ scans	
7745 réflexions mesurées	
4856 réflexions utilisées	
4799 réflexions $I > 2\sigma(I)$	

III.5.1.2 Résolution et affinement de la structure :

La localisation des atomes et l'affinement de cette structure ont été effectués vis aux programmes **SIR 2014** et **SHELXL2018**, disponibles dans l'interface **WINGX**.

Tous les atomes hydrogène ont été localisés à partir du calcul des cartes fourrier différence, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL2018, ensuite ils ont été placés par calcul géométrique avec ($CH_{cyclique} = 0,93$), ($0,89 NH_3$), ($0,86 NH$), $0,97 (CH_2)$ et $0,98 \text{ \AA} (CH \text{ aliphatique})$ et leurs facteurs d'agitation thermique ont été définis comme isotrope tel que $U_{iso} = 1.5 U_{eq}(X)$, pour les groupes méthyles, qui ont été autorisés à tourner mais pas à incliner et 1.2 pour tous les

autres atomes d'hydrogène liés au carbone. La valeur du paramètre Flack x [20] pour le composé étudié était indéterminée [21].

En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs suivants:

R=2.40 % et RW= 5,7 % avec un GOF de 1.08.

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances interatomique et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe 2). Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin MERCURY.

Le Tableau III.4 représente les résultats d'affinement.

Tableau III.4 : Affinement.

Affinement en F2	
R [F ² >2s(F ²)] = 0.024	$\Delta\rho$ max = 1.33eÅ ⁻³
wR(F ²) = 0.057	$\Delta\rho$ min = -0.43eÅ ⁻³
S = 1.08	
correction d'absorption : SHELX A	

III.5.1.3 Description de la structure :

L'unité asymétrique est constituée d'un dimère [Cd₂Cl₆]²⁻ lié asymétriquement avec deux cations Histidinium par des liaisons Cd-O (Figure III.5). Le Cd1 est coordonné avec cinq atomes formant un environnement CdX₄O, où les atomes Cl3, Cl4 et Cl5 définissent le plan équatorial pour Cd1 tandis que Cl2, O1 sont en position axiale [O1—Cd1—Cl2 = 166.2(1)°]. La même coordination est observée pour Cd2, le plan équatorial est formé par les atomes Cl1, Cl2 et Cl6 tandis que O3 et Cl5 sont en position axiale [O3—Cd2—Cl5 = 165.2(1)°].

Les deux atomes Cl2 et Cl5 pentent asymétriquement les deux atomes de cadmium formant une distance Cd...Cd de 3,9162 (4) Å. Les distances Cd-Cl sont comprises entre 2,4662 (12) Å et 2,7244 (14) Å pour le Cd1, tandis que pour Cd2 ces distances varient entre 2,4812 (11) Å et 2,7344 (14) Å. Les angles Cl-Cd-Cl sont compris entre

82.62(4) ° et 121,93(3)°. Ce résultat est en bon accord avec le Bis(creatininium) tetrachloridocadmiate(II) [10].

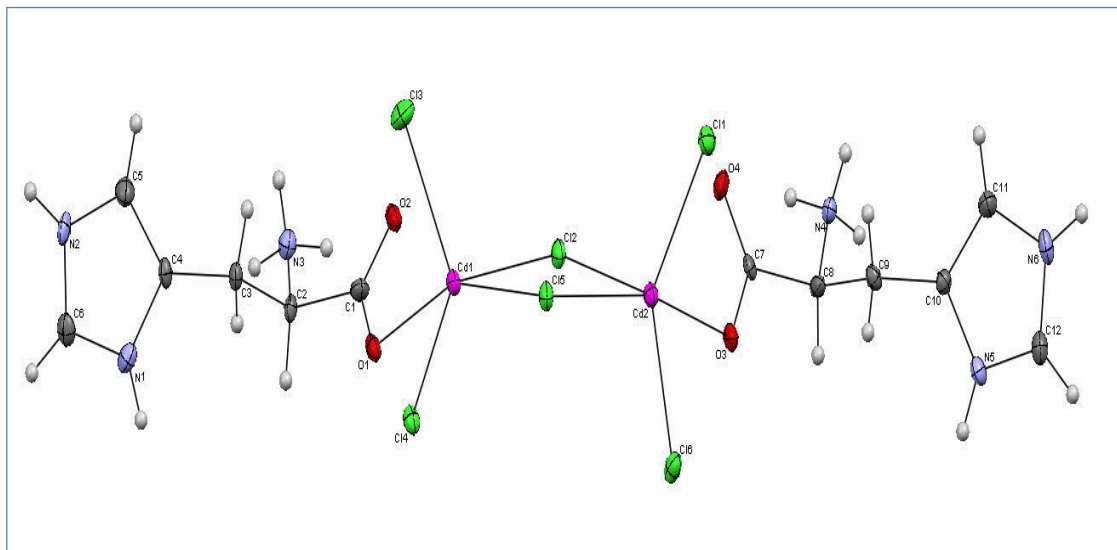


Figure III.5 : L'unité asymétrique du composé $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_6]$.

III.5.1.4 Maille élémentaire et réseau cristallin.

a- La maille :

La maille contient une seule molécule du complexe occupant un volume de 575.54 (8) Å³. La disposition relative de l'unité dans la maille est représentée dans la figure III.6.

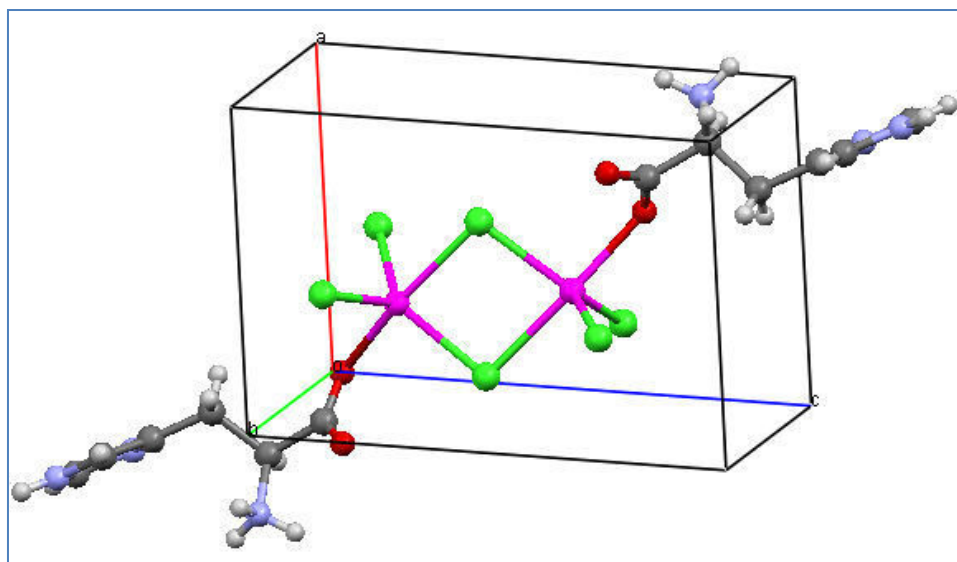


Figure III.6 : La disposition relative de l'unité dans la maille.

Le réseau cristallin.

La structure étudiée est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques le long de l'axe [101], les deux couches s'enchaînent parallèlement aux axes [100], [010], [001] (Figure III. 6a, 6b, 6c).

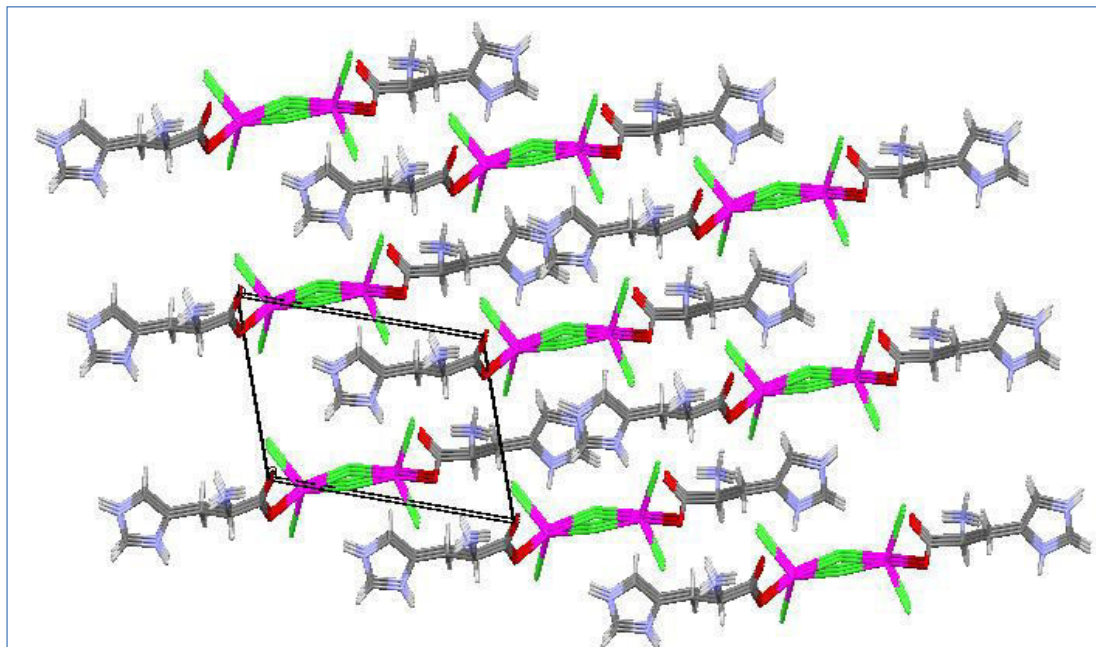


Figure III.7a : Vue en perspective du réseau cristallin du composé $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_6]$.selon l'axe [100].

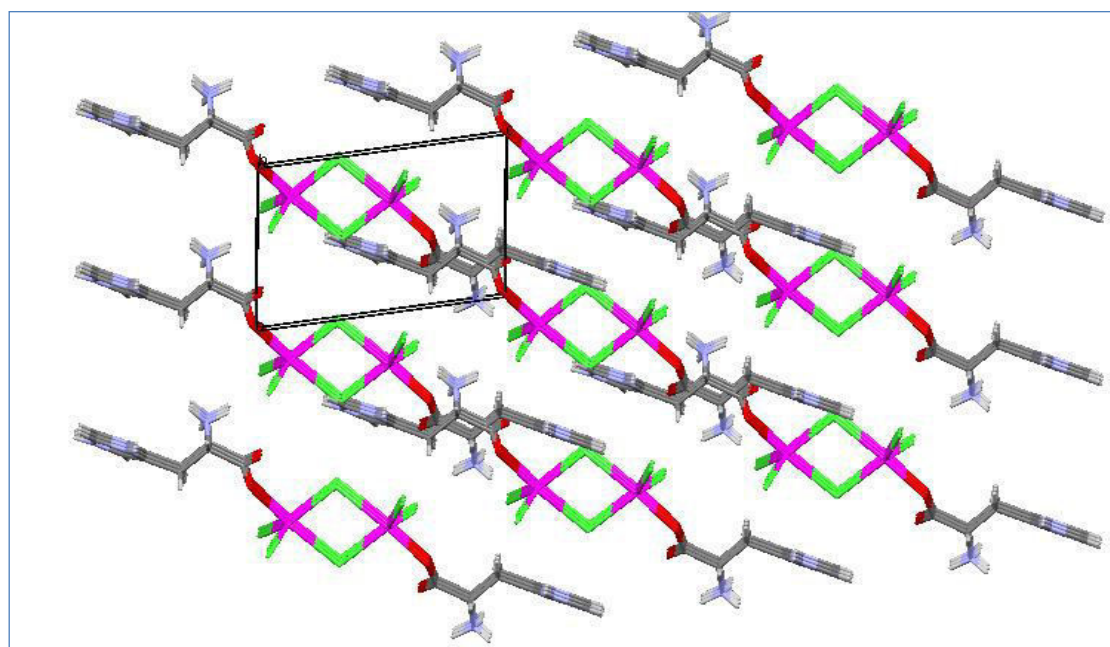


Figure III.7b : Vue en perspective du réseau cristallin du composé $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_6]$.selon l'axe [010].

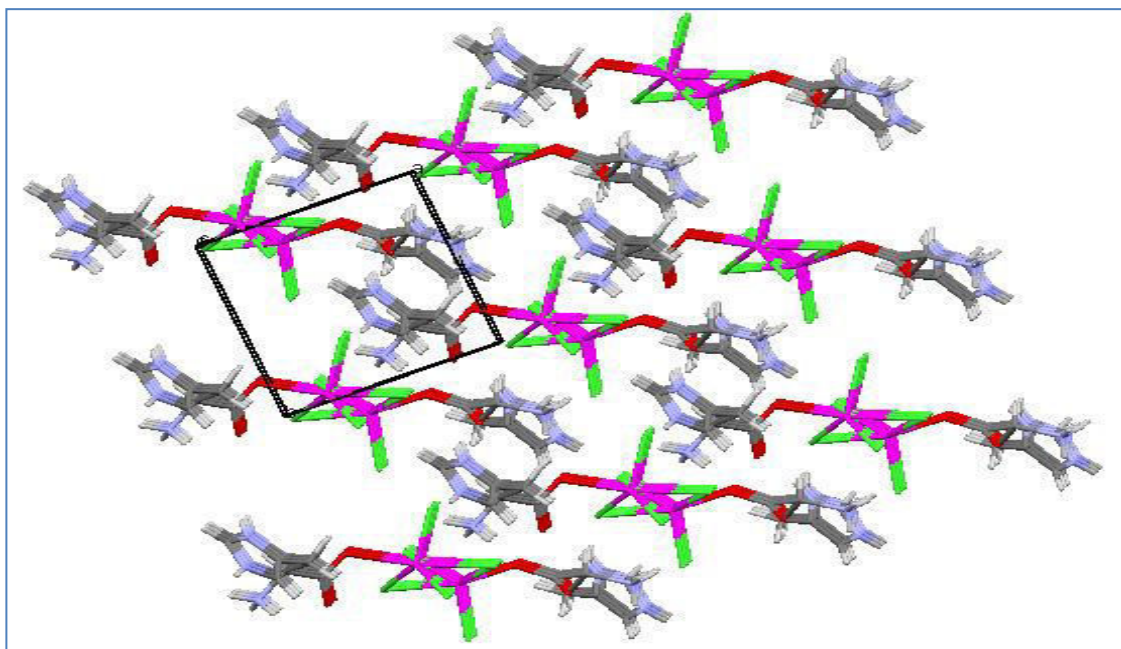


Figure III.7 c : Vue en perspective du réseau cristallin du composé $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_6]$ selon l'axe [001].

III. 5.1.5 La partie cationique :

La partie organique est constituée de deux cations L-Histidinium (Figure III.8). Tous les atomes se trouvent en position générale, dans le cation L-histidinium, les groupes α amino et imidazole sont protonés et chargés positivement, tandis que le groupe carboxyle est déprotoné et chargé négativement, ce qui confirme la forme zwitterionique (Figure III.9). Le cation adopte ainsi une charge positive nette.

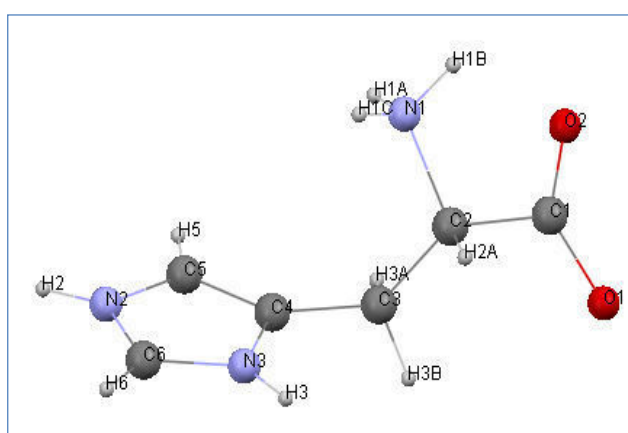


Figure III.8 : La partie cationique.

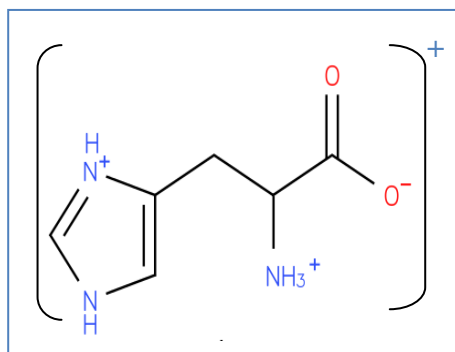


Figure III.9 : La forme zwitterionique de L-Histidinium.

Les cycles imidazole sont plans (Figure. III10.), avec une r.m.s déviation des atomes non-hydrogène similaires et égale à 0,003 Å.

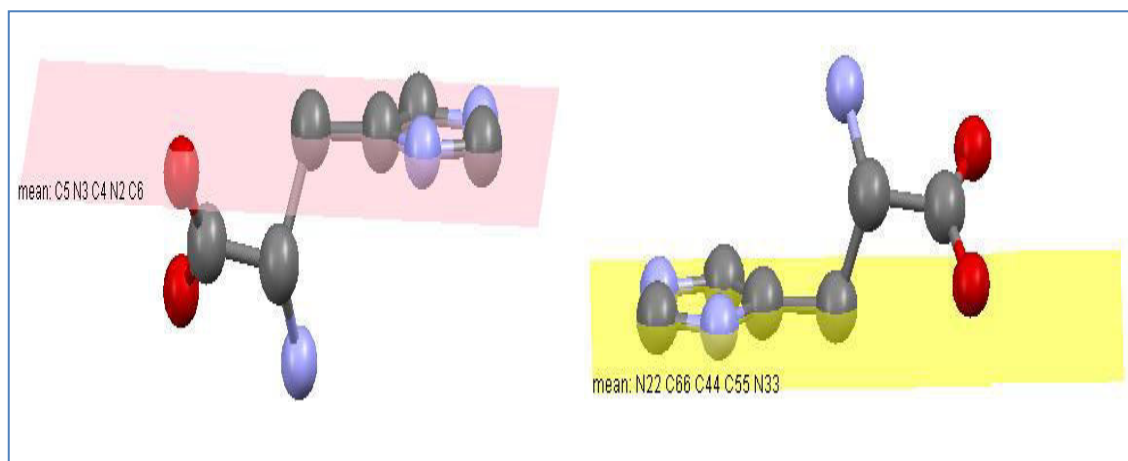


Figure III.10 : Les deux plans moyens des deux groupes imidazole.

