

Zeineb Basdouri

Préparation, caractérisation
structurale et physico-chimique de
nouveaux composés de
coordination des métaux zinc et
cuivre

Director/es

Lawrence Rocco Falvello
Mohsen Graia

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

PRÉPARATION, CARACTÉRISATION
STRUCTURALE ET PHYSICO-CHIMIQUE DE
NOUVEAUX COMPOSÉS DE COORDINATION DES
MÉTAUX ZINC ET CUIVRE

Autor

Zeineb Basdouri

Director/es

Lawrence Rocco Falvello
Mohsen Graia

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2020

D. MohsenGraia, Profesor de Química en la Universidad de Sfax, Sfax, Túnez y D. Lawrence Rocco Falvello, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza

CERTIFICAN:

Que la Memoria de Tesis Doctoral titulada "*Préparation, caractérisation structurale et physico-chimique de nouveaux composés de coordination des métaux zinc et cuivre,*" presentada por Mlle. ZeinebBasdouri, ha sido realizado bajo su dirección, de acuerdo con el proyecto de tesis aprobado en su día, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza, el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA) de la Universidad de Zaragoza y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Túnez El-Manar, Túnez de acuerdo con el Convenio de Cotutela Internacional de Tesis firmado por los rectores de las dos universidades

y autorizan asimismo su presentación.

Firmado el día 10 de Mayo de 2019, para que conste a los efectos oportunos.

Prof.MohsenGRAIA
Director, Túnez

Prof. Lawrence R. Falvello
Director, Zaragoza



Université de Tunis El-Manar
Université de Saragosse
Faculté des Sciences de Tunis
Faculté des Sciences de Saragosse
Laboratoire de Matériaux, Cristallographie et Thermodynamique Appliquée
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par

Zeineb BASDOURI

En vue d'obtenir le titre de

Docteur en Chimie

Préparation, caractérisation structurale et physico-chimique de nouveaux composés de coordination des métaux zinc et cuivre.

Soutenue le/2019 devant le jury composé de :

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

M. Mohsen GRAIA

Professeur à la FSS

Directeur de Thèse Tunisien

M. Larry R. FALVELLO

Professeur à UZ

Directeur de Thèse Etranger

Année Universitaire : 2018/2019

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I. Chimie de coordination.....	7
1. Introduction.....	7
2. Définition d'un complexe de coordination.....	7
3. Géométrie des composés de coordination.....	8
4. Nomenclature des complexes de coordination.....	8
5. Les théories décrivant les liaisons dans les composés de coordination.....	8
a. La théorie des liaisons de valence (1930).....	8
b. La théorie de champ cristallin puis la théorie de champ de ligands (1950-1960).....	9
c. La théorie des orbitales moléculaires.....	11
II. Les interactions intermoléculaires.....	12
1. Liaisons hydrogène.....	12
2. Les interactions de Van der Waals.....	13
III. Aperçu sur le polymorphisme et l'isomérie supramoléculaire.....	13
IV. Principales caractéristiques des métaux Zinc et Cuivre intervenant dans les composés étudiés.....	14
1. Aperçu sur les complexes de zinc.....	14
2. Aperçu sur les complexes de cuivre.....	20
V. Principales caractéristiques des ligands intervenant dans les composés étudiées.....	23
1. L'hexaméthylènetétramine.....	23
2. L'acide orotique.....	24
Conclusion.....	27
Chapitre II : Techniques Expérimentales	
I. Introduction.....	36
II. Diffraction des rayons X sur monocristal.....	36
1. Choix du cristal.....	37
a. Le microscope bonoculaire.....	37
b. Le microscope polarisant.....	38

2.	Fixation du cristal.....	39
3.	Enregistrement de données.....	39
4.	Géométrie du diffractomètre à 4-cercles.....	40
5.	Recherche rapide de réflexions de base.....	42
6.	Indexation de réflexions.....	42
7.	Affinement de paramètres de maille.....	44
8.	Collecte de données.....	44
9.	Correction d'absorption.....	45
10.	Résolution et affinement de la structure.....	45
III.	Les surfaces de Hirshfeld.....	47
1.	Définition.....	47
2.	Propriétés des surfaces d_e et d_i	47
3.	Propriétés des surfaces d_{norm}	48
4.	Les empreintes 2D des surfaces de Hirshfeld.....	49
IV.	Diffraction des rayons X sur poudre.....	50
1.	Principe et fonctionnement.....	50
2.	Affinement du diffractogramme de poudre : méthode de Rietveld.....	53
V.	Spectroscopie Infrarouge.....	54
1.	Principe.....	54
2.	Enregistrement de spectre.....	56
VI.	L'analyse thermique.....	57
1.	Généralité.....	57
2.	Analyse thermogravimétrique.....	57
3.	Appareillage de l'analyse thermogravimétrique ATG.....	58
	Conclusion.....	59

Chapitre III : Etude des composés hybrides à base de Zinc et de l'Hexaméthylènetétramine