Le groupe imidazole est en position trans par rapport au groupe carboxyle et gauche par rapport à l'atome d'azote du groupement aminium (la conformation gauche), ce résultat est différent avec la conformation gauche dans la structure de L-HisH⁺. Cl·H₂O [22.23], mais similaire à la conformation trans observée dans DL-HisH⁺. Cl· 2H₂O [24] La conformation de la chaîne latérale de L-histidine peut être décrite par les deux angles de torsion, χ_1 et χ_{21} [25]. χ_1 qui définissent la disposition de la chaîne latérale par rapport à la chaîne principale. Elle peut prendre des valeurs voisines de -60 et +60 ou 180 correspondant à la conformation ouverte I (g-), conformation fermée (g +) et ouverte II (t), respectivement [26]. Les valeurs χ_{21} sont comprises entre -90 et +90, l'angle étant souvent différent de ces valeurs idéales, en raison des interactions de l'imidazole avec d'autres groupes de la structure. Dans le composé étudié [$\chi_1 = -52,9 (4)^\circ$, $\chi_{1'} = -52,3 (4)^\circ$ et $\chi_{21} = -72,2 (5)^\circ$, $\chi_{21'} = -82,5 (5)^\circ$], Or, les cations L- histidinium adoptent une conformation ouverte I (g-) (Figure III.11).

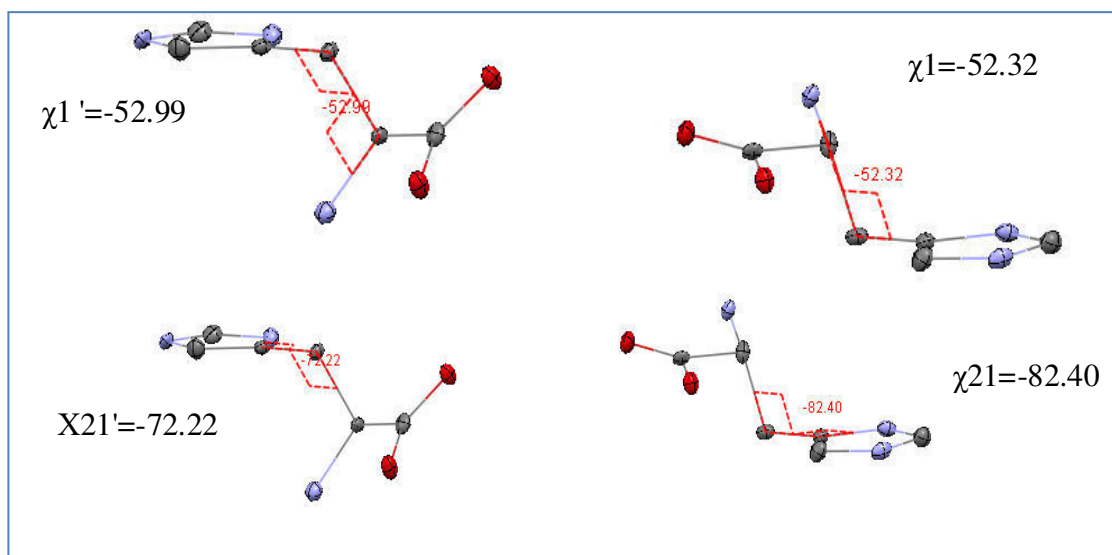


Figure III 11: la disposition de la chaîne latérale par rapport à la chaîne principale.

La structure étudiée est formée de deux entités organiques cristallographiquement indépendantes, la figure suivante montre que les deux entités organiques s'enchaînent le long des axes [100], [010], [001], [101] (Figure III.12).

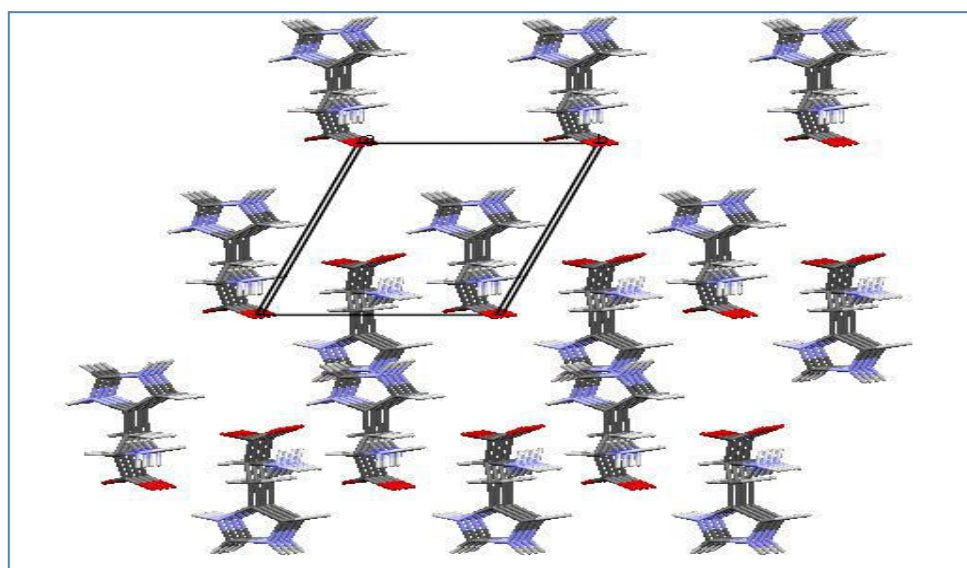


Figure III.13a: Enchaînement du L-histidinium selon l'axe [100].

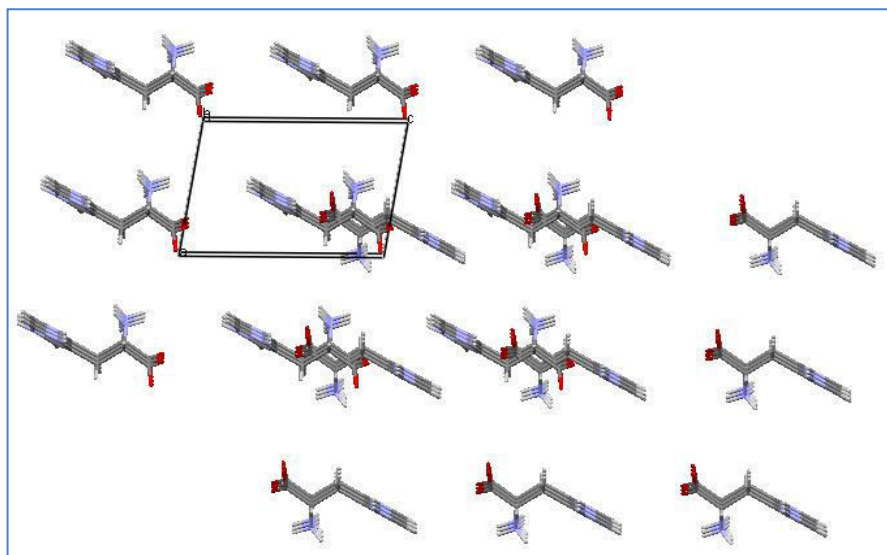


Figure III.12b: Enchainement du L-histidinium selon l'axe [010].

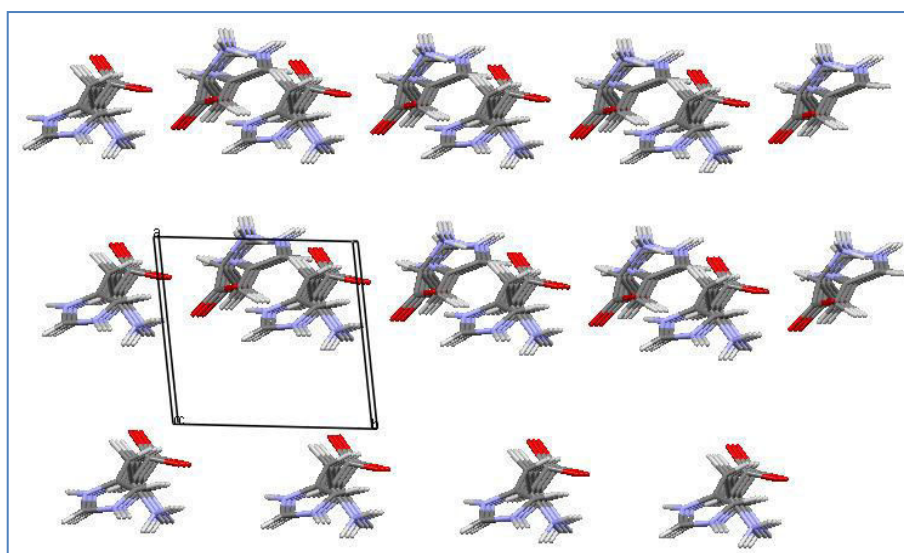


Figure III.12c: Enchainement du L-histidinium selon l'axe [001].

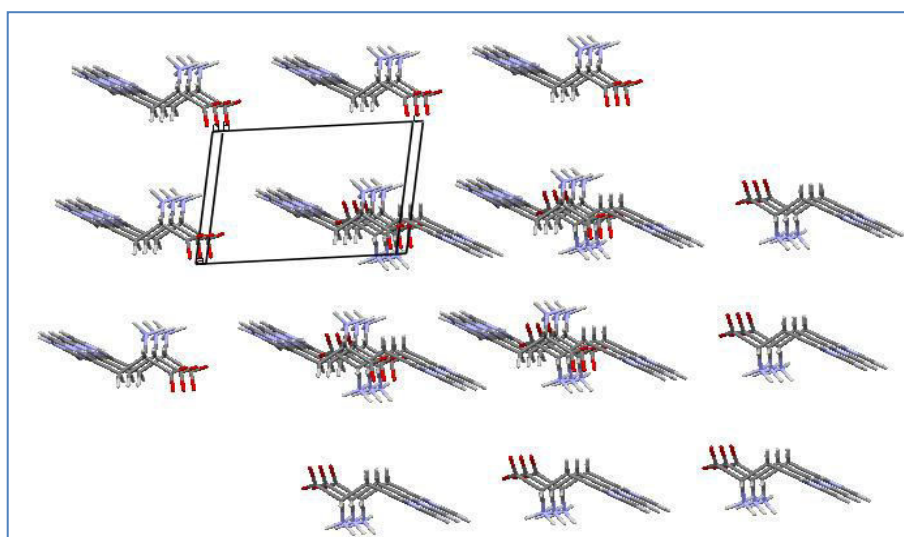


Figure III.12d: Enchainement du L-histidinium selon l'axe [101].

III.5.1.6 La partie anionique :

Tous les atomes se trouvent en position générale. Le Cadmium est entouré par deux chlorures terminaux et deux autres chlorures pentes et un oxygène formant un entourage bipyramidal à base triangulaire. Les distances Cd1-Cl2 et Cd2-Cl5 sont de caractère covalent, ce qui forme un dimère Cd₂Cl₆. Une forte interaction Cd...O de type covalent relie les deux cations avec le dimère (Figure III.13). Les distances Cd-Cl et Cd-O angles de liaisons Cl-Cd-Cl sont résumées dans le tableau III.5. Les distances Cd-Cl sont remarquablement courtes par rapport à celles trouvées dans le complexe [((bpy) 2NiCl₂CdCl₂)₂] [27].

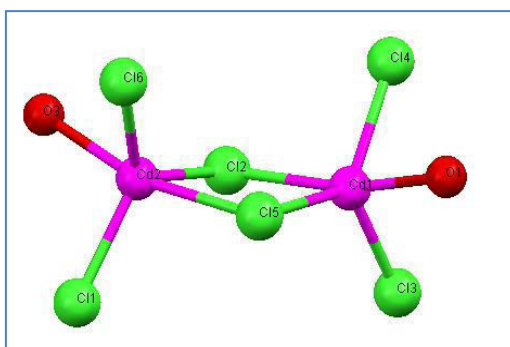


Figure III.13: La partie anionique.

Tableau III.5 : Quelques distances (Å) et angles de liaisons (°).

Cd1_ O1	2.320(3)
Cd1_ Cl2	2.4811(8)
Cd1_ Cl1	2.4865(8)
Cd1_ Cl3	2.5155(10)
Cd1_ Cl4	2.7343(10)
Cd2_ O3	2.361(3)
O1 _ Cd1 _ Cl2	97.93(6)
O1 _ Cd1 _ Cl1	85.65(6)
Cl2 _ Cd1 _ Cl1	121.93(3)
O1 _ Cd1 _ Cl3	95.69(7)
Cl2 _ Cd1 _ Cl3	112.60(3)
Cl1 _ Cd1 _ Cl3	124.73(3)

La projection des couches anioniques sur le plan (001) (Figure III.14) montre clairement que

les anions se déploient le long de l'axe b et à $x=1/4$.

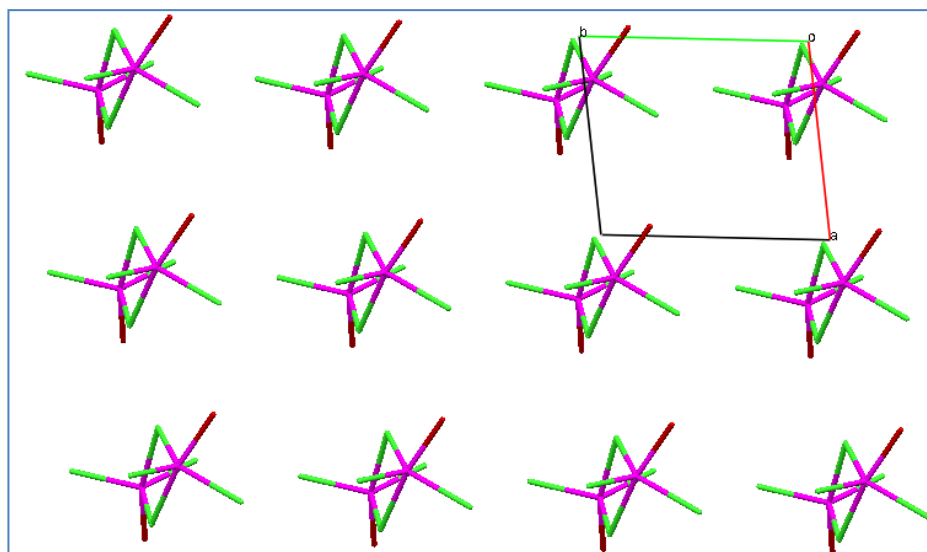


Figure III.14 : Projection des entités cationique selon l'axe [001].

III.5.1.7 Les liaisons hydrogène :

L'édifice cristallin du composé étudié est maintenu par quinze interactions intermoléculaires. Neuf liaisons hydrogène dont cinq sont de type N_H...Cl et quatre de type N_H...O. La structure est renforcée par la présence de six interactions intermoléculaires, quatre sont de type C-H...Cl et deux autres de type C-H...O, énumérés dans le tableau suivant.

Tableau III.6 : Les liaisons hydrogène.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1A...O3 ⁱ	0.8900	2.0100	2.881 (5)	167.00
N1—H1C...C16 ⁱ	0.8900	2.4400	3.070 (4)	128.00
N2—H2...C14 ⁱ	0.8600	2.3700	3.215 (5)	167.00
N3—H3...O4 ⁱⁱ	0.8600	1.9900	2.751 (6)	146.00
N4—H11A...C11 ⁱⁱⁱ	0.8900	2.3800	3.229 (4)	160.00
N4—H11B...C13 ^{iv}	0.8900	2.7000	3.426 (5)	140.00
N4—H11C...O1 ^v	0.8900	1.9600	2.846 (6)	171.00
N5—H22A...O2 ^{iv}	0.8600	1.9400	2.699 (6)	147.00
N6—H33...C16 ^v	0.8600	2.2800	3.137 (5)	174.00
C2—H2A...O4 ⁱⁱ	0.9800	2.5600	3.252 (7)	128.00
C5—H5...C12 ⁱ	0.9300	2.7900	3.424 (6)	126.00
C9—H33B...C13 ^{vi}	0.9700	2.8100	3.686 (6)	151.00
C11—H55...C15 ^v	0.9300	2.7100	3.405 (6)	132.00
C11—H55...O1 ^v	0.9300	2.5300	3.245 (7)	134.00
C12—H66...C11 ^{iv}	0.9300	2.7800	3.618 (6)	151.00

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

La liaison hydrogène la plus forte est $N4-H11C \cdots O1^V$ avec une distance $H \cdots A$ de 1.9600 Å et un angle $D-H \cdots A$ de 171°. Ces liaisons hydrogène génèrent un réseau bidimensionnel (Figure III.15).

Le réseau étudié est assuré par plusieurs types de liaison hydrogène. On observe la présence des interactions de type cation-cation et cation-anion, les interactions de type anion-anion sont absentes. La figure suivante représente les différentes interactions intermoléculaires du complexe.