	Introduction.....	63
I.	Méthodes de synthèse et préparation des cristaux des composés étudiés.....	64
1.	Méthode de synthèse.....	64
2.	Produits de départ.....	64
3.	Préparation des monocristaux des composés étudiés.....	65

II.	Etude Structurale et analyse de surface de Hirshfeld du complexe [hmtaH] ZnCl ₃	66
1.	Etude structurale de composé [hmtaH]ZnCl ₃	66
a.	Détermination de la structure.....	66
b.	Description de la structure.....	68
2.	Analyse de surface de Hirshfeld.....	71
III.	Etude Structurale et analyse de surface de Hirshfeld du complexe (hmtaCH ₂ OH)ZnCl ₃	72
1.	Etude structurale.....	72
a.	Détermination de la structure.....	72
b.	Description de la structure de composé (hmtaCH ₂ OH)ZnCl ₃	74
2.	Analyse de surface de Hirshfeld.....	78
IV.	Etude structurale et caractérisation physico-chimique du composé hémihydraté [Zn(H ₂ O) ₆][{(CH ₂) ₆ N ₄ } ZnCl ₃] ₂ ·0.5H ₂ O.....	80
1.	Etude structurale du composé [Zn(H ₂ O) ₆][{(CH ₂) ₆ N ₄ } ZnCl ₃] ₂ ·0.5H ₂ O.....	80
a.	Détermination de la structure.....	80
b.	Description de la structure.....	81
2.	Contrôle de la pureté par diffraction des rayons X sur poudre.....	86
3.	Interprétation de spectre IR observé et calculé du composé [Zn(H ₂ O) ₆][{(CH ₂) ₆ N ₄ }ZnCl ₃] ₂ ·0.5H ₂ O.....	87
a.	Présentation de la méthode de calcul.....	87
b.	Enregistrement de spectre.....	88
c.	Etude de profil observé et calculé du spectre IR du composé [Zn(H ₂ O) ₆][{(CH ₂) ₆ N ₄ }ZnCl ₃] ₂ ·0.5H ₂ O.....	88
4.	Analyse thermique par ATG-DTG du composé [Zn(H ₂ O) ₆][{(CH ₂) ₆ N ₄ } ZnCl ₃] ₂ ·0.5H ₂ O.....	90
V.	Etude comparative et Analyse de surface de Hirshfeld des deux composé hémihydraté [Zn(H ₂ O) ₆][{(CH ₂) ₆ N ₄ } ZnCl ₃] ₂ ·0.5H ₂ O et hexahydraté [Zn(H ₂ O) ₆][{(CH ₂) ₆ N ₄ } ZnCl ₃] ₂ · 6H ₂ O.....	91
1.	Etude comparative entre les structures de deux composés [Zn(H ₂ O) ₆][{(CH ₂) ₆ N ₄ } ZnCl ₃] ₂ ·0.5H ₂ O et hexahydraté [Zn(H ₂ O) ₆][{(CH ₂) ₆ N ₄ } ZnCl ₃] ₂ · 6H ₂ O.....	91

2. Analyse de Surface de Hirshfeld du composé $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$	93
a. Surface de Hirshfeld de cation $[Zn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ dans le composé de $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$	94
b. Surface de Hirshfeld du complexe anionique $[Zn^{II}Cl_3(hmt)]^-$ dans le composé $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$	95
3. Comparaison entre les surfaces de Hirshfeld des deux composé hémihydraté $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$ et hexahydraté $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 6H_2O$	97
Conclusion.....	99

Chapitre IV : Etude des complexes orotates de cuivre

Introduction.....	104
I. Etude de deux phases polymorphes du composé $(^nBu_4N)_2 [Cu(orotate)_2] \cdot 2H_2O$	104
1. Préparation chimique des monocristaux des deux phases polymorphes du composé $(^nBu_4N)_2 [Cu(orotate)_2] \cdot 2H_2O$	105
2. Etude structurale.....	106
2.1. Détermination des structures de deux formes polymorphes.....	106
a. Polymorphe 1 du composé $(^nBu_4N)_2 [Cu(orotate)_2] \cdot 2H_2O$	106
i. Caractéristiques cristallographiques.....	106
ii. Résolution et affinement des structures.....	107
b. Polymorphe 2 du composé $(^nBu_4N)_2 [Cu(orotate)_2] \cdot 2H_2O$	109
i. Caractéristiques cristallographiques.....	109
ii. Résolution et affinement de la structure.....	110
2.2. Description des structures de deux formes polymorphes 1 et 2.....	111
3. Etude des surfaces de Hirshfeld de deux phases polymorphes 1 et 2 du composé $(^nBu_4N)_2 [Cu(orotate)_2] \cdot 2H_2O$	120
4. Etude morphologique des deux polymorphes 1 et 2.....	122
5. Contrôle de la pureté par diffraction des rayons X sur poudre de deux polymorphes 1 et 2.....	124
6. Etude des propriétés vibrationnelles de deux phases polymorphes du composé $(^nBu_4N)_2 [Cu(orotate)_2] \cdot 2H_2O$	125