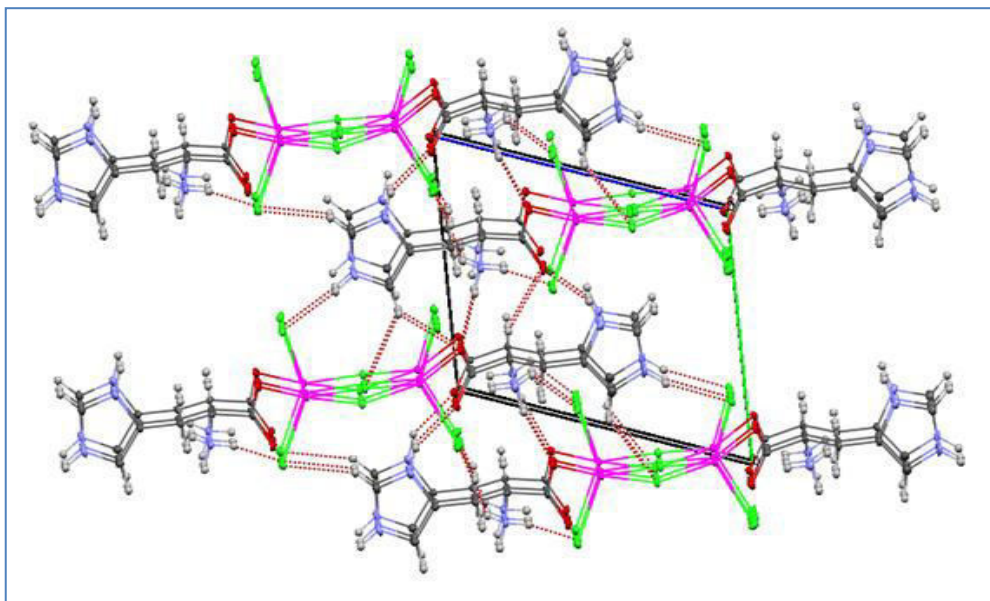


Figure III.15 : L'édifice cristallin du composé $[Cd_2(C_6H_9N_3O_2)_2Cl_6]$ vu suivant l'axe a.

❖ Cation-Cation

Chaque entité cationique s'engage dans trois liaisons hydrogène intermoléculaires à deux centres, on remarque que les atomes O1 et O4 sont engagés dans deux liaisons hydrogène centrées, alors que les atomes O3 et O2 participent par une seule interaction intermoléculaire (Figure III.16).

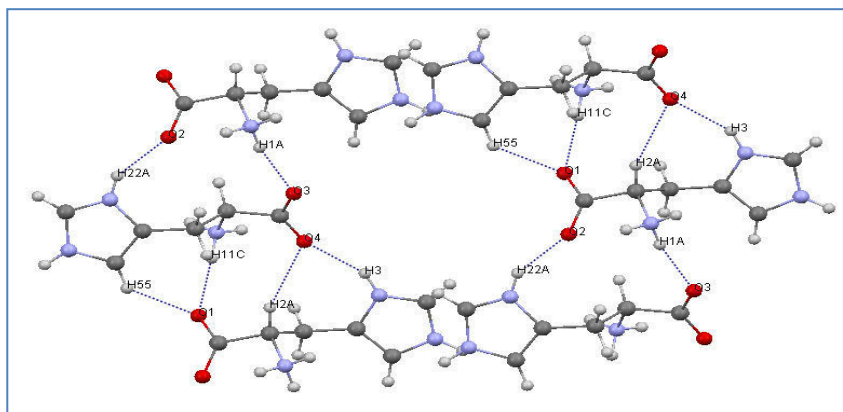


Figure III.16 : Les liaisons hydrogène entre les cations formés par les groupements L-Histidinium.

La figure suivante montre le rôle important des interactions (cation – cation) de types N-H...O et C-H...O dans la cohésion cristalline.

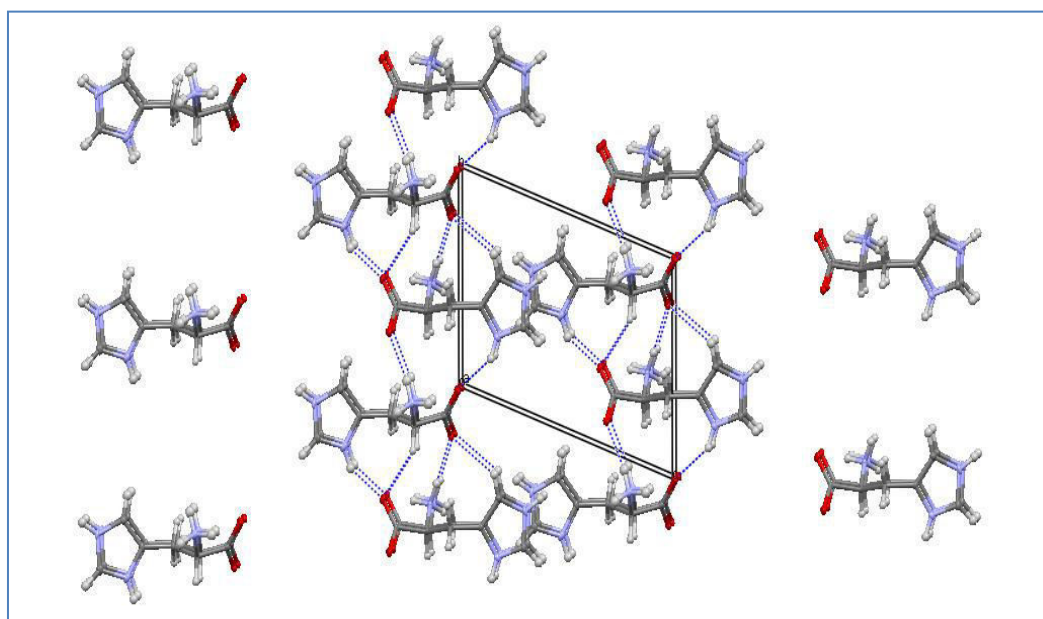


Figure III.17 : Les interactions de types N-H...O et C-H...O entre les cations.

L'étude des liaisons hydrogène de type cation-cation montre des interactions N-H...O et C-H...O formant quatre cycles notés $R^2_2(12)$, $R^2_2(9)$, $R^1_2(8)$, $R^1_2(7)$ (Figure III.18).

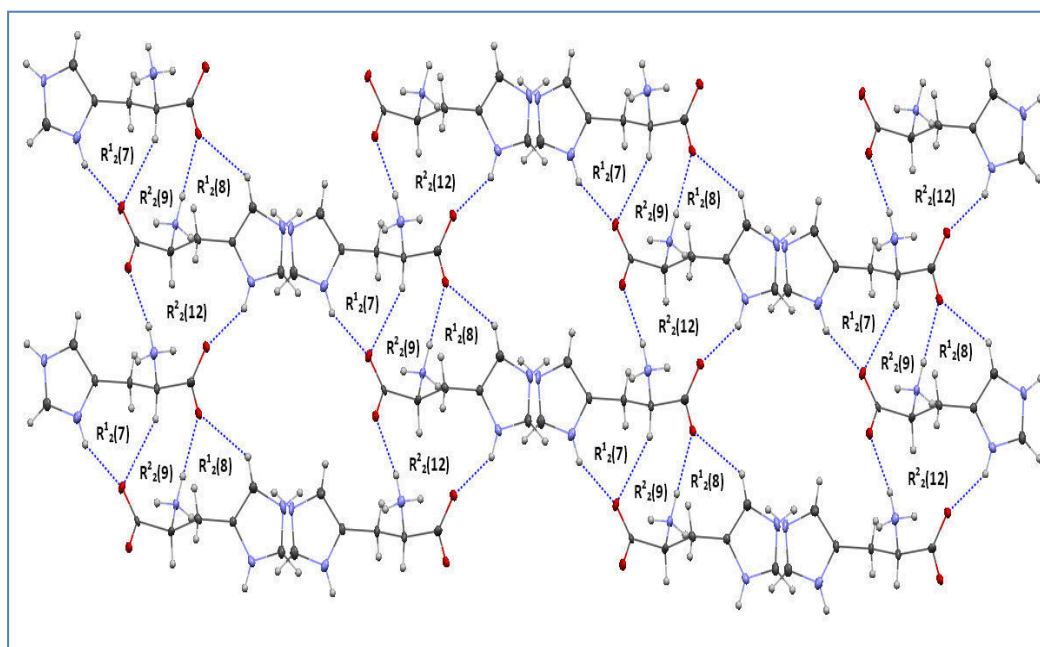


Figure III.18 : Réseau des liaisons hydrogène de type N-H...O et C-H...O.

❖ Cation –anion

L'ion est entouré de cinq entités L- histidinium , existence de neuf interaction N-H...Cl et C-H...Cl, les atomes de chlores Cl6,C11 et C13 sont engagés dans deux liaisons hydrogène par contre les atomes Cl2 , Cl4 et Cl5 participent une seule fois dans une interaction intermoléculaire (Figure III.19).

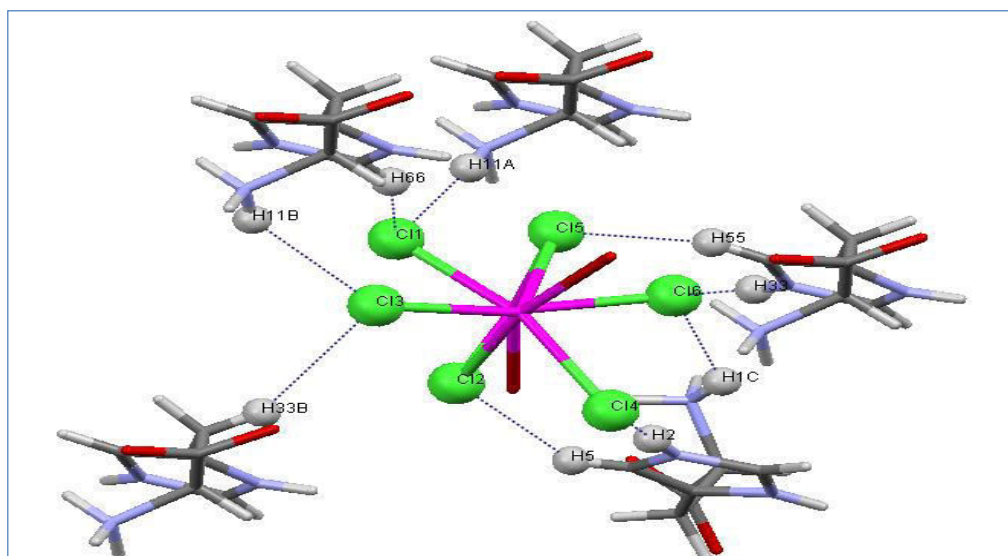


Figure III.19 : Les différentes interactions inter moléculaires avec l'anion.

La structure présente deux types d'interactions : N_H...Cl et C_H...Cl qui contribuent à la jonction entre les entités organiques et inorganiques par l'intermédiaire des atomes de chlore selon l'axe a (Figure III.20).

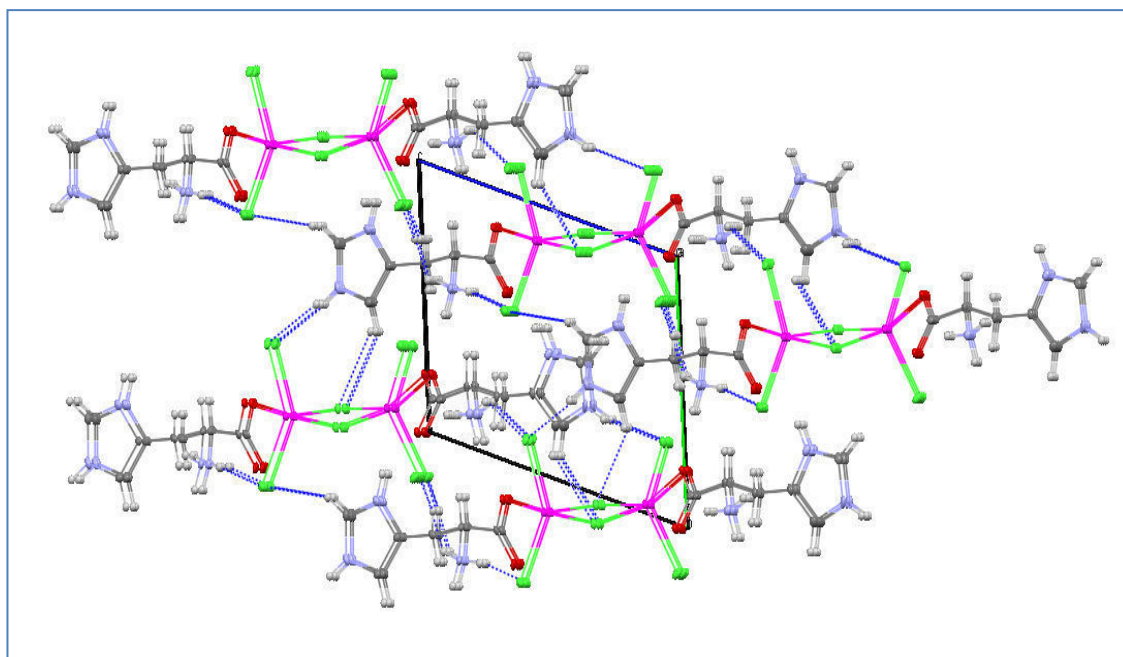


Figure III.20 : Les interactions de type N-H...Cl et C-H...Cl.

III.5.2 Etude structurale par calcul théorique.

III.5.2 Les résultats du calcul par la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT) :

Nous avons effectué des calculs DFT [28] sur le composé hybride $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$, à partir des données expérimentales des rayons X (fichier cif) en utilisant la fonctionnelle hybride **B3LYP** [29] et la base **LANL2DZ** [30]. Ces calculs nous donnent les résultats suivants :

- Concernant l'optimisation de la structure, le calcul a été effectué en utilisant la fonctionnelle **B3LYP//LANL2DZ**. Le cluster optimisé a une charge neutre et une multiplicité 1
- Concernant les spectres vibrationnels théoriques (IR et Raman), ils sont générés avec un logiciel Gausssum09 [31] à partir des fichiers log des calculs DFT. On peut les modéliser avec plusieurs largeurs à mi-hauteur (HWHM). Ici, dans les figures III.25 et III.26, on donne quelques exemples avec différentes valeurs de largeur à mi-hauteur.
- Concernant le spectre théorique UV-visible, ce dernier a été obtenu en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) (Time-dependent Density Functional Theory) [32,33].

III.5.2.1 Optimisation de la structure :

La structure optimisée au niveau **B3LYP/LanL2DZ** du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$ est présentée dans la figure III.23. Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de ce complexe déterminés théoriquement à l'aide de la fonctionnelle **B3LYP/LanL2DZ**, et ceux obtenus par la diffraction des rayons X sont reportés dans les tableaux III.7 et III.8.

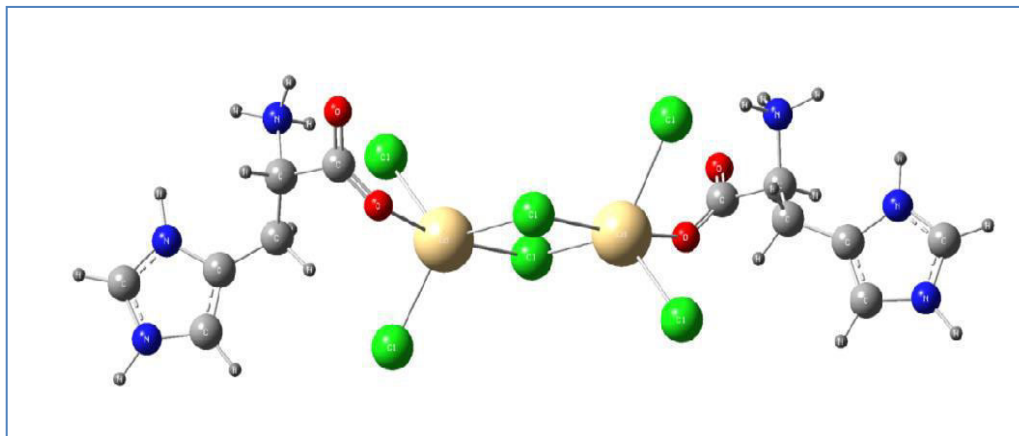


Figure III. 21 : La structure du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$ Optimisée au niveau **B3LYP/LanL2DZ**.

Chapitre III : Synthèse et étude structurale du composé di μ -chloro-bis (dichloro-L-histidinium-ko) cadmium (II)

Comme nous avons vu sur la figure III.21 les écarts entre le résultat théorique et les paramètres de la géométrie expérimentale du composé sont en accord satisfaisant (Tableaux III.7 et III.8).

La fiabilité des résultats obtenus dépend de la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales, pour cette raison nous avons réalisé une comparaison entre les paramètres géométriques théoriques et ceux obtenus par la diffraction des rayons X pour ce complexe.

Tableau III.7: Les longueurs des liaisons expérimentales et calculés de structure.