7. Etude des propriétés thermiques de deux phases polymorphes du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	129
II. Etude des deux orotates de cuivre $2(\text{Cs})[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $2(\text{Cs})[\text{Cu}(\text{HOr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	133
1. Préparation chimique des monocristaux de deux composés $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	133
2. Etude du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	134
2.1. Etude structurale.....	134
a. Détermination de la structure.....	134
i. Caractéristiques cristallographiques.....	134
ii. Résolution et affinement de la structure.....	135
b. Description de la structure.....	136
2.2. Etude morphologique du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	143
3. Etude de composé $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	144
3.1. Etude structurale.....	144
a. Détermination de la structure.....	144
i. Caractéristiques cristallographiques.....	144
ii. Résolution et affinement de la structure.....	146
b. Description de la structure.....	146
3.2. Etude des propriétés vibrationnelles du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	149
3.3. Etude des propriétés thermiques du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	151
Conclusion.....	152
Conclusion générale	156

Introduction générale

➤ **Mise en contexte**

Depuis plusieurs années, la chimie de matériaux synthétisés a connu un essor spectaculaire en se basant sur les outils de la chimie organométallique ou de coordination. Ces matériaux peuvent apparaître de nouvelles propriétés. Pour cette raison, il faut s'intéresser non seulement aux molécules qui le constituent mais aussi à leur organisation et aux relations intermoléculaires qu'elles entretiennent. En vue de réaliser des édifices cristallins aux propriétés intéressantes telles que, chimiques, physiques ou biologiques, on attire également l'attention à une approche très prometteuse envisagée ces dernières années qui consiste à utiliser la chimie supramoléculaire. Ce champs implique de liaisons labiles, non covalentes afin d'assurer l'assemblage des molécules (forces électrostatiques, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals...). Ce domaine a été développé dans les années 1970 par Jean Marie Lehn, Charles John Pedersen et Donal James Cran, qui ont reçu le prix Nobel en Chimie en 1987 pour leurs travaux^{1,2}.

En effet, les matériaux hybrides ont attiré plus d'attention, vue leurs propriétés qui combinent à l'échelle moléculaire les propriétés d'un sous réseau organique à celles d'un sous réseau inorganique. Dans le cas où les interactions entre les parties inorganiques et organiques sont nettement plus faibles que les liaisons covalentes ou ioniques, on les appelle parfois classe hybrides I. Certains de ces composés sont intéressants en raison de la possibilité de posséder de nouvelles propriétés et un caractère multifonctionnel. La synthèse de tels composés ouvre un large champ d'applications potentielles telles que la catalyse, l'optique, l'électronique, la médecine, la conductivité et la biologie...³⁻⁹

C'est dans ce contexte bien précis que notre travail c'est centré et principalement sur la synthèse de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques ainsi que l'étude de leurs structures cristallines qui sont auto-assemblées par des liaisons de coordination d'une part et de type hydrogène et Van der Waals d'autre part pour former des édifices cristallins. Le choix des ligands et des métaux pour la construction des nouveaux matériaux de coordination a une importance cruciale dans la conception des nouvelles architectures supramoléculaires à base de métal.

➤ **Structure de la thèse**

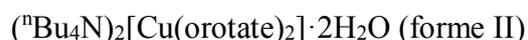
Pour ce faire, nous avons effectué des travaux de recherche entre le laboratoire de matériaux, cristallographie et thermodynamique appliquée (LMCTA) à la faculté des sciences de Tunis en Tunisie et l'Institut des sciences de matériaux d'Aragon (ICMA) à la faculté des sciences de Saragosse en Espagne. L'objectif des présentes recherches est l'étude de nouveaux matériaux hybrides organique-inorganiques des métaux zinc et cuivre.

La démarche que nous avons suivie a menée à la conception de sept nouvelles phases représentées comme suit:

Zn + Hexaméthylènetétramine (C₆H₁₂N₄)



Cu + Acide Orotique (C₅H₄N₂O₄)



Donc, notre travail sera structuré en quatre chapitres, illustrant les différentes stratégies adoptées pour atteindre nos objectifs.

Dans un premier chapitre introductif, nous présentons des informations bibliographiques introduisant les notions de base de la chimie de coordination, un aperçu sur le phénomène de polymorphisme et l'isométrie supramoléculaire ainsi que quelques caractéristiques des métaux et des ligands organiques utilisés dans ce travail suivis des exemples des travaux publiés dans la littérature.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées ainsi que les principes et les étapes de mesure, pour l'étude des propriétés structurale, spectroscopique et thermiques de nos matériaux synthétisés.