Distance de Liaison (Å)	Exp	B3LYP/ LanL2DZ	$\Delta\%$	Liaison (Å)	EXP	B3LYP/ LanL2DZ	$\Delta\%$
Cd2-O3	2.320	2.245	3.341	O3-C7	1,280	1,291	0.852
Cd2-O3	2.32	2,245	3.341	C4-C5	1,355	1,382	1.953
Cd2-Cl6	2.486	2,624	5.260	C4-N3	1,383	1,402	1.355
Cd2-Cl2	2.515	2,694	6.644	C4-C3	1,494	1,508	0.928
Cd2-Cl5	2.734	2,863	4.506	O4-C7	1,236	1,267	2.446
Cd1-O1	2.361	2,245	5.167	O1-C1	1,273	1,291	1.394
Cd1-Cl3	2.466	2,568	3.971	N1-C2	1,489	1,530	2.679
Cd1-Cl5	2.506	2,624	4.497	O2-C1	1,236	1,267	2.446
Cd1-Cl4	2.515	2,695	6.679	C8-N4	1,492	1,530	2.483
Cd1-Cl2	2.724	2,863	4.855	C8-C7	1,531	1,542	0.713
C8-C9	1.542	1,580	2.405	N5-C12	1,319	1,338	1.420
N5-C10	1.388	1,402	0.998	N2-C6	1,330	1,338	0.597
N2-C5	1.374	1,397	1.646	N3-C6	1,335	1,356	1.548
C3-C2	1.548	1,580	2.025	C9-C10	1,486	1,508	1.458
C1-C2	1.543	1,542	0.064	C10-C11	1,362	1,382	1.447
N6-C12	1.334	1,356	1.622	N6-C11	1,365	1,397	2.290
	$\Delta\%$ moyenne 2.594%						

Chapitre III : Synthèse et étude structurale du composé di μ -chloro-bis (dichloro-L-histidinium-ko) cadmium (II)

Tableau III.8 : Les angles des liaisons expérimentales et calculés de structure

Angle (°)	Exp	B3LYP/ LanL2DZ	$\Delta\%$	Angle(°)	Exp	B3LYP/ LanL2 DZ	$\Delta\%$
O3-Cd2-Cl1	97,93	105,7	7.35	O3-Cd2-Cl6	85,65	82,34	4.01
Cl1-Cd2-Cl6	121,93	124,6	2.14	O3-Cd2-Cl2	95,7	85,93	11.36
Cl1-Cd2-Cl2	112,6	105,78	6.44	Cl6-Cd2-Cl2	124,74	127,18	1.91
O3-Cd2-Cl5	165,13	167,77	1.57	Cl1-Cd2-Cl5	96,33	91,91	4.80
Cl6-Cd2-Cl5	83,27	87,91	5.27	Cl2-Cd2-Cl5	82,61	84,22	1.89
O1-Cd1-Cl3	99,30	105,72	6.07	O1-Cd1-Cl5	91,97	85,94	7.01
Cl3-Cd1-Cl5	118,96	124,56	4.49	O1-Cd1-Cl4	84,88	82,34	3.08
Cl3-Cd1-Cl4	113,33	105,79	7.12	Cl5-Cd1-Cl4	127,41	127,12	0.22
O1-Cd1-Cl2	166,16	167,77	0.95	Cl3-Cd1-Cl2	94,41	91,92	2.70
Cl5-Cd1-Cl2	82,99	84,21	1.44	Cl4-Cd1-Cl2	87,97	87,90	0.07
Cd2-Cl2-Cd1	96,64	95,76	0.91	Cd1-Cl5-Cd2	96,62	95,75	0.90
C7-O3-Cd2	117,70	135,47	13.11	C1-O1-Cd1	114,9	135,45	15.17
C5-C4-N3	105,7	106,19	0.46	C5-C4-C3	129,8	132,10	1.74
N3-C4-C3	124,5	121,36	2.58	N4-C8-C7	110,6	111,64	0.93
N4-C8-C9	109,8	101,92	7.73	C7-C8-C9	108,1	110,18	1.88
C12-N5-C10	109,6	109,26	0.311	C6-N2-C5	109,5	109,26	0.21
C6-N3-C4	110,1	110,34	0.21	C4-C3-C2	115,5	116,78	1.09
N2-C6-N3	107,1	107,52	0.39	C10-C9-C8	115,2	116,78	1.35
O2-C1-O1	127,5	130,49	2.29	O2-C1-C2	116,9	116,60	0.25
O1-C1-C2	115,5	112,79	2.40	C4-C5-N2	107,6	106,60	0.93
N1-C2-C1	108,2	101,92	6.16	N1-C2-C3	110,9	111,64	0.66
C1-C2-C3	107,0	110,17	2.87	C11-C10-N5	105,7	106,19	0.46
C11-C10-C9	129,2	132,10	2.19	N5-C10-C9	125,1	121,36	3.08
C12-N6-C11	109,2	110,34	1.03	N5-C12-N6	108,0	107,52	0.44
O4-C7-O3	126,8	130,49	2.82	O4-C7-C8	118,0	116,59	1.20
O3-C7-C8	115,0	112,79	1.95	C10-C11-N6	107,4	106,60	0.75
	$\Delta\%$ moyenne = 2.83%						

Les résultats regroupés dans les tableaux précédents qui représentent les longueurs et les angles de liaison du complexe respectivement, montre que l'erreur relative moyenne entre

Chapitre III : Synthèse et étude structurale du composé di μ -chloro-bis (dichloro-L-histidinium-ko) cadmium (II)

les longueurs et les angles de liaisons expérimentales et calculées est de **2,594%** - **2,83%** respectivement.

Pour obtenir une meilleure comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés théoriquement, des graphes de corrélation ont été tracés, la figure.III.21 montre la corrélation entre les paramètres calculés et expérimentaux des longueurs et les angles de liaison respectivement. Les coefficients de corrélation R^2 obtenue est **0.98857** pour les longueurs de liaison et **0.92155** pour les angles de liaisons du complexe. Il apparait de façon significative que les calculs obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

Donc nos résultats calculés de la distance et des angles concordent bien avec les données expérimentales. Cet accord, s'il était nécessaire, confirme clairement la capacité de **B3LYP/LanL2DZ** à reproduire avec précision de la structure du complexe **[Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆]**.

B3LYP/LanL2DZ

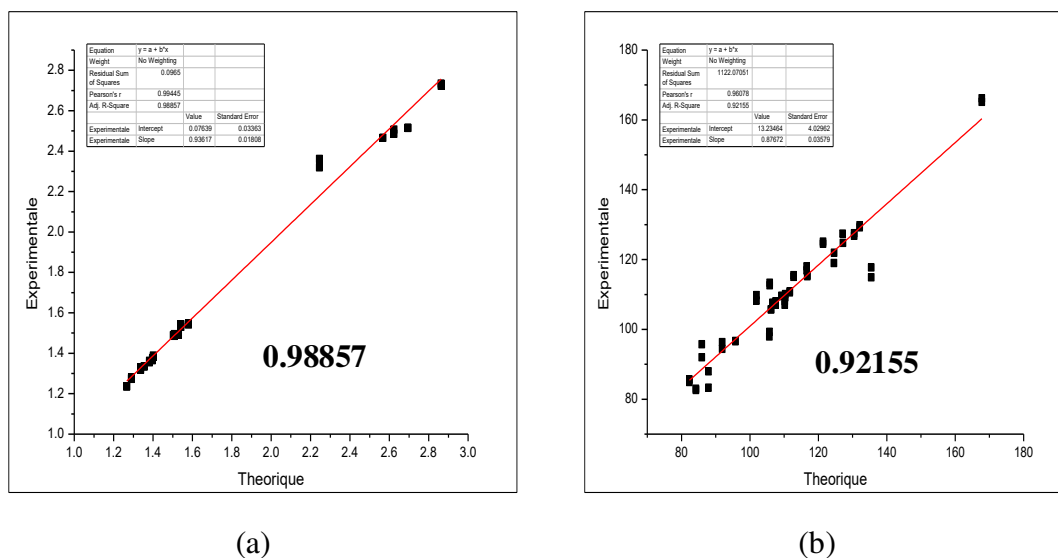


Figure III.22: Les courbes de corrélation des longueurs de liaisons(a) et angles de liaison(b) expérimentales et théorique du complexe **[Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆]**.

Les fiables écarts notés entre les valeurs calculées et expérimentales peuvent être dues à l'absence d'interactions coulombiennes intermoléculaires c'est -à -dire le calcul est réalisé en phase gazeuse (la modélisation moléculaire sous gaz) par contre les données expérimentales sont collectées à l'état solide et à l'état cristallin ou toutes les interactions sont

prise en compte notamment les interactions de Van de Waals et les interactions des liaisons hydrogènes.

III.5.2.2 Les Orbitales moléculaires frontières (FMO) :

Les orbitales HOMO et LUMO concernant la structure optimisée est présentée sur la figure III.23 montrent clairement que la densité électronique de l'état singulet de l'HOMO dominante réside dans les atomes de chlorure, tandis que, celui de l'état singulet du LUMO situé essentiellement au groupe imidazole. Le gap énergétique calculé du complexe étudié à l'aide de la fonctionnelle **B3LYP/LanL2DZ** est de **4.83eV**. Le spectre DOS (Figure.III.24) montre que, le gap du complexe est de **4.83 eV**, comme la montre la figure suivante.

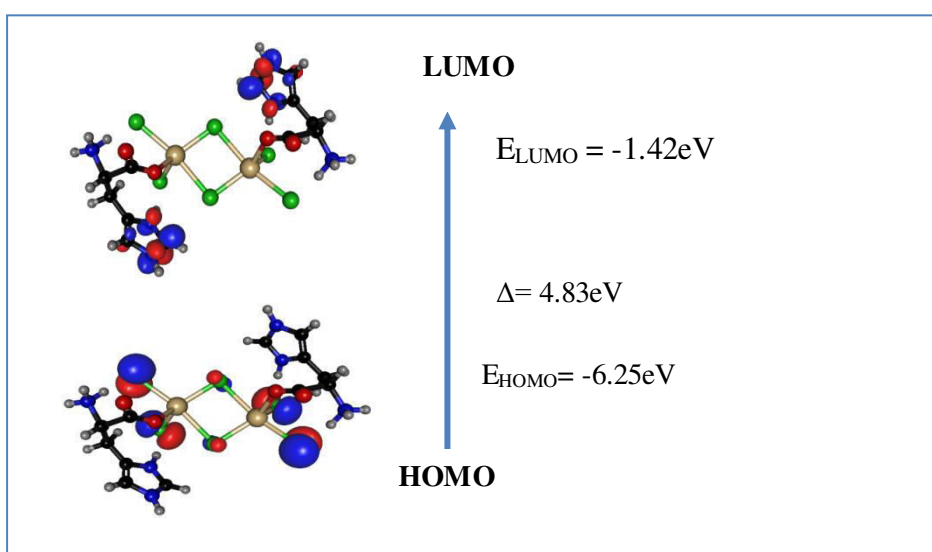


Figure. III.23: Orbitale frontiere HOMO LUMO du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

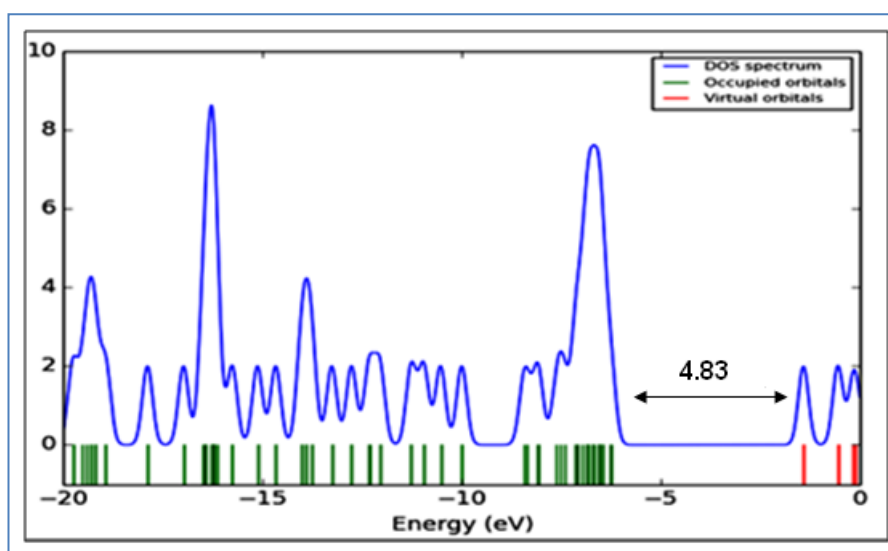


Figure. III.24 : Densité d'états totale (DOS) du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

III.5.2.3 Les indices de réactivité :

Pour interpréter les indices de réactivité quantiques calculés par la fonctionnelle B3LYP/LanL2DZ de notre complexe (L-Histidine coordonné) et son ligand (L-Histidine) [34]. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Méthode	B3LYP/LanL2DZ	
	Complexes	Ligand [34]
E_{HOMO} (eV)	-6.25	-5.90
E_{LUMO} (eV)	-1.42	-0.70
ΔE_{Gap} (eV)	4.83	5.20
I (eV)	6.25	5.91
A (eV)	1.42	0.70
χ	3.835	3.304
π	-3.835	-3.304
η	2.145	2.601
σ	0.466	0.384
ω	3.428	2.099

1. Le Gap HUMO-LUMO (ΔE_{Gap}) :

Le calcul du gap, montre que le complexe est plus réactif car il présente la plus faible valeur du gap (4.83.8eV), tans que le ligand est plus stable car il possède le gap HOMO-LUMO (5.20eV) plus grand que le complexe.

2. Le potentiel d'ionisation (I) :

Il est clair que, le complexe possède la valeur la plus élevée du potentiel d'ionisation (I) par rapport a celle du ligand, cela confirme que le complexe a une grande capacité à céder les électrons vis- a- vis le ligand.

3. L'affinité électronique (A) :

On remarque que le complexe possède la valeur la plus élevée de l'affinité électronique A, confirmant ainsi sa grande capacité à accepter des électrons par rapport au ligand.

4. L'électrophilicité (ω) :

Le ligand présente la valeur la plus faible par rapport à celle du complexe, confirmant sa faible capacité à accepter des électrons. Ce résultat est en accord avec celui de l'affinité électronique (A). D'après les résultats dans le tableau précédent et selon l'échelle absolue du pouvoir global d'électrophile (ω) rapporté par Domingo [35], le ligand classé comme un électrophile fort donc réagit facilement avec le cadmium même le complexe peut être classé comme un électrophile.

5. La dureté et la mollesse chimique :

Dans nos résultats, nous avons trouvé que l'histidine présente la plus grande valeur de la dureté (2.601eV) et la plus faible mollesse (0.384eV), par rapport à celles du complexe. Ceci indique que l'histidine coordonné a une forte mollesse chimique.

Ce résultat est en accord avec la tendance calculée du gap, car plusieurs études ont montrés qu'une forte valeur du gap est souvent associée à une forte dureté globale et à une faible mollesse chimique.

III.5.2.4 Les spectres théoriques :

III.5.2.4.a- Les spectres IR et Raman :

On peut les modéliser les spectres vibrationnels théoriques (IR et Raman), avec plusieurs largeurs à mi-hauteur (HWHM). Ici, dans les figures II.25a et II.25.b, nous donnons quelques exemples avec différentes valeurs de largeur à mi-hauteur, on peut toujours les modifier facilement puisqu'ils sont générés avec un logiciel Gaussum à partir du fichier **log** des calculs **DFT**.

❖ Signatures FT-Infrarouge :

Le spectre Infrarouge représente les intensités relatives en fonction du nombre d'onde dans l' intervalle [0-4000] Cm^{-1} par l'application des différentes largeurs à mi hauteurs respectivement 10 Cm^{-1} , 20 Cm^{-1} , 50 Cm^{-1} . La figure.III.25 représente le spectre théorique du composé.

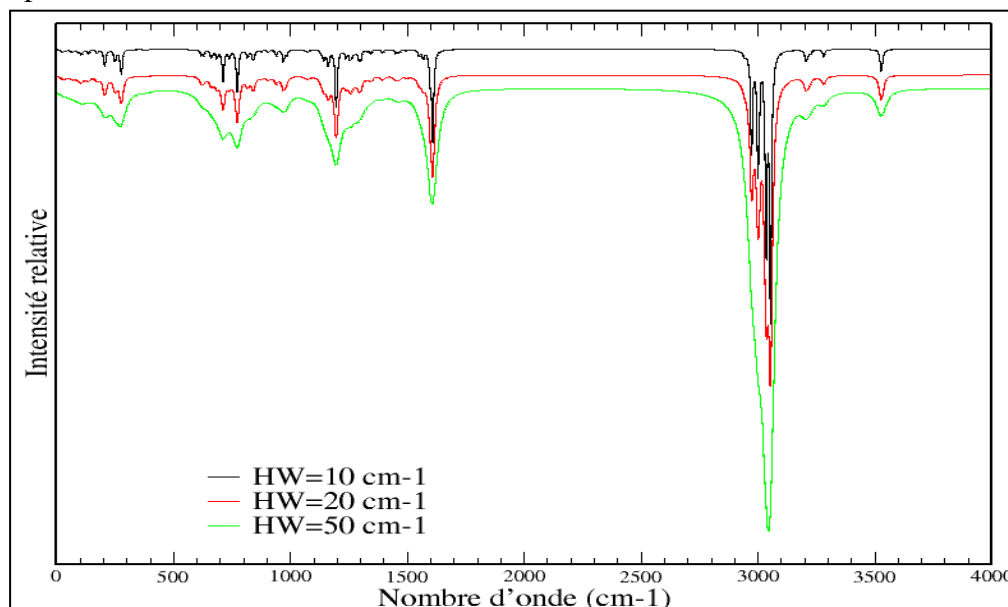


Figure III.25 : Spectre IR théorique entre 0Cm^{-1} et 4000Cm^{-1} du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

Le spectre vibrationnel théorique infrarouge du composé optimisé entre 0 Cm^{-1} et 1800 Cm^{-1} (figure II.25.a).

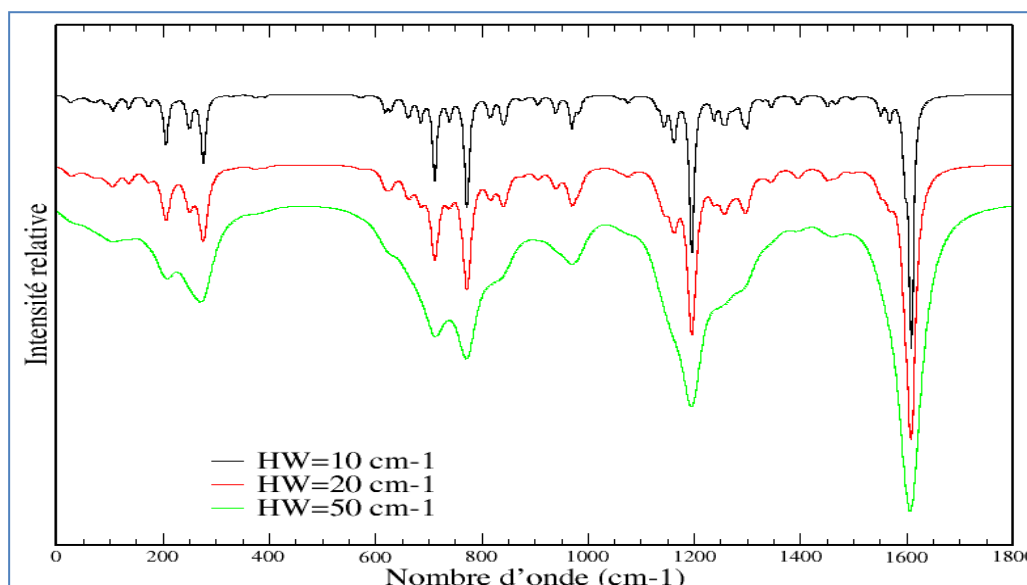


Figure III.25.a : Spectre IR théorique entre 0 Cm^{-1} et 1800 Cm^{-1} du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

Le spectre vibrationnel théorique infrarouge du composé présente une bande d'intensité forte à 1600 Cm^{-1} qui correspond à l'étirement du groupement COO^- , la bande d'absorption de faible intensité observée à 1200 Cm^{-1} est attribuée à l'étirement des groupements N-C et à la vibration de torsion du groupement C-H. Une bande d'intensité faible entre 700 Cm^{-1} et 800 Cm^{-1} est observée sur le spectre, cette dernière correspond à la vibration de déformation hors du plan des groupements C-H, N-H (du groupe imidazole), l'étirement symétrique de Cd-Cl du groupe tétraédrique est apparu à 249 Cm^{-1} , la bande observée à 205 Cm^{-1} est attribuée au mode de flexion Cd-Cl. Le tableau suivant regroupe les bandes, les positions et le type de vibration.