Le chapitre III de ce manuscrit traite la stratégie de préparation et l'étude des trois matériaux hybrides à base de zinc et de l'hexaméthylènetétramine. Dans la première partie, on s'intéressera à l'étude structurale et l'analyse des surfaces de Hirshfeld des deux nouveaux complexes des formules $[\text{hmtaH}]\text{ZnCl}_3$ et $(\text{hmtaCH}_2\text{OH})\text{ZnCl}_3$. La deuxième partie sera consacré à l'étude structurale, l'étude vibrationnelle par spectroscopie d'absorption infrarouge et l'étude de comportement thermique du composé hybride hémihydraté de formule $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{hmtaZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ dont la diffraction des rayons X sur poudre annonce bien son

originalité, l'analyse de surface de Hirshfeld ainsi que l'étude comparative détaillée avec l'hexahydrate étudié auparavant seront effectués.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des complexes orotates de cuivre, dans la première partie, on observera un phénomène de polymorphisme dans le composé de formule $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont le contre ion est le tétrabutylammonium. On s'intéressera donc à l'étude structurale, l'étude comparative, l'étude morphologique, l'étude vibrationnelle détaillée ainsi que les analyses thermiques de ces deux polymorphes (forme I et forme II). Dans la deuxième partie, on étudiera deux autres orotates de cuivre dont le contre ion est le Cs^+ de formules $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En conclusion nous résumons les principaux résultats obtenus et nous traçons les perspectives pour la poursuite de ce travail.

1. Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices(Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed. English* **27**, 89–112 (1988).
2. Lehn, J.-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **29**, 1304–1319 (1990).
3. EL Hamdani, H., EL Amane, M. & Duhayon, C. Synthesis, structure, spectral characterization and thermal analysis of the tetraaquabis (isothiocyanato-κN) cobalt (II)-bis(caffeine)-tetrahydrate complex. *J. Mol. Struct.* **1157**, 1–7 (2018).
4. Mesbeh, R., Hamdi, B. & Zouari, R. Elaboration, structural, spectroscopy, DSC investigations and Hirshfeld surface analysis of a one-dimensional self-assembled organic-inorganic hybrid compound. *J. Mol. Struct.* **1128**, 205–214 (2017).
5. Ben Nasr, M., Aubert, E., Espinosa, E., Lefebvre, F. & Ben Nasr, C. Synthesis and physico-chemical studies of a novel organo-metallic compound $\text{CdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FNH}_2)_2$. *J. Mol. Struct.* **1082**, 162–169 (2015).
6. Mesbeh, R., Ahmed, A. Ben, Hamdi, B. & Zouari, R. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and vibrational and DFT investigation of $[\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_3)_2]_3\text{CuBr}_4 \cdot 3\text{Br}$. *Ionics (Kiel)*. **22**, 2075–2086 (2016).
7. Mesbeh, R., Hamdi, B. & Zouari, R. Elaboration, Structural, Vibrational, DSC Investigations and Hirshfeld Surface Analysis of New Organic–Inorganic Hybrid Compound: $[\text{H}_2\text{mela}]\text{Cu}_2\text{Br}_6$. *J. Clust. Sci.* **27**, 1751–1762 (2016).
8. Mesbeh, R., Hamdi, B. & Zouari, R. $(\text{H}_2\text{pdcCuBr}_2)_2 \cdot 2(\text{MH}^+) \cdot 2\text{Br}^-$ (M = Melamine, H_2pdc = Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid): Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis, Vibrational and Thermal Studies. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **26**, 744–755 (2016).
9. Pardo, R., Zayat, M. & Levy, D. Photochromic organic–inorganic hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 672 (2011).

Chapitre I

Etude

Bibliographique

I. Chimie de coordination

1. Introduction

La chimie de coordination est un champ très vaste qui met en relation la chimie organique et inorganique, la richesse de la chimie de coordination se trouve dans l'association d'ions métalliques avec des ligands organiques via la formation d'une liaison de coordination. Il a été fondée en 1893 par le chimiste Alfred Werner qui a défini un polyèdre de coordination comme étant un polyèdre dont les sommets sont constitués par des atomes directement liés à un ion métallique¹. Ces complexes de coordination ont connu un développement très intéressant ces dernières années dans plusieurs domaines non seulement dans la chimie structurale mais aussi dans plusieurs autres domaines telles que : la médecine², la chimie analytique³, le catalyse⁴, la biologie⁵...