Type de vibration	Absorption (cm^{-1})	Intensité
COO^-	1600	Forte
C-N, CH_2	1200	Moyenne
C-H, N-H (groupe amidazol)	Entre 700-800	Faible
Cd-Cl	249	Faible
Le mode de flexion	205	Faible

Le spectre vibrationnel théorique infrarouge du composé étudié optimisé entre 2600 Cm^{-1} et 3600 Cm^{-1} (Figure III.25.b).

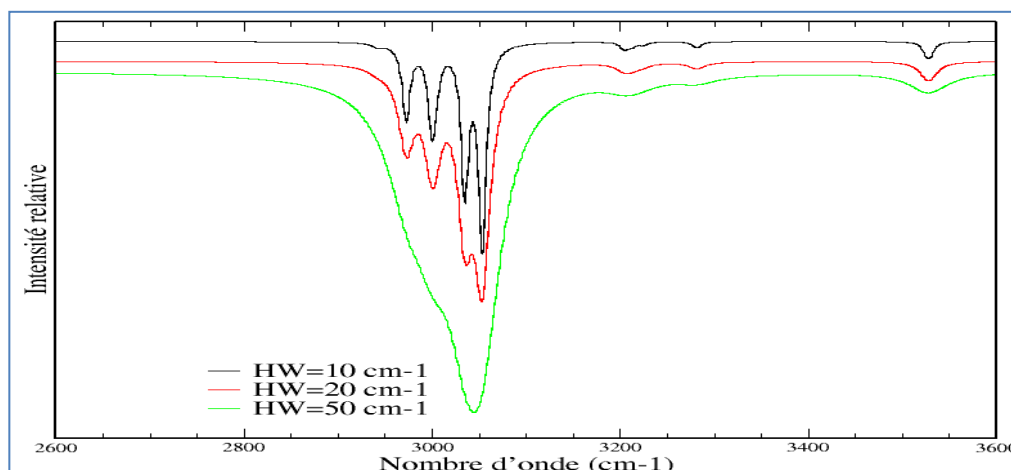


Figure III 25b: Spectre IR théorique entre 2600 Cm^{-1} et 3600 Cm^{-1} du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

Les bandes observées à 3052 Cm^{-1} et 3049 Cm^{-1} sont attribuées à l'étirement asymétrique et symétrique du groupement NH^{+3} respectivement. Les modes vibrationnels asymétriques et symétriques du groupement CH_2 et CH sont observés dans le spectre IR à 3000 Cm^{-1} et 3020 Cm^{-1} .

Type de vibration	Absorption (Cm^{-1})	Intensité
$\text{NH}^{+3}_{\text{asym}}$	3052	Forte
$\text{NH}^{+3}_{\text{sym}}$	3049	Forte
CH,CH_2 (asym)	3020	Moyenne
CH,CH_2 (sym)	3000	Moyenne

❖ Signatures FT-Raman

Le spectre Raman représente les intensités relatives en fonction du nombre d'onde dans l'intervalle [0-4000] Cm^{-1} par l'application des différentes largeurs à mi hauteurs respectivement 10 Cm^{-1} , 20 Cm^{-1} , 50 Cm^{-1} (Figure III.26).

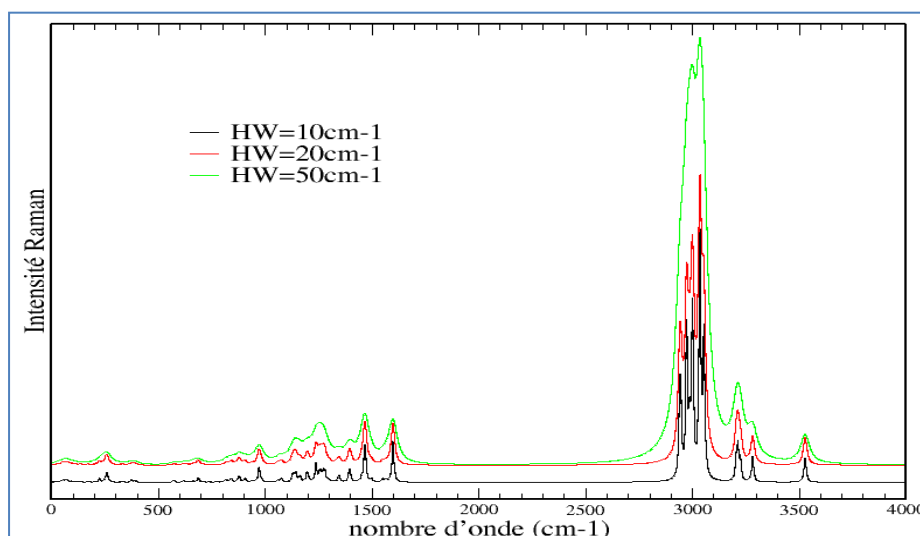


Figure III.26: Spectre Raman théorique entre 0 Cm^{-1} et 4000 Cm^{-1} du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

- ✓ Le spectre vibrationnel théorique Raman du composé optimisé entre 0 Cm^{-1} et 1800 Cm^{-1} (Figure III.26.a).

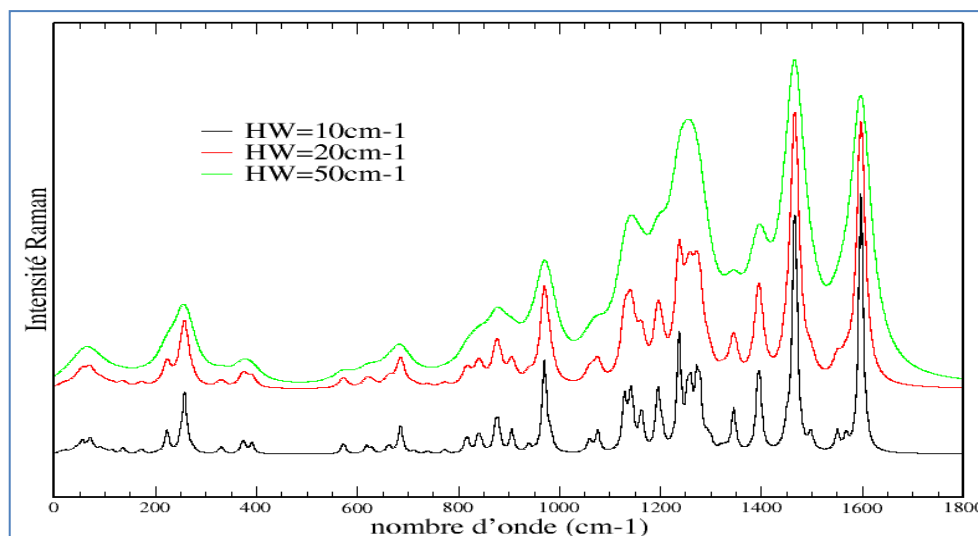


Figure III.26.a : Spectre Raman théorique entre 0 Cm^{-1} et 1800 Cm^{-1} du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

Le spectre présente des raies de forte intensité à 1600 Cm^{-1} et 1450 Cm^{-1} correspondant respectivement au mode de vibration élongation du groupement COO^- asymétrique et symétrique, une raie d'intensité moyenne à 1400 Cm^{-1} qui peut être attribuée à un mode de vibration d'élongation d'une liaison C-N. Une raie d'intensité moyenne à 1250 Cm^{-1} est observée sur le spectre correspondant à la vibration de torsion du groupement CH_2 , on peut observer des raies d'intensités faibles situées entre $[950-1000] \text{ Cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de déformation hors du plan des groupements C-H et N-H (pic dû à l'agitation du groupe imidazole). Une raie d'intensité faible à 250 Cm^{-1} peut être attribuée au mode de flexion d'une liaison Cd-Cl, la vibration d'élongation d'une liaison de Cd-Cl du groupe tétraédrique est apparue à 60 Cm^{-1} .

Le tableau suivant regroupe les types de vibration et les positions des raies.

Type de vibration	positions des raies Raman (Cm^{-1})	Intensité
COO	1600	Forte
COO⁻ asym	1450	Forte
C-N	1400	Moyenne
CH₂	1250	Moyenne
C-N déformation	680	Faible
Cd-Cl	249 et 276	Faible
N-H ,C-H groupe imidazole (le pic dû à l'agitation du groupe imidazole)	950 et 1000	Faible

Le spectre vibrationnel théorique Raman du composé étudié optimisé entre 2700 Cm^{-1} et 3650 Cm^{-1} (Figure III.26.b).

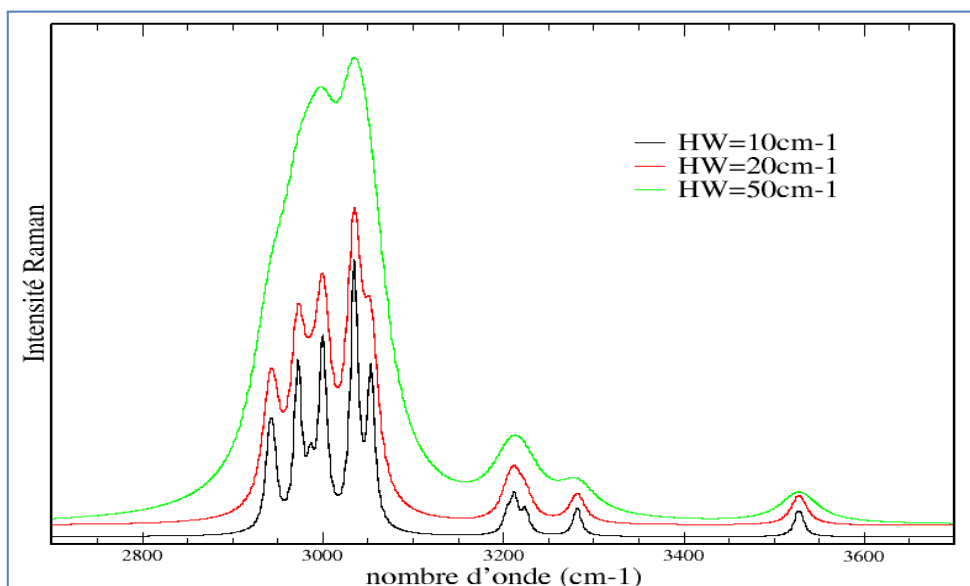


Figure III.26.b : Spectre Raman théorique entre 2700 Cm^{-1} et 3650 Cm^{-1} du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

Dans le spectre ci-dessus, des raies d'intensités moyenne à 3051 Cm^{-1} et 3025 Cm^{-1} qui correspondent respectivement au mode de vibration d'élongation du groupement NH_3^+ asymétrique et symétrique, une raie d'intensité moyenne à 2925 Cm^{-1} est observée sur le spectre, cette raie correspond à la vibration de valence **C-H**. Des raies situées à 2975 Cm^{-1} et 2850 Cm^{-1} traduisent la vibration asymétrique et symétrique du groupement **C-H₂**.

Type de vibration	Raies Raman positions (Cm^{-1})	Intensité
N-H₃⁺_{asym}	3050	Moyenne
N-H₃⁺_{sym}	3025	Forte
CH₂_{asym}	3000	Moyenne
CH₂_{sym}	2975	Moyenne
CH	2925	

III.5.2.4.b- Le spectre d'absorption théorique UV-visible:

L'étude théorique de spectre électronique du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$. (Figure III.27) a été obtenue en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle dépendante du temps (TD-DFT), le spectre convolué par une somme de fonctions gaussiennes sur les transitions électroniques, on peut le modéliser avec plusieurs largeurs à mi-hauteur (HWHM).

Chapitre III : Synthèse et étude structurale du composé di μ -chloro-bis (dichloro-L-histidinium-ko) cadmium (II)

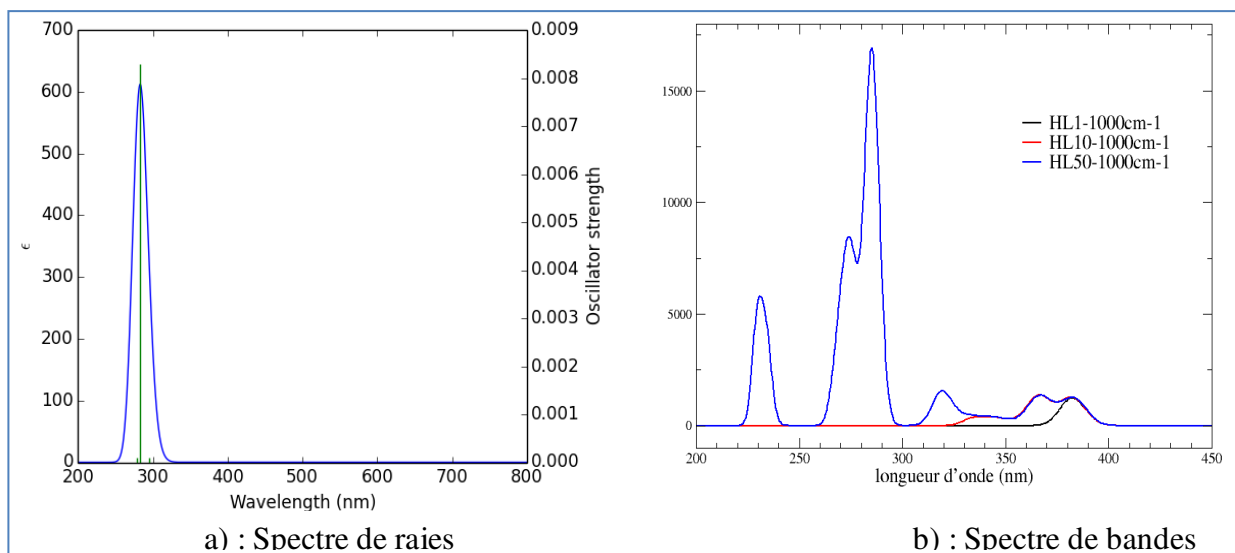


Figure. III. 27: Le spectre d'absorption UV-Visible théorique du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

D'après la figure. III.27, on remarque que, le spectre UV-visible calculé montre un pic de 282.90 nm et possède forte intensité avec une force d'oscillateur $f = 0.0085\text{eV}$, correspondre au transition HOMO-1 \rightarrow LUMO, les pics d'absorption correspondant aux transition HOMO \rightarrow LUMO+1 et HOMO \rightarrow LUMO+1 avec d'intensités faibles, se situent site à λ 294.48 nm et 278.55nm à force d'oscillateur $f = 0.0001\text{eV}$ et 0.0001 respectivement. Les transitions qui les constituent correspondent au transfert de charges inorganique-organique (Figure III.28). Effectivement le spectre d'absorption théorique du complexe $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cd}_2\text{Cl}_6\text{N}_6\text{O}_4]$ ne présente pas qu'un pic autour 510 nm montre que la transition $d \rightarrow d$ est complètement absente dans le complexe. Les principales transitions électroniques singulet-singulet, les longueurs d'ondes (λ en nm) et les forces de l'oscillateur(f), sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau III.9 : Configuration électronique des transitions et forces d'oscillateur (f) pour les transitions des bandes d'absorption dans la région UV-Visible du complexe $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cd}_2\text{Cl}_6\text{N}_6\text{O}_4]$.

λ (nm)	f	Caractère d'OM
294.59	0.0	HOMO \rightarrow LUMO (47%)
		HOMO-1 \rightarrow LUMO (39%)
294.48	0.0001	HOMO \rightarrow LUMO+1 (39%)
282.90	0.0083	HOMO-1 \rightarrow LUMO (21%)
282.37	0.0	HOMO-2 \rightarrow LUMO (42%)
278.55	0.0001	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (34%)

Nous avons fait le calcul des cinq transitions les plus faibles en énergies. La différence entre eux est de 0.01 eV, alors que deux transitions ont une force d'oscillateur nulle et c'est pourquoi ils sont inexistant. Les niveaux électroniques sont très proches en énergies et c'est pourquoi ces transitions ne sont pas majoritairement caractérisées.

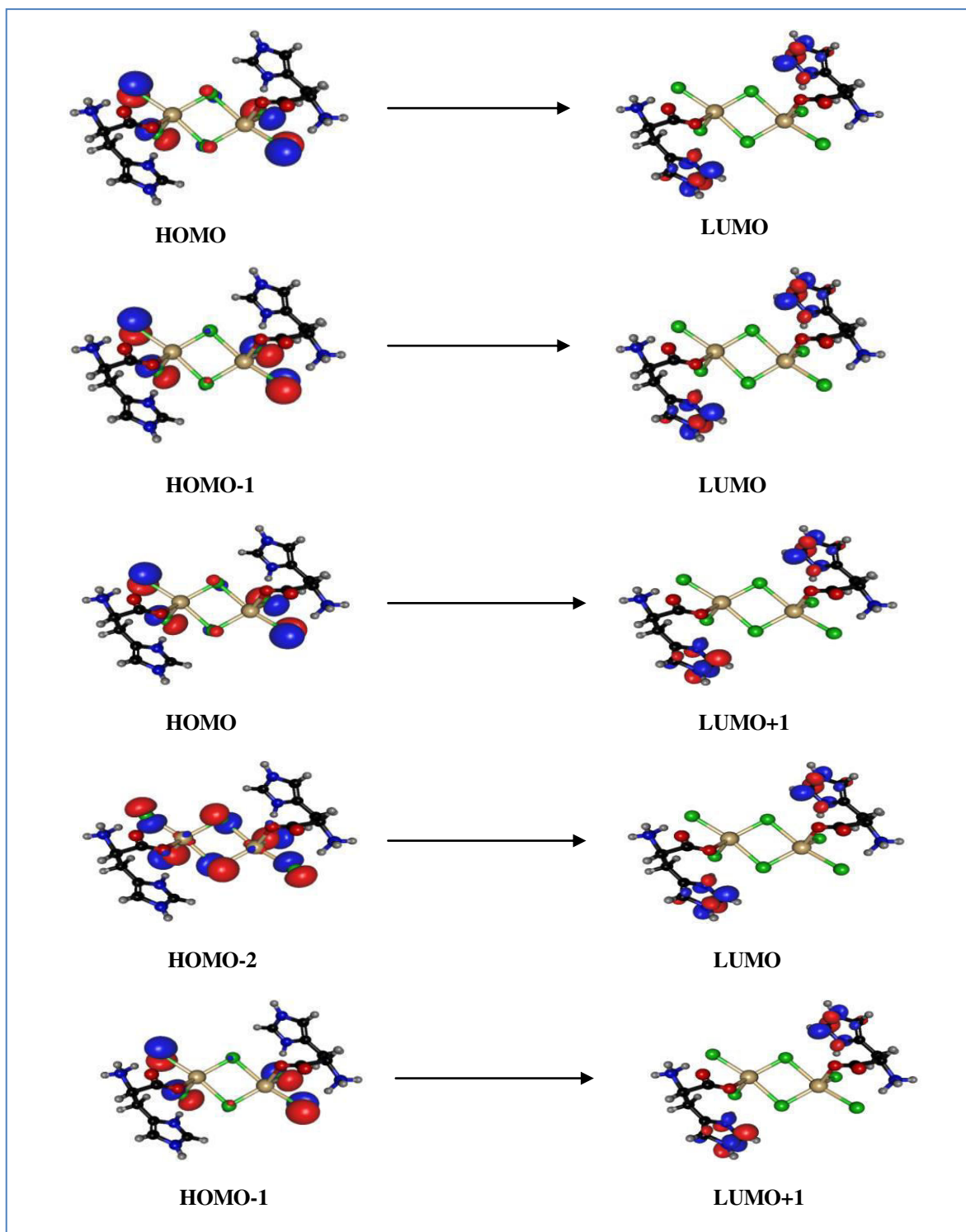


Figure III.28: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe.

Toutes les orbitales moléculaires HOMO présentent des répartitions de charges sur les chlores et celles des LUMO sur les cations organiques. A ce niveau, toutes les transitions sont attribuées au transfert de charges inorganique-organique.

III.5.3 Résultats spectroscopiques expérimentales:

III 5.3.a- Spectres FT -IR et Raman :

Dans le spectre FT-IR, les vibrations du composé étudié apparaissent dans la gamme de fréquences 4000 Cm^{-1} - 500 Cm^{-1} (Figure III.29). On peut constater une différence notable entre les fréquences expérimentales et les fréquences calculées (Figure. III.25) associées aux étirements N-H_3^+ , C-H , COO^- et C-N a été constatée.

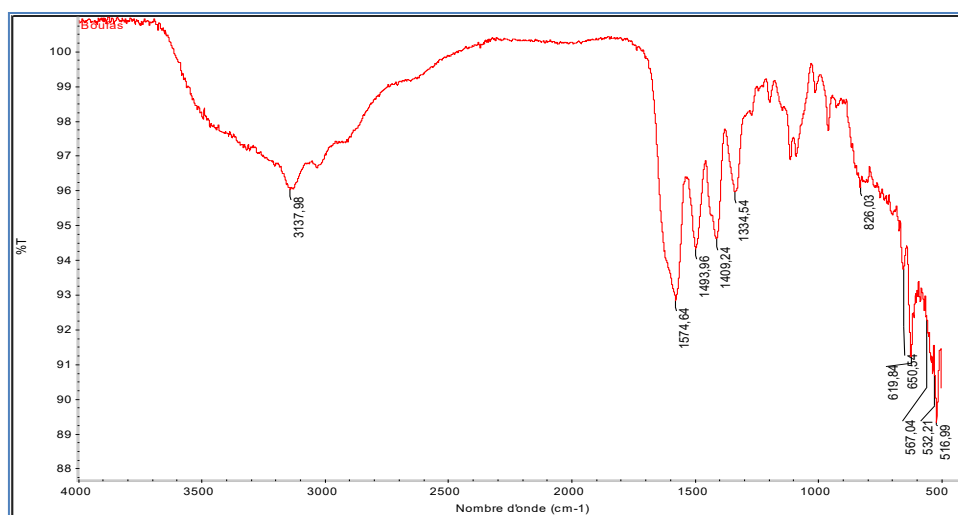


Figure III.29: Spectre infra rouge expérimental du composé $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_6]$.

Les acides aminés existent sous forme zwitterionique en solution et à l'état solide. Les spectres IR des acides aminés présentent des caractéristiques significatives dans les régions νNH_3^+ et νCOO^- .

Le spectre IR de notre complexe (Figure.III.29), présente une large bande observée à $3137,98\text{ Cm}^{-1}$, est attribuée le mode vibrationnel NH_3^+ . L'absence de la bande variant de $1670 - 1730\text{ Cm}^{-1}$ (C=O) de la fonction carboxylique (COOH) montre la déprotonation complète du groupement carboxylique, Les bandes observées à $1574,64\text{Cm}^{-1}$ et $1493,96\text{Cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement aux modes d'étirement asymétrique et symétrique de COO^- , ce qui indique également l'implication de ce groupe dans la formation de liaison métal-ligand, Les modes vibrationnels N-C et C-H (torsion) sont observés dans le spectre IR à 1334.52 Cm^{-1} et 1409.24Cm^{-1} respectivement, bien que, la bande de déformation en dehors du plan des liaisons (C-H , N-H du groupe imidazole) ont été observés à $826,03\text{Cm}^{-1}$. Les fréquences observées

entre 800Cm^{-1} et 600Cm^{-1} , attribuées aux vibrations de torsion du NH_3^+ et l'agitation hors du plan du COO^- .

Le tableau suivant regroupe les types de vibration calculés et expérimentales.

Type de vibration	Calculé Cm^{-1}	Expérimentales Cm^{-1}
NH_3^+	3052	3137,98
COO^-	1600	1574,64
C-H	1200	1409.24
N-C	1200	1334.52

III 5.3.b- Spectre Raman :

Dans le spectre Raman, les vibrations du composé étudié apparaissent dans la gamme de fréquences $1800\text{Cm}^{-1} - 70\text{Cm}^{-1}$, la figure III.30 représente le spectre Raman du composé étudié. Comme on peut constater une différence notable entre les fréquences expérimentales (Figure. III.30) et calculées (Figure. III.27).

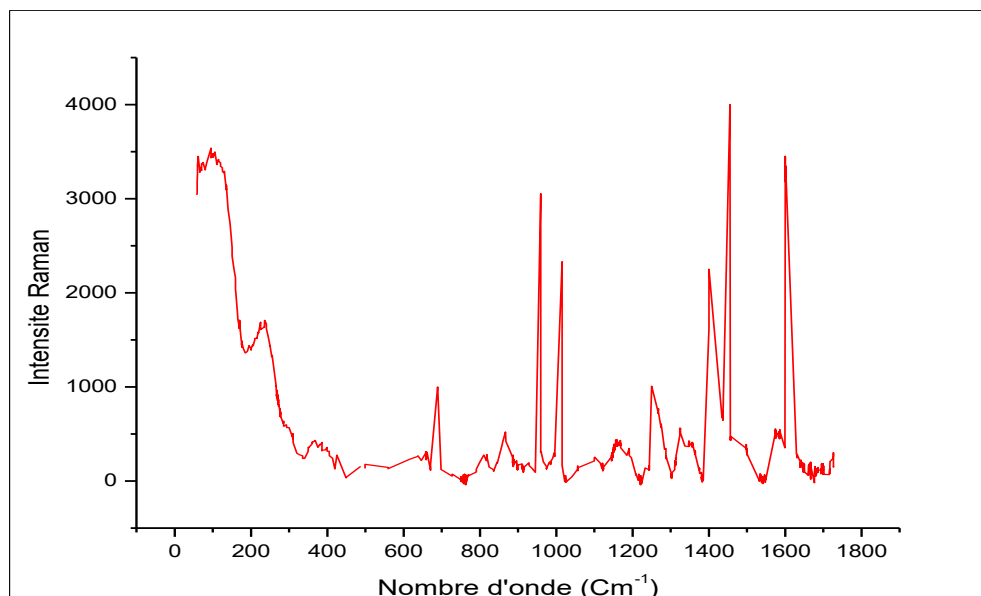


Figure. III.30 : Spectre Raman expérimentale du $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_6]$ à température ambiante $50\text{Cm}^{-1} - 1800\text{Cm}^{-1}$.

Dans le cas des vibrations externes (Figure .III.30) de l'anion chlorocadmiate (II), la vibration d'élongation d'une liaison de Cd-Cl de groupe tétraédrique est apparue à 90Cm^{-1} . La raie observée à 250Cm^{-1} a été attribuée au mode de flexion d'une liaison Cd-Cl Tandis que, la raie Raman de 130Cm^{-1} était attribuée au mode de flexion d'une liaison Cd--O. des raies observées à 1610Cm^{-1} et 1448Cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes

d'étirement asymétrique et symétrique du groupement COO^- , une raie à d'intensité moyenne à 1400 Cm^{-1} elle traduit la vibration d'élongation d'une liaison **C-N**. Une raie d'intensité moyenne à 1275 Cm^{-1} est observée sur le spectre ce raie correspondant à la vibration de torsion du groupement **C-H**₂, on peut observer des raies d'intensités fortes et faibles situées entre $[670-1000] \text{ Cm}^{-1}$ ont assignés la molécule possède de liaison **N-H** et ont été attribuées aux modes de vibration de déformation hors du plan des liaisons **C-H** et **N-H** du groupe imidazole (pic dû à l'agitation du groupe imidazole). On peut observer une raie d'intensité moyenne à 680 Cm^{-1} elle traduit la vibration déformation d'une liaison **C-N**.

Type de vibration	Calculé	Experimental
COO_{asym}	1600 Cm^{-1}	1610 Cm^{-1}
COO_{sym}	1450 Cm^{-1}	1448 Cm^{-1}
C-N	1400	1400
CH₂	1250 Cm^{-1}	1275 Cm^{-1}
mode de flexion d'une liaison Cd-Cl	249 Cm^{-1}	250 Cm^{-1}
Cd-Cl	60 Cm^{-1}	90 Cm^{-1}
N-H, C-H (le pic dû à l'agitation du groupe imidazole)	$[950-1000] \text{ Cm}^{-1}$	$[670-1000] \text{ Cm}^{-1}$

L'étude infrarouge et Raman confirme la présence du groupe organique $\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9^+$ et de l'anion tétraédrique $\text{Cd}_2\text{Cl}_6^{2-}$, et confirme aussi l'existence de l'interaction entre la phase organique et la phase inorganique.

III 5.3.c- Spectroscopie UV-VIS :

Le spectre d'absorption UV-Visible obtenu dans la région UV-Visible pour le composé étudié $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cd}_2\text{Cl}_6\text{N}_6\text{O}_4$ est illustré dans la Figure III.31.

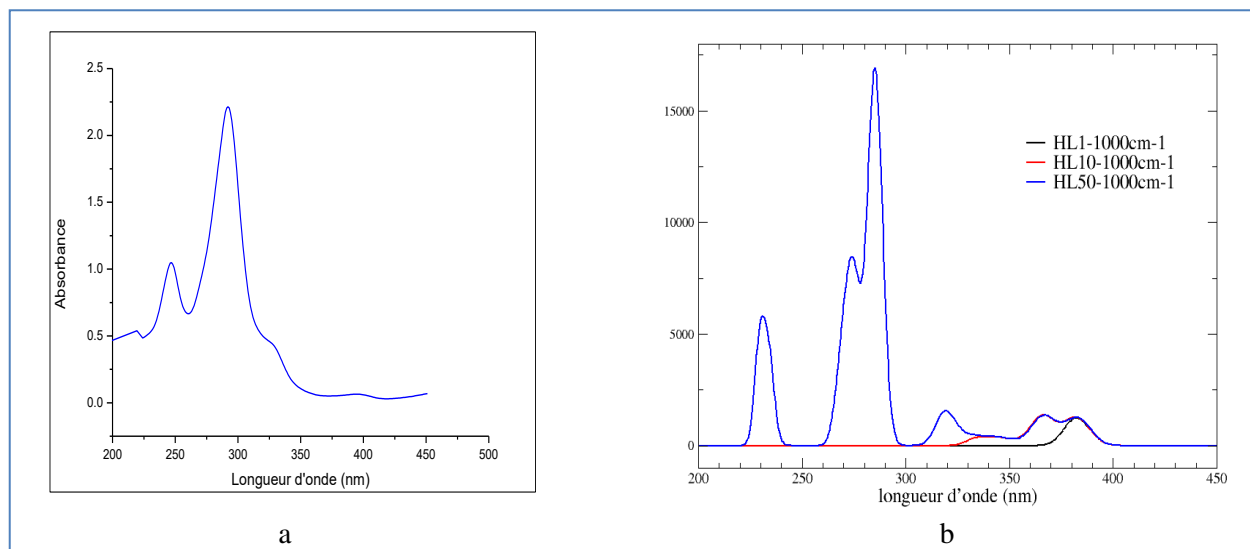


Figure III.31 : Spectre d'absorption UV – Vis expérimentale (a) –théorique (b) du complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_6]$.

Le spectre d'absorption UV-Visible, présente une bande, se situant à $\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ nm}$ avec une forte intensité attribuit à une transition de transfert de charge inorganique \rightarrow organique. Dans le spectre théorique cette transition est apparue à $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$, on peut observer une bande d'intensités moyenne à $\lambda_{235 \text{ nm}}$ due aux transitions ($n \rightarrow \pi^*$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$) pour le noyau imidazole .Cependant, dans le spectre théorique ces derniers sont situées à $\lambda = 230 \text{ nm}$.

Les différences entre les spectres expérimentales et calculés, sont dues au fait que nos calculs ont été effectués en analysant un seul cluster constitué de deux cations $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9$ et d'un dimère Cd_2Cl_6 c'est-à-dire la modélisation moléculaire sous gaz, sans tenir compte des éventuels effets de réseau, et d'autre part les spectres expérimentaux ont été effectués à l'état solide où toutes les interactions sont pris en compte.

III.6 Conclusion :

- ✓ Dans ce travail, nous avons synthétisé un nouveau composé hybride à base de cadmium (II) $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_6]$, le monocristal est de couleur transparent.
- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X, a révélé que ce complexe cristallise dans le groupe d'espace P1.
- ✓ L'unité asymétrique est constituée d'un dimère Cd_2Cl_6 pontant asymétriquement deux cations Histidinium par des liaisons Cd-O.
- ✓ La structure étudiée est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques suivant l'axe [101], les différentes entités s'enchaînent parallèlement à l'axe b et se répètent périodiquement suivant la direction [001].
- ✓ La cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et fortes de type **N-H...O** et **C-H...O** entre cation – cation et de type **N-H.....Cl** et **C-H.....Cl** entre cation – anion. L'étude des liaisons hydrogène nous permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal.
- ✓ Nous avons entamé une étude théorique en utilisant les méthodes de chimie quantique afin de déterminer les propriétés structurales, les propriétés électroniques et les fréquences vibratoires théoriques.
- ✓ Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant la fonctionnelle **B3LYP/LanL2DZ**. Ils ont révélé que les paramètres géométriques et les fréquences vibratoires théoriques du di- μ -chloro-bis (dichloro-L-histidinium-ko) cadmium (II), calculés au niveau de **B3LYP/LanL2DZ** sont proches des données expérimentales par diffraction des rayons X et les fréquences vibratoires expérimentales, confirmant une autre fois le bon choix de la fonctionnelle et la fonction de base.
- ✓ Cette méthode nous montre que, ce complexe est moins stable que le ligand libre et cela est dû à sa dureté chimique minimale et sa mollesse chimique maximale (l'écart HOMO-LUMO).
- ✓ Le spectre d'UV-Visible de ce complexe montre l'existence d'une bande impliquant la transition de charge inorganique vers l'organique. La transition électronique principale pour le spectre électronique théorique est également en, bon accord avec le résultat expérimental.
- ✓ **Les calculs TD-DFT** montrent que, la transition $d \rightarrow d$ est complètement absente dans le complexe. L'étude infrarouge et Raman confirme la présence du groupe organique $(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)^+$ et de l'anion tétraédrique $(\text{Cd}_2\text{Cl}_6)^{-2}$.