2. Définition d'un complexe de coordination

On peut définir un complexe de coordination comme étant une entité composée d'un ou plusieurs ions métalliques constituant un cœur autour de laquelle s'entourent un certain nombre de ligands, éventuellement en nombre supérieur à celui résultant de la valence ou du degré d'oxydation habituel de l'atome central. Ce complexe peut être électriquement neutre ou bien chargé. Dans ce dernier cas, des contre ions de signe opposé sont utilisés lors de synthèse de matériaux pour assurer l'électroneutralité du milieu, qui sont par défaut situés hors de la sphère de coordination constituée par l'ensemble des ligands. La liaison formée entre l'atome central et le ligand est une liaison covalente de coordination appelée aussi liaison dative. La nature de cette liaison peut être ion-dipôle ou ion-ion. Un ligand est l'entité chimique lié directement à l'atome central via une liaison de coordination. Ce ligand peut être un ion, un atome (tels que dans le cas des halogénures) ou une molécule. Dans ce dernier, on peut avoir des molécules simples neutres comme l'eau et l'ammoniac ou des molécules complexes neutres ou chargés (organiques, inorganique ou hybrides). Tous ces types de ligand sont généralement des donneurs d'électrons. On appelle denticité la manière dont les ligands peuvent se coordonner, en effet, il peut être fixé en un seul point à l'ion métallique, dans ce cas on l'appelle coordinat unidenté. Les autres qui possèdent plus qu'un atome donneur qui sont susceptibles de former plus qu'une liaison de coordination sont appelés en général multidentés (bidenté, tridenté, tétradenté...). L'arrangement géométrique des ligands autour de l'ion central peut donner des propriétés chimiques intéressantes à ces complexes. Les complexes des métaux de

transition ont des propriétés optiques et magnétiques (dia ou paramagnétique) grâce à leurs sous niveaux nd incomplet.

3. Géométrie des composés de coordination

Les complexes de coordination sont caractérisés par leurs géométries qui dépendent généralement de leurs indices de coordination. Pour des raisons d'encombrement stérique, il est vraiment rare de trouver des complexes avec plus de 6 ligands.

4. Nomenclature des complexes de coordination

Vue l'existence des isomères, la nomenclature joue un rôle important dans la chimie de coordination. Elle nous fournit des informations concernant la nature et le nombre d'oxydation de l'atome ou de l'ion centrale ainsi que le nombre des ligands et s'il s'agit d'un complexe neutre ou chargé (anion ou cation). Donc en 1970, l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a élaboré les règles suivantes :

1. Pour offrir une nomenclature au complexe entier, le nom de l'anion précède celui du cation.
2. Dans l'ion complexe, le nom du ligand (ou des ligands) est cité en premier et celui de l'atome métallique central en dernier.
3. Quand le ligand est chargé négativement, il se termine généralement par 'o', et s'il existe plus d'un ligand dans le complexe, les ligands sont nommés par ordre alphabétique quel que soit leur nombre.
4. On utilise en général le préfixe grec (mono, di, tri, tétra, penta, hexa, etc.) pour indiquer le nombre de chacun des ligands,
5. Le nombre d'oxydation de l'atome métallique central est indiqué par un chiffre Romain ou un zéro entre parenthèses.
6. les complexes anioniques sont caractérisés par la terminaison 'ate'.

5. Les théories décrivant les liaisons dans les composés de coordination

La nature de liaison entre l'ion métallique et le ligand a fait l'objet de ces théories énumérées ci-dessous :

- a) La théorie de liaison de valence (1930)

La formation d'un complexe dans cette théorie est basée sur la notion que le ligand portant un doublet libre (paire d'électrons) agit comme étant un donneur d'électrons envers un ion métallique ou un métal qui possède des orbitales vides pour former une liaison covalente de

coordination. Cette théorie nous permet d'avoir une idée sur la géométrie et les propriétés magnétiques des complexes, il utilise l'hybridation des orbitales nd, (n+1)s, (n+1)p et (n+1)d.

b) La théorie de champ cristallin puis la théorie de champ de ligands (1950-1960)

Ce modèle réside sur une interaction électrostatique entre l'ion central et le ligand, c'est une liaison purement ionique ou l'atome central possède une charge positive et le ligand possède une charge négative grâce à son doublet libre. En effet, la théorie du champ cristallin n'explique pas bien le mode de liaison métal-ligand, elle nous offre des informations sur les propriétés magnétique, le spin, l'enthalpie d'hydratation ainsi que les couleurs des complexes de coordination. En revanche, la théorie de champ de ligand est plus complexe, elle peut décrire mieux les différences d'interactions métal-ligand, c'est une combinaison entre la théorie de champ cristallin et la théorie des orbitales moléculaires. On sait tous que les cinq orbitales 3d d'un atome isolé sont de même énergie, on dit qu'ils sont dégénérés. Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, ils sont alors déstabilisés.

✓ Champ cristallin octaédrique :

Lorsqu'on place le cation central dans un centre d'un environnement octaédrique, il se produit une levée de dégénérescence. Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont appelées t_{2g} , elles sont stabilisées par contre, les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont appelées e_g , elles sont déstabilisées.

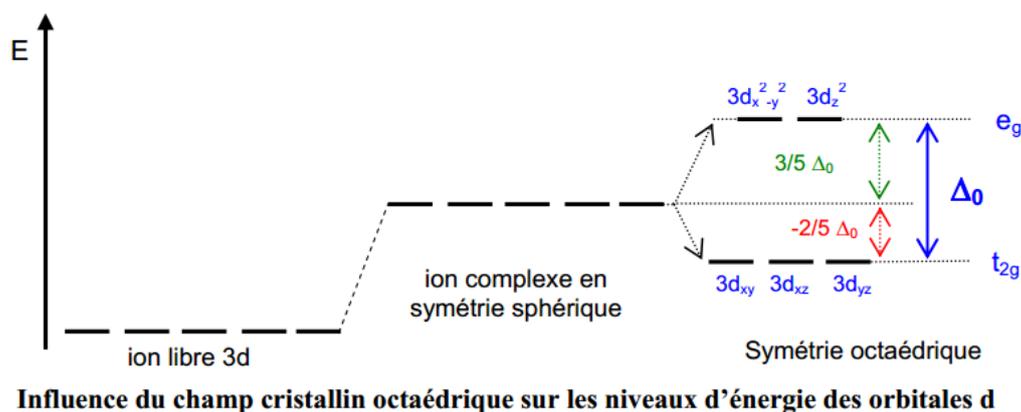


Fig. I-1. Champ cristallin octaédrique

✓ Champ cristallin tétraédrique :

Au contraire du champ cristallin octaédrique, dans la coordination tétraédrique, les orbitales déstabilisées sont d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , elles sont appelées t_2 par contre les orbitales stabilisées sont d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, elles sont appelées e . le dédoublement Δ_t est essentiellement plus faible que celui Δ_0 du champ octaédrique ($\Delta_t=4/9 \Delta_0$).

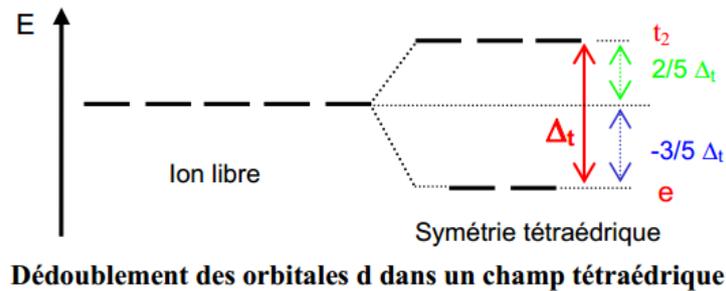


Fig. I-2. Champ cristallin tétraédrique

✓ Champ cristallin plan carré :

La géométrie plan carrée est obtenue à partir d'un passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan carré due d'une déformation de l'octaèdre sous l'effet Jahn-Teller. Dans ce cas, les orbitales suivant x et y sont déstabilisées tandis que les orbitales dirigées suivant z sont stabilisées. Il montre une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d comportant quatre niveaux d'énergie.

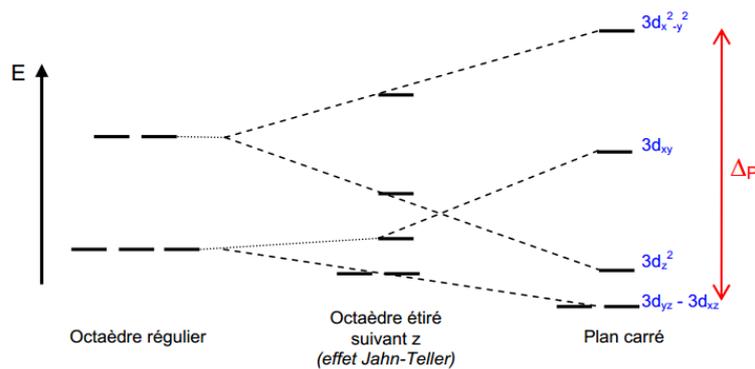


Fig. I-3. Champ cristallin plan carré

c) La théorie des orbitales moléculaires

Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (O.M) est formé à partir d'un recouvrement des orbitales atomiques (O.A) des ligands et du métal de transition. Pour un complexe octaédrique des métaux de la 1 ère série de transition, on trouve 9 orbitales de valence pour l'ion métallique qui sont soit (3d, 4s, 4p) ou (4s, 4p, 4d).

- ❖ Les six orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 , s, p_x , p_y , p_z sont orientés suivant les axes Ox, Oy et Oz c'est à dire dans les directions des liaisons Métal-Ligand et par conséquent conduiront à des liaisons de type σ .
- ❖ Les trois orbitales atomiques d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} sont au contraire orientées pour l'établissement de liaisons π ou bien ne forment pas de liaisons.

Chacun des six ligands doit avoir une orbitale de type σ . Les six orbitales atomiques individuelles sont alors combinées linéairement pour obtenir six orbitales atomiques hybrides. On forme alors les six liaisons σ de type M_L par recouvrement des six O.A hybrides avec les six O.A de métal. On obtient ainsi les orbitales moléculaires liantes et antiliantes.

Si le ligand possède des orbitales π , on les combine linéairement pour obtenir des orbitales hybrides pouvant se recouvrir avec les O.A π de M. De même, on obtient des O.M liantes et antiliantes de type π .