III.7 References:

- [1] U. Krämer, J. D. Cotter-Howells, J. M. Charnock, A. J. M Baker, J. A. C. Smith. *J. Nature*. Vol 379, p 638–638. 1996.
- [2] P. Deschamps, P. P. Kulkarni, M. Gautam-Basak, B. Sarkar *Coord. Chem. Rev.* Vol 249, p 895–909. 2005.
- [3] A. Ben Ahmed, H. Feki, Y. Abid, H. Boughzala, A. Mlayah. *J. Mol. Struct.* Vol 888, p 180–186. 2008.
- [4] T. Sakurai, H. Iwasaki, T. Katano, Y. Nakahashi. *Acta Cryst.* B34, m 660–m662. 1978.
- [5] W.T. Pennington, A. W. Cordes, D. Kyle, E.W. Wilson. *Acta Cryst.* C40, m1322–m1324. 1984.
- [6] R. Herak, B. Prelesnik, B. Kamberi, M. B Celap. *Acta Cryst.* B37, m1989–m1992. 1981.
- [7] F. Wu- P, S. Li- D, G. Meng- X., L. Zhong -X, C. Jiang, L. Zhu- Y. G. Wei- Y. *Acta Cryst* E61, m1553–m1555. 2005.
- [8] M. K. Islam, C. Tsuboya, Y. Miyashita, K. Okamoto, K. Kanamori *Acta Cryst.* E63, m1052–m1054. .2007.
- [9] P. Deschamps, P. P. Kulkarni, M. Gautam-Basak, B. Sarkar *Coord. Chem. Rev.* Vol 909, p249 – 895. 2005.
- [10] S. Boufas, N. Mouas, P. Bénard-R. *Acta Cryst.* E65, m930–m931. 2009.
- [11] A. Jarbouï, A. Ousleti, K. Adil, A. Guidara, F. Hle. *J. Ionics.* Vol 17, p145–155. 2011.
- [12] M. A Kurawa, C. J Adams, A. G Orpen. *Acta Cryst.* E64, m960–m961. 2008.
- [13] J.J Madden, E. L. Mcgandy, N.C. Seeman, M.M. Harding, A. Hoy. *Acta Cryst.* B28, p 2382–2389. 1972.
- [14] W.T. Pennington, A. W. Cordes. *Acta Cryst.* C40, m1322-m1324. 1984.
- [15] R.H. Blessing. *Acta Cryst.* B42, 613-62. 1986.
- [16] H. Fuess, D. Hohlwein, S.A. Mason. *Acta Cryst.* B33, p654-659. 1977.
- [17] P. Catherine, P. Praveev Kmar, B. Gunasrkaranc. *J. IUCrData.* 3, x181255. 2018.
- [18] N. Benali-Cherif, L. Benguedouar, A. Cherouana, L. Benjeddou, H. Merazig. *Acta Cryst.* E58, o822–o824. 2002.
- [19] H. Fuess, H. D. Bartunik. *Acta Cryst.* B32, p2803–2806. 1976.
- [20] H. D. Flack. *Acta Cryst.* A39, p876–881. 1983.
- [21] H. D. Flack, G. Bernardinelli. *J. Appl. Cryst.* Vol 33, p1143–1148. 2000.
- [22] J. Donohue, L. R. Lavine, J. S. Rollett. *Acta Cryst* Vol 9, p 655–662. 1956.
- [23] J. Donohue, A. Caron. *Acta Cryst.* Vol 17, p1178–1180. 1964.
- [24] T. Steiner. *Acta Cryst.* C52, m2266–m2269. 1996.

- [25] IUPAC–IUB Commission on Biochemical Nomenclature. *J. Mol. Bio.* Vol 52, p 1–17. 1970.
- [26] J. A Krause, P. W. Baures, D. S. Eggleston. *Acta Cryst B* **47**, p 506–511. 1991.
- [27] J.C. Douglas, C. H. Robert, Z. Jon. *J. Inorganica Chimica Acta*. Vol 292 (1), p41-51. 1999.
- [28] C. Lee, W.W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Phys.* 1988.
- [29] D. Becke. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. *J. of Chemical Physics*. Vol 98, p 5648–5652. 1993.
- [30] R. G. Parr, W. Wang. *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York. 1989.
- [31] M.J. Frisch, G. W. Trucks, H. B Schlegel, G. E Scuseria, M. A., Robb, J. R. Cheeseman, V. G Zakrzewski, J. A Montgomery, J. R. E Stramann, J. C. Burant, S., Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Stain, O Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Agula, Q. Cui, K. Morkuma, D. K., Malick, A. D. Rabuck, K Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G Baboul, B. B. Stefanov, G. Liv, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Comperts, R. L. Martin, D. J., Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkaray, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wang, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S Replogle, J. A. Pople, Gaussian-09, Revision A. 01, Gaussian Inc, Wallingford, CT. 2009.
- [32] E.K.U. Gross, J.F. Dobson, M. Petersilka, R.F. Nalewanski “In Density Functional theory”. Ed, Springer: Heidelberg. 1996.
- [33] E. Cassida “Time –dependent density –functional theory for molecules and molecular solids” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*. Vol 914, p3-18. 2009.
- [34] S. Kaya, B. Tüzü, C. Kaya, I. Obot. *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol 58, p528-535. 2016.
- [35] L.R. Domingo, M. J. Aurell and P. Pérez, R. Contreras. *J. Tetrahedron*. Vol 58, p 4417-4423. 2002

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Le travail de la recherche réalisé au cours de cette thèse, sur les matériaux hybrides à base de métaux de transition, nous a permis de synthétiser et caractériser par diffraction des RX de nouveaux composés hybrides très riches en interactions intermoléculaires et nous avons fait des caractérisations par différentes techniques spectrales. L'étude computationnelle de la modélisation moléculaire par la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT), nous a permis de déterminer les propriétés électroniques de la structure moléculaire de ces systèmes telle que : la dureté et la mollesse chimique, le Gap HUMO-LUMO, le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique (A), ..., etc. Elle a également été identifiée pour aider à étudier la réactivité et cerner le problème de la sélectivité d'une réaction chimique et les propriétés structurales (Les structures électroniques des complexes étudiés, les paramètres géométriques).

Le premier complexe est le $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_2\text{Cl}_2]$. Nous avons choisi l'urée comme matrice organique en interaction avec le chlorure de cuivre (II), le complexe cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$, et se coordonne à deux ligands : l'urée en position axiale par le biais de l'atome d'oxygène et former la liaison de coordination Cu-O, l'atome de cuivre adopte dans la structure une géométrie plan carré.

La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type $\text{N-H}\dots\text{O}$, $\text{NH}\dots\text{Cl}$, $\text{NH}\dots\text{N}$.

L'étude des liaisons hydrogène nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal.

Dans ce composé hybride, les calculs théoriques étant effectués à l'aide de la méthode (DFT), les paramètres géométriques théoriques du **Bis (chloro-urée-*k*O) cuivre (II)**, calculés aux niveaux **CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)** et **CAM-B3LYP/def2-TZVP** sont proches des données expérimentales par diffraction des rayons X. Ce qui confirme que les deux niveaux utilisés sont le bon choix.

Le complexe $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ est plus stable que le ligand urée et cela est due à sa dureté maximale et sa mollesse minimale (l'écart HOMO-LUMO) vis-à-vis à ceux du ligand (dureté minimale et sa mollesse maximale) et que le caractère généré et dégénéré du cuivre coordonné à ce ligand.

D'autre part, nous avons analysé le processus du transfert de charge de la réaction de la complexation. Nous avons également trouvés que les tailles des cristaux en micrométrique

Conclusion Générale

montrent clairement l'échelle nanométrique des matériaux hybrides, la spectroscopie infrarouge et RX ont permis de mettre en évidence la possibilité d'existence de l'interaction entre la phase organique et la phase inorganique.

Le deuxième composé est le $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$, nous avons choisi le L-Histidine comme matrice organique, en interaction avec le chlorure de cadmium (II), cette nouvelle phase cristallise dans le groupe d'espace P1.

L'unité asymétrique est constituée des anions $\text{Cd}_2\text{Cl}_6^{-2}$ pointant asymétriquement avec deux cations histidinum par des liaisons de coordination Cd-O.

Le Cadmium est entouré par deux chlores terminaux, deux autres chlores ponteurs et un oxygène formant un entourage trigonal pyramidale, les distances Cd1-Cl2 et Cd2-Cl5 sont de caractère covalent, ce qui forme un dimère Cd_2Cl_6 .

La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type **N-H...O**, **C-H...O**, **N-H...Cl** et **C-H...Cl**.

L'étude des liaisons hydrogène nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal.

Dans ce composé hybride, les calculs théoriques étant effectués à l'aide de la méthode (DFT) en utilisant la fonctionnelle **B3LYP**/et la fonction de base **LanL2DZ**.

Les résultats de ces calculs, nous servent à dresser une comparaison (les paramètres) avec ceux obtenus expérimentalement, ce qui a montré un bon accord. Donc cette méthode est le bon choix.

Le complexe $[\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$, est moins stable que le ligand L-Histidine et cela est due à sa dureté minimale et sa mollesse maximale (l'écart HOMO-LUMO) vis-à-vis à ceux du ligand (dureté maximale et sa mollesse minimale).

La spectroscopie Raman a permis de confirmer l'existence de l'interaction entre la phase organique et la phase inorganique avec l'apparence du mode de flexion Cd-O.

La spectroscopie infrarouge et Raman confirme la présence du groupe organique $\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9^+$ et de l'anion tétraédrique $\text{Cd}_2\text{Cl}_6^{2-}$ dans le même complexe.

Enfin, nous terminons ce travail de recherche par une conclusion générale, suivi par des annexes.

Les deux composés synthétisés sont originaux. Le complexe à base de cadmium a été publié dans le journal *acta crystallographica E* communication. Il a fait l'objet de plusieurs communications nationales et internationales.

Annexes

Annexe 1

Bis (chloro-urea-*k*O) cuivre (II).

Tableau 1: Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes en (Å)² dans le complexe [Cu ((NH₂)₂CO)₂ Cl₂].

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cu	1.000	0.00000	0.5000	0.0023(1)
Cl2	1.3732(9)	-0.2102(4)	0.4980(2)	0.0028(1)
C(1)	1.2040(30)	0.717(12)	0.7343(9)	0.0021(2)
O(1)	1.1080(30)	-0.219(10)	0.6558(7)	0.0027(2)
N(2)	1.3480(40)	0.2109(14)	0.2109(14)	0.0033(3)
N(1)	1.1630(40)	0.0310(15)	0.8300(9)	0.0037(3)
H1A	1.07023	1.07023	1.07023	0.04492*
H2A	1.37719	0.23984	0.66250	0.03952*
H1B	1.22789	0.09403	0.88377	0.04492*
H2B	1.41102	0.27200	0.77897	0.03952*

Tableau 2 : Facteurs d'agitation anisotropes dans le complexe [Cu ((NH₂)₂CO)₂ Cl₂].

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu	0.0383(13)	0.0202(10)	0.0104(9)	0.0104(8)	0.0042(7)	-0.0013 (6)
Cl(2)	0.0357(16)	0.0292(15)	0.0190(13)	0.0156(12)	0.0070(10)	-0.0003(10)
C(1)	0.027(5)	0.016(5)	-0.020(5)	0.000(4)	0.004(4)	-0.002(4)
O(1)	0.051(6)	0.018(4)	0.012(4)	0.000(3)	0.005(3)	-0.002(3)
N(2)	0.055(8)	0.025(5)	0.019(5)	-0.013(5)	0.010(5)	-0.003(4)
N(1)	0.071(10)	0.027(5)	-0.017(5)	-0.007(6)	0.016(5)	-0.003(4)

Tableau 3 : Distances inter Atomiques (Å) dans le complexe [Cu((NH₂)₂CO)₂Cl₂].

Atom1_ Atome2	Distance
Cu-O1	1.942(8)
Cu-O1 ¹	1.942(8)
Cu-Cl2 ¹	2.302(3)
Cu-Cl2	2.302(3)
C1-O1	1.264(13)
C1-N1	1.321(16)
C1-N2	1.329(15)
N1-H1A	0.871
N1-H1B	0.842
N2-H2A	0.850
N2-H2B	0.869

Code de Symmetrie(i): 2-x, -y, 1-z.

**Tableau 4 : Angles de liaisons (°) dans le complexe
[Cu ((NH₂)₂CO)₂ Cl₂].**

Atome1_ A tome2 _ Atome3	Angle
O1-Cu-O1 ¹	180.000(2)
O1-Cu-Cl2 ¹	92.1(3)
O1 ¹ -Cu-Cl2 ¹	87.9(3)
O1-Cu-Cl2	87.9(3)
O1 ¹ -Cu-Cl2	92.1(3)
Cl2 ¹ -Cu-Cl2	180.(1)
O1-C1-N1	119.4(11)
O1-C1-N2	122.2(11)
N1-C1-N2	118.4(11)
C1-O1-Cu	134.5(8)
H1A-N1-H1B	119(18)
H1A-N1-C1	119(14)
H1B-N1-C1	121(13)
H2A-N2-H2B	121(18)
H2A-N2-C1	120(13)
H2B-N2-C1	119(13)

Code de Symmetrie(i): 2-x, -y, 1-z.

Tableau 5 : Angles de torsion (°) dans le complexe [Cu ((NH₂)₂CO)₂ Cl₂].

Atome1_ A tome2 _ Atome3 _ Atome 4	Angle
Cl2-Cu-O1-C1	131(1)
Cu -O1-C1-N2	-19(1)
Cu-O1-C1-N1	161(2)
Cl2 ¹ -Cu-O1-C1	-49(2)
C ¹ -O ¹ -Cu-Cl	49(2)
Cl2 ¹ -Cu-O1 ¹ -C1 ¹	-131(2)
Cu - O1 ¹ --C1 ¹ --N2 ¹	19(1)

Code de Symmetrie(i): 2-x, -y, 1-z.

Annexe 2

di- μ -chloro-bis (dichloro-L- histidinium- k O)cadmium (II).**Tableau 1: Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes en (Å)² dans le complexe [Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆].**

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cd2	0.32732 (4)	0.13067 (3)	0.53489 (3)	0.00958 (10)
Cd1	0.21319 (4)	-0.04006 (3)	0.13444 (3)	0.00944 (10)
Cl2	0.5118 (2)	0.10427 (15)	0.34159 (13)	0.0111 (3)
Cl4	0.38809 (19)	-0.29705 (15)	0.05541 (13)	0.0118 (2)
Cl5	0.0240 (2)	0.02992 (15)	0.32637 (13)	0.0107 (3)
Cl1	0.25293 (19)	0.42775 (14)	0.63993 (13)	0.0131 (3)
Cl6	0.18541 (19)	-0.11633 (15)	0.59302 (13)	0.0138 (3)
Cl3	0.2694 (2)	0.17319 (16)	0.01896 (15)	0.0161 (3)
O3	0.5872 (5)	0.1400 (4)	0.6964 (4)	0.0117 (7)
C4	-0.3126 (9)	-0.3001 (7)	-0.4445 (6)	0.0096 (12)
O4	0.7438 (5)	0.3680 (4)	0.6649 (4)	0.0133 (8)
O1	-0.0490 (5)	-0.2181 (4)	-0.0211 (4)	0.0115 (7)
N1	-0.4829 (6)	-0.1360 (5)	-0.1962 (4)	0.0126 (9)
H1A	-0.447402	-0.043754	-0.218017	0.019*
H1B	-0.522967	-0.102932	-0.115773	0.019*
H1C	-0.576801	-0.202840	-0.260150	0.019*
O2	-0.2172 (6)	0.0068 (4)	0.0144 (4)	0.0133 (8)
C8	0.8474 (9)	0.3019 (6)	0.8662 (6)	0.0101 (11)
H22	0.891581	0.194267	0.870762	0.012*
N5	0.8879 (7)	0.3255 (6)	1.1983 (5)	0.0115 (10)
H22A	0.860404	0.215366	1.170454	0.014*
N2	-0.4575 (7)	-0.3273 (6)	-0.6510 (5)	0.0124 (10)
H2	-0.502332	-0.302327	-0.721887	0.015*
N3	-0.3875 (7)	-0.4694 (6)	-0.5153 (5)	0.0130 (10)
H3	-0.378659	-0.553255	-0.483665	0.016*
N4	1.0146 (6)	0.4309 (5)	0.8826 (4)	0.0107 (9)
H11A	1.054037	0.413115	0.802492	0.013*
H11B	1.108038	0.420170	0.943384	0.013*
H11C	0.981433	0.536510	0.911830	0.013*
C3	-0.2016 (8)	-0.2381 (6)	-0.3028 (5)	0.0097 (11)
H3A	-0.138831	-0.122866	-0.284998	0.012*
H3B	-0.103314	-0.311671	-0.298755	0.012*
C6	-0.4754 (9)	-0.4837 (7)	-0.6399 (6)	0.0135 (12)
H6	-0.537559	-0.584164	-0.706536	0.016*
C9	0.7299 (8)	0.3710 (6)	0.9811 (6)	0.0097 (11)
H33A	0.669343	0.465858	0.966065	0.012*
H33B	0.630052	0.280691	0.974320	0.012*
C1	-0.1857 (10)	-0.1393 (7)	-0.0503 (6)	0.0117 (13)
C5	-0.3564 (9)	-0.2120 (7)	-0.5316 (6)	0.0147 (13)
H5	-0.323972	-0.094758	-0.513781	0.018*

Annexes

C2	-0.3185 (8)	-0.2340 (6)	-0.1874 (6)	0.0090 (11)
H2A	-0.362841	-0.351433	-0.192256	0.011*
C10	0.8396 (9)	0.4311 (7)	1.1223 (6)	0.0095 (12)
N6	0.9961 (7)	0.5842 (6)	1.3260 (5)	0.0129 (10)
H33	1.051801	0.670205	1.395165	0.015*
C12	0.9823 (9)	0.4198 (7)	1.3198 (6)	0.0137 (12)
H66	1.030715	0.378824	1.388932	0.016*
C7	0.7185 (9)	0.2673 (7)	0.7288 (6)	0.0086 (12)
C11	0.9078 (9)	0.5944 (6)	1.2053 (6)	0.0136 (12)
H55	0.896359	0.694526	1.183723	0.016*

Tableau 2 : Facteurs d'agitation anisotropes dans le complexe $[\text{Cd}_2 (\text{C}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_9)_2\text{Cl}_6]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cd2	0.0101 (2)	0.00984 (15)	0.0073 (2)	-0.00029 (13)	-0.00021 (15)	0.00184 (13)
Cd1	0.0105 (2)	0.00944 (15)	0.0071 (2)	0.00022 (13)	-0.00009 (15)	0.00171 (13)
Cl2	0.0106 (7)	0.0129 (5)	0.0080 (6)	-0.0004 (5)	-0.0004 (5)	0.0020 (5)
Cl4	0.0112 (7)	0.0124 (5)	0.0097 (6)	0.0026 (5)	0.0001 (5)	0.0013 (4)
Cl5	0.0106 (7)	0.0127 (5)	0.0071 (6)	0.0004 (5)	0.0007 (5)	0.0016 (5)
Cl1	0.0155 (7)	0.0120 (5)	0.0111 (6)	0.0024 (5)	0.0040 (6)	0.0021 (5)
Cl6	0.0123 (7)	0.0171 (5)	0.0111 (6)	-0.0051 (5)	-0.0026 (5)	0.0069 (5)
Cl3	0.0145 (7)	0.0195 (5)	0.0185 (7)	0.0018 (5)	0.0022 (6)	0.0123 (5)
O3	0.012 (2)	0.0110 (14)	0.0090 (18)	-0.0013 (13)	-0.0035 (15)	0.0016 (13)
C4	0.008 (3)	0.013 (2)	0.007 (3)	0.001 (2)	0.002 (2)	0.001 (2)
O4	0.015 (2)	0.0168 (16)	0.0083 (19)	0.0010 (15)	-0.0007 (16)	0.0057 (14)
O1	0.012 (2)	0.0102 (14)	0.0091 (18)	0.0019 (14)	-0.0026 (15)	0.0000 (13)
N1	0.012 (2)	0.0147 (18)	0.011 (2)	0.0012 (17)	0.0015 (19)	0.0044 (17)
O2	0.016 (2)	0.0105 (14)	0.0098 (19)	0.0018 (13)	-0.0032 (16)	0.0005 (13)
C8	0.012 (3)	0.009 (2)	0.009 (3)	-0.003 (2)	-0.002 (2)	0.004 (2)
N5	0.011 (3)	0.0110 (18)	0.010 (3)	0.0024 (17)	0.003 (2)	0.0005 (17)
N2	0.014 (3)	0.019 (2)	0.006 (2)	0.0066 (19)	0.004 (2)	0.0040 (19)
N3	0.011 (3)	0.017 (2)	0.012 (2)	0.0009 (17)	0.001 (2)	0.0072 (18)
N4	0.014 (2)	0.0109 (16)	0.007 (2)	0.0009 (16)	0.0019 (18)	0.0030 (15)
C3	0.010 (3)	0.012 (2)	0.006 (3)	0.0005 (19)	0.001 (2)	0.0022 (19)
C6	0.010 (3)	0.016 (2)	0.012 (3)	-0.002 (2)	0.001 (2)	0.003 (2)
C9	0.009 (3)	0.009 (2)	0.010 (3)	0.0004 (18)	0.003 (2)	0.0012 (19)
C1	0.013 (3)	0.010 (2)	0.012 (3)	-0.001 (2)	0.001 (2)	0.005 (2)
C5	0.017 (3)	0.014 (2)	0.013 (3)	0.004 (2)	0.002 (3)	0.004 (2)
C2	0.009 (3)	0.012 (2)	0.006 (3)	0.003 (2)	0.002 (2)	0.002 (2)
C10	0.009 (3)	0.010 (2)	0.009 (3)	0.001 (2)	0.003 (2)	0.003 (2)
N6	0.012 (3)	0.015 (2)	0.008 (3)	-0.0009 (19)	0.001 (2)	-0.0014 (19)
C12	0.014 (3)	0.016 (3)	0.009 (3)	0.002 (2)	0.001 (2)	0.002 (2)
C7	0.010 (3)	0.008 (2)	0.006 (3)	0.001 (2)	0.002 (2)	-0.001 (2)
C11	0.017 (3)	0.012 (2)	0.012 (3)	0.000 (2)	0.0	

Annexes

Tableau 3 : Distances inter Atomiques (Å) dans le complexe [Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆].

Cd1—O1	2.361 (4)	N5—C10	1.388 (6)
Cd1—Cl3	2.4662 (12)	N5—H22A	0.8600
Cd1—Cl5	2.5061 (14)	N2—C6	1.331 (7)
Cd1—Cl4	2.5155 (12)	N2—C5	1.374 (8)
Cd1—Cl2	2.7244 (14)	N2—H2	0.8600
Cd2—O3	2.320 (3)	N3—C6	1.335 (7)
Cd2—Cl1	2.4812 (11)	N3—H3	0.8600
Cd2—Cl6	2.4864 (12)	N4—H11A	0.8900
Cd2—Cl2	2.5155 (14)	N4—H11B	0.8900
Cd2—Cl5	2.7344 (14)	N4—H11C	0.8900
Cd2—Cd1	3.9162 (5)	C3—C2	1.548 (8)
O3—C7	1.280 (7)	C3—H3A	0.9700
C4—C5	1.355 (7)	C3—H3B	0.9700
C4—N3	1.383 (7)	C6—H6	0.9300
C4—C3	1.494 (8)	C9—C10	1.486 (8)
O4—C7	1.236 (6)	C9—H33A	0.9700
O1—C1	1.274 (7)	C9—H33B	0.9700
N1—C2	1.489 (6)	C1—C2	1.543 (9)
N1—H1A	0.8900	C5—H5	0.9300
N1—H1B	0.8900	C2—H2A	0.9800
N1—H1C	0.8900	C10—C11	1.362 (8)
O2—C1	1.236 (7)	N6—C12	1.334 (7)
C8—N4	1.492 (7)	N6—C11	1.366 (7)
C8—C7	1.531 (8)	N6—H33	0.8600
C8—C9	1.542 (8)	C12—H66	0.9300
C8—H22	0.9800	C11—H55	0.9300
N5—C12	1.319 (8)		

Tableau 4 : Angles de liaisons (°) dans le complexe [Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆].

O1—Cd1—Cl3	99.31 (8)	C8—N4—H11A	109.5
O1—Cd1—Cl5	91.97 (9)	C8—N4—H11B	109.5
Cl3—Cd1—Cl5	118.96 (4)	H11A—N4—H11B	109.5
O1—Cd1—Cl4	84.88 (8)	C8—N4—H11C	109.5
Cl3—Cd1—Cl4	113.33 (4)	H11A—N4—H11C	109.5
Cl5—Cd1—Cl4	127.41 (4)	H11B—N4—H11C	109.5
O1—Cd1—Cl2	166.16 (8)	C4—C3—C2	115.5 (5)
Cl3—Cd1—Cl2	94.41 (4)	C4—C3—H3A	108.4
Cl5—Cd1—Cl2	82.99 (4)	C2—C3—H3A	108.4
Cl4—Cd1—Cl2	87.97 (4)	C4—C3—H3B	108.4
O3—Cd2—Cl1	97.93 (9)	C2—C3—H3B	108.4
O3—Cd2—Cl6	85.65 (9)	H3A—C3—H3B	107.5
Cl1—Cd2—Cl6	121.93 (4)	N2—C6—N3	107.2 (5)
O3—Cd2—Cl2	95.70 (10)	N2—C6—H6	126.4
Cl1—Cd2—Cl2	112.59 (4)	N3—C6—H6	126.4
Cl6—Cd2—Cl2	124.74 (4)	C10—C9—C8	115.2 (5)
O3—Cd2—Cl5	165.13 (8)	C10—C9—H33A	108.5

Annexes

C11—Cd2—C15	96.33 (4)	C8—C9—H33A	108.5
C16—Cd2—C15	83.27 (4)	C10—C9—H33B	108.5
C12—Cd2—C15	82.61 (4)	C8—C9—H33B	108.5
Cd2—C12—Cd1	96.64 (5)	H33A—C9—H33B	107.5
Cd1—C15—Cd2	96.62 (5)	O2—C1—O1	127.5 (6)
C7—O3—Cd2	117.6 (3)	O2—C1—C2	116.9 (5)
C5—C4—N3	105.7 (5)	O1—C1—C2	115.5 (5)
C5—C4—C3	129.8 (5)	C4—C5—N2	107.6 (5)
N3—C4—C3	124.5 (4)	C4—C5—H5	126.2
C1—O1—Cd1	114.9 (3)	N2—C5—H5	126.2
C2—N1—H1A	109.5	N1—C2—C1	108.2 (4)
C2—N1—H1B	109.5	N1—C2—C3	110.9 (4)
H1A—N1—H1B	109.5	C1—C2—C3	107.0 (5)
C2—N1—H1C	109.5	N1—C2—H2A	110.2
H1A—N1—H1C	109.5	C1—C2—H2A	110.2
H1B—N1—H1C	109.5	C3—C2—H2A	110.2
N4—C8—C7	110.6 (4)	C11—C10—N5	105.7 (5)
N4—C8—C9	109.8 (4)	C11—C10—C9	129.2 (4)
C7—C8—C9	108.1 (5)	N5—C10—C9	125.1 (5)
N4—C8—H22	109.4	C12—N6—C11	109.2 (5)
C7—C8—H22	109.4	C12—N6—H33	125.4
C9—C8—H22	109.4	C11—N6—H33	125.4
C12—N5—C10	109.6 (5)	N5—C12—N6	108.0 (5)
C12—N5—H22A	125.2	N5—C12—H66	126.0
C10—N5—H22A	125.2	N6—C12—H66	126.0
C6—N2—C5	109.5 (5)	O4—C7—O3	126.8 (6)
C6—N2—H2	125.3	O4—C7—C8	118.0 (5)
C5—N2—H2	125.3	O3—C7—C8	115.0 (4)
C6—N3—C4	110.1 (4)	C10—C11—N6	107.4 (4)
C6—N3—H3	125.0	C10—C11—H55	126.3
C4—N3—H3	125.0	N6—C11—H55	126.3

Tableau 5 : Angles de torsion (°) dans le complexe [Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆].

C5—C4—N3—C6	-0.7 (7)	C4—C3—C2—N1	-52.9 (6)
C3—C4—N3—C6	-178.8 (5)	C4—C3—C2—C1	-170.8 (4)
C5—C4—C3—C2	110.2 (7)	C12—N5—C10—C11	-0.8 (7)
N3—C4—C3—C2	-72.2 (7)	C12—N5—C10—C9	-179.0 (6)
C5—N2—C6—N3	0.1 (7)	C8—C9—C10—C11	99.8 (7)
C4—N3—C6—N2	0.4 (7)	C8—C9—C10—N5	-82.5 (7)
N4—C8—C9—C10	-52.3 (5)	C10—N5—C12—N6	0.5 (7)
C7—C8—C9—C10	-173.0 (4)	C11—N6—C12—N5	0.1 (7)
Cd1—O1—C1—O2	-18.4 (8)	Cd2—O3—C7—O4	-16.1 (8)
Cd1—O1—C1—C2	157.2 (3)	Cd2—O3—C7—C8	159.6 (4)
N3—C4—C5—N2	0.7 (7)	N4—C8—C7—O4	-13.9 (7)
C3—C4—C5—N2	178.7 (6)	C9—C8—C7—O4	106.4 (6)
C6—N2—C5—C4	-0.5 (7)	N4—C8—C7—O3	169.9 (4)
O2—C1—C2—N1	-11.4 (7)	C9—C8—C7—O3	-69.8 (5)

Annexes

O1—C1—C2—N1	172.5 (5)	N5—C10—C11—N6	0.9 (7)
O2—C1—C2—C3	108.2 (6)	C9—C10—C11—N6	178.9 (6)
O1—C1—C2—C3	-67.8 (6)	C12—N6—C11—C10	-0.6 (7)

Résumé :

Des composés hybrides à base de métaux de transition ont été synthétisés par voie aqueuse, ils sous forme cristalline. Ces derniers sont caractérisés par la diffraction des RX. Et par d'autres méthodes analyse telles que (Infra rouge (IR)-Raman, Ultra violet visible (UV-Vis) et la Microscopie électronique à balayage(MEB).

L'étude computationnelle de la modélisation moléculaire par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), nous a permis de déterminer les propriétés structurales(les structures électroniques optimisées et les paramètres géométriques des complexes)Type equation here., les fréquences vibratoires théoriques et les propriétés électroniques de la structure moléculaire de ces systèmes telles que la dureté (η) et la mollesse chimique (σ), le gap énergétique Gap (ΔE), le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A), et leurs stabilité.

Au cours de ce travail nous avons obtenus deux nouveaux composés hybrides:

1-[Cu ((NH₂)₂ CO)₂Cl₂] Bis (chloro-urée-*kO*)cuivre (II).

2-[Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆] di- μ -chloro-bis (dichloro-L- histidinium- *kO*)cadmium (II).

- ❖ La structure moléculaire des monocristaux obtenus pour ces deux composés hybrides a été également déterminée par la technique de diffraction sur le monocristal. La résolution et l'affinement de ces composés hybrides originaux montrent qu'ils sont très riches en interactions intermoléculaires. L'analyse des liaisons hydrogènes des deux nouveaux composés hybrides a été établie pour expliquer la cohésion cristalline et la spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence la possibilité de l'existence l'interaction entre la phase organique et la phase inorganique.
- ❖ Des calculs théoriques utilisant la méthode de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sont effectués pour déterminer la structure électronique optimisée pour les deux composés hybrides montrent que, les paramètres théoriques obtenus sont similaires aux données expérimentales.

Le complexe [Cu ((NH₂)₂ CO)₂Cl₂] est plus stable, ce qui accord avec le principe de la dureté maximale, qui établit que la dureté est maximale pour le complexe le plus stable.

Le complexe-[Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆] est moins stable ce qui accord avec le principe de la dureté minimale, qui établit que la dureté est minimale pour le complexe le moins stable.

Mots clé : Matériaux hybride, monocristal, rayon X, DFT, Métaux de transition.

Abstract:

Hybrid compounds based on transition metals have been synthesized by the aqueous method, they are of crystalline form. They are characterized by x-ray diffraction and other different methods such as Infra-red (IR), Raman, Ultra-Violet analysis (UV-Vis) and scanning electron microscopy (SEM).

The computational study of molecular modelling by the Functional Density Theory (FDT), allowed us to determine the structural properties (the optimized electronic structures, the geometric parameters of the complexes), the theoretical vibrational frequencies and the electronic properties of the molecular structure of these systems such as: hardness (η), chemical softness (σ), the energy gap (ΔE), ionization potential (I) and electronic affinity (A), and their stability.

During this work we obtained two new hybrid compounds:

1-[Cu ((NH₂)₂CO)₂Cl₂] Bis (chloro-urée- *kO*)cuivre (II).

2-[Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆]di- μ -chloro-bis (dichloro-L- histidinium- *kO*)cadmium (II).

- ❖ The molecular structure of the crystals obtained for these two hybrid compounds were also determined by single crystal X-ray diffraction technique. The resolution and refinement of these original hybrid compounds show that they are very rich in intermolecular interactions. Analysis of the hydrogen bonds of the two new hybrid compounds has been established to explain crystal cohesion and infra-red spectroscopy made it possible to highlight the possibility of existence the interaction between the organic phase and the inorganic phase.
- ❖ Theoretical calculations using the density functional theory (DFT) method are carried out to determine the optimized electronic structure for the two hybrid compounds show that, the theoretical parameters obtained are similar to the experimental data.

The complex [Cu ((NH₂)₂CO)₂Cl₂] is more stable which agrees with the principle of maximum hardness, which establishes that the hardness is maximum for the complex most stable.

The complex [Cd₂(C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆] is less stable which agrees with the principle of minimum hardness, which establishes that hardness is minimum for the complex least stable.

Keywords: Hybrid materials, single crystal, X-ray, DFT, Transition metals

مركبات هجينة ذات قواعد معادن انتقالية تم تحضيرها عن طريق الاماهة, هذه المركبات لها شكل بلوري. تمت دراستها بطريقة الأشعة السينية (RX) و طرق تحليلية مختلفة مثل الأشعة تحت الحمراء (IR), اشعة رمان و الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis),الماسح الالكتروني (MEB). الدراسة الحسابية النمذجية الجزئية لهذه المركبات الهجينة باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) سمحت لنا بتحديد الخصائص البنيوية (البنية الالكترونية المحسنة, الثوابت الهندسية) و الترددات الاهتزازية النظرية و كذلك الخصائص الالكترونية للبنية الجزئية لهذه الانظمة مثل الصلابة (η) و الليونة الكيميائية (σ), طاقة التأين (I), التالف الالكتروني (A) واستقرارها.

خلال هذا العمل ، حصلنا مركبين هجينين جديدين :

-[Cu ((NH₂)₂ CO)₂Cl₂]Bis (chloro-urée- kO)cuivre (II).

2-[Cd₂ (C₆N₃O₂H₉)₂Cl₆]di-μ-chloro-bis (dichloro-L- histidinium- kO)cadmium (II).

تم تحديد التركيب الجزيئي لهذين المركبين الهجينين باستخدام تقنية حيود الأشعة البلورية الأحادية. يُظهر دقة وصقل هذه المركبات الهجينة الجديدة أنها غنية جدا بالروابط بين الجزيئات , تم إنشاء تحليل الروابط الهيدروجينية للمركبين الهجينين الجديدين لشرح التماسك البلوري ، و يمكن التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من إبراز إمكانية وجود التفاعل بين الطور العضوي وغير العضوية.

تم أيضًا إجراء الحسابات النظرية باستخدام طريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لتحديد البنية الإلكترونية المثلى للمركبين الهجينين والتي توضح أن المعلمات النظرية التي تم الحصول عليها مماثلة للبيانات التجريبية. المركب **[Cu((NH₂)₂CO)₂Cl₂]** أكثر استقرارا والذي يتوافق مع مبدأ الصلابة القصوى، والذي يثبت أن الصلابة هي الحد الأقصى الأكثر استقرارًا.

المركب **[Cd₂(C₆H₉N₃O₂)₂Cl₆]** أقل استقرارا والذي يتوافق مع مبدأ الحد الأدنى من الصلابة، والذي يثبت أن الصلابة هي الحد الأدنى للمركب الأقل استقرارًا.

الكلمات المفتاحية : المعادن الانتقالية, حيود الأشعة السينية, المواد الهجينة, نظرية الكثافة الوظيفية, بلورة .