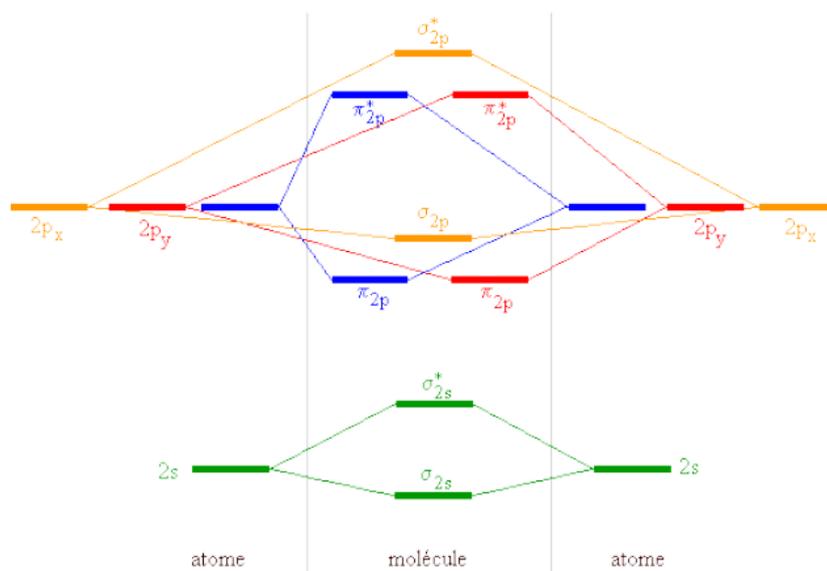


Fig. I-4. Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (O.M.)

II. Les interactions intermoléculaires :

Les interactions intermoléculaires sont des liaisons faibles et de différentes natures. Elles permettent la cohésion et la stabilité des composés synthétisés tel que (liaison hydrogène, interaction π - π , Van der Waals...).

1. Liaisons hydrogènes :

Le concept de cette interaction a été déclenché par le livre de Pauling "Nature of the Chemical Bond" en (1939). C'est une interaction stabilisante d'une grande importance en chimie et biochimie qui est présente dans de nombreux systèmes moléculaires, des petits clusters d'eau à la molécule d'ADN. La liaison hydrogène est une interaction attractive de faible intensité qui peut s'établir entre un donneur de proton D qui doit être un hétéroatome électronégatif comme N, O et F et un accepteur de proton A qui présente un excès d'électrons comparant à l'atome D. Les donneurs typiques sont $-FH$, $-NH$, $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, et moins fréquemment, les groupes $-SH$ et $-CH$. Les liaisons hydrogène qui impliquent C-H sont parmi les plus faibles. Les accepteurs sont généralement des systèmes $-N$, $-C=O$, $-CF$, $-NH$, $-O$ et les électrons π d'hydrocarbures insaturés ou aromatiques

Cette liaison est définie par trois variables qui sont :

- la distance entre le donneur et l'atome d'hydrogène : D-H
- la liaison hydrogène-accepteur : H...A
- l'angle entre le donneur, l'hydrogène et l'accepteur : D-H...A

Suivant ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène en trois catégories (liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faible). Plus l'interaction est forte plus l'angle D-H...A est grand et vice versa.

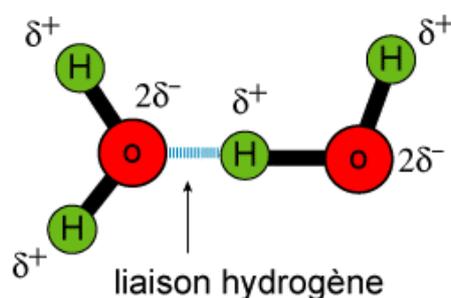


Fig. I-5. Représentation schématique de la liaison hydrogène

2. Les interactions de Van der Waals :

Les interactions de Van der Waals sont des forces électrostatiques entre molécule neutres de plus faible intensité que les liaisons hydrogène se forment entre dipôles permanents et/ou dipôles induits. On ne peut pas comprendre bien ce phénomène que dans le cadre de la chimie quantique.

III. Aperçu sur le polymorphisme et l'isométrie supramoléculaire

L'isométrie est un concept fondamental en chimie qui nous permet de comprendre les relations entre différents isomères, qui sont formés par les mêmes atomes mais arrangés de différentes manières. Zaworotko et Had ont été utilisé le terme isométrie supramoléculaire pour décrire les deux formes de polymères de coordination $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(1,2\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{ethane})_{1.5}]_\infty$ qui diffèrent en raison de la flexibilité conformationnelle du ligand⁷. Cependant, le polymorphisme peut être considéré comme un type d'isométrie supramoléculaire, mais pas nécessairement l'inverse. La présence de ce phénomène dans les cristaux moléculaires a une importance particulière dans le contexte des produits pharmaceutiques qui présentent des propriétés physicochimiques distinguées et attire de plus en plus l'attention d'un point de vue scientifique⁸. De plus, le polymorphisme ainsi que la conformérie moléculaire, chacun d'entre eux a une longue et riche histoire dans le développement de la chimie. Mitscherlich avait découvert le polymorphisme en 1822, lorsqu'il avait montré la différence de propriétés physicochimiques entre les différents cristaux d'arséniate et de phosphates^{9,10}.

Afin de définir les termes conformérie et conformère selon les recommandations de l'UIPAC. La conformérie est "la disposition spatiale des atomes permettant de distinguer les stéréoisomères pouvant être convertis en conversions autour de liaisons formellement simples", tandis qu'un conformère "est l'un d'un ensemble de stéréoisomères, chacun d'eux est caractérisé par une conformation correspondant à une énergie minimale potentielle"¹¹.

La cristallisation des polymorphes se produit à partir de nombreuses méthodes telles que la cristallisation par évaporation, la cristallisation par refroidissement, la fusion, l'addition d'un antisolvant à la solution, la diffusion d'antisolvant, la mise en suspension par séchage ou par pulvérisation et la désolvation thermique de solvates, etc¹². Dans les composés de coordination présentant des métaux de transition, on peut distinguer les différents polymorphes en observant différentes couleurs. Pour cette raison, il est possible de faire coexister des cristaux de plusieurs polymorphes dans les mêmes conditions. Ces polymorphes diffèrent par leurs

propriétés physicochimiques telles que la stabilité, la morphologie, la couleur, la solubilité, la densité, le point de fusion, la vitesse de dissolution, etc.

IV. Principales caractéristiques des métaux Zinc et Cuivre intervenant dans les composés étudiés :

Les métaux du bloc d de tableau périodique ont plusieurs propriétés grâce à leur structure électronique, elle permet à leurs ions de complexer avec des ligands comportant des doublets électroniques libres sous plusieurs degrés d'oxydation stables. Les ligands se relient aux ions métalliques par une liaison particulière dite liaison de coordination qui correspond à l'apport d'une plusieurs paires d'électrons de la couche de valence du ligand, aux orbitales vides du métal. Parmi les géométries des complexes les plus courantes, on trouve la géométrie octaédrique, tétraédrique et plan carré. On va traiter dans les paragraphes suivants les principales caractéristiques physicochimiques des métaux Zinc et cuivre qui interviennent dans la synthèse des composés étudiés.

1. Aperçu sur les complexes de Zinc :

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn, de numéro atomique 30, d'une masse volumique $7,14\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, de couleur gris bleuté, du bloc d (période 4, groupe 12), d'une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$. Son état ordinaire est solide et il possède une structure cristalline hexagonale. Son état d'oxydation le plus connu est +2 (appelé ion zincique), son ion Zn^{2+} est caractérisé par sa dureté en tant qu'un ion accepteur, il possède la couche électronique externe d^{10} complète.

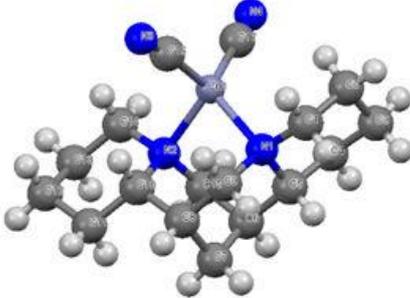
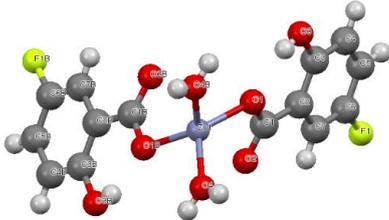
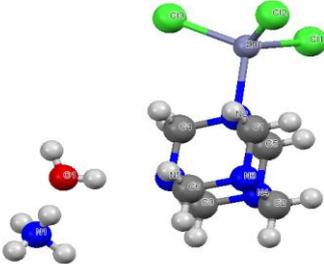
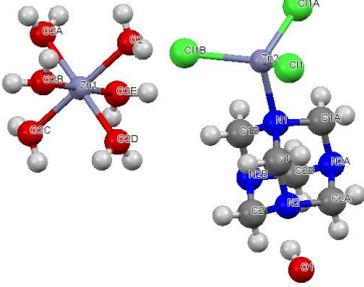
On trouve cet atome dans certaines enzymes qui participent aux échanges d'oxygène et du gaz carbonique par les globules rouges, donc c'est un oligo-élément indispensable à l'homme. Sa principale application est la galvanisation (dépôt d'une mince couche en surface de l'acier afin de le protéger de la corrosion).

D'après la littérature, on cite ci-dessous les coordinences du zinc les plus rencontrées :

➤ **Coordinence quatre (géométrie tétraédrique) :**

L'atome de zinc se trouve le plus souvent dans une géométrie tétraédrique, on cite les composés suivants à titre d'exemples :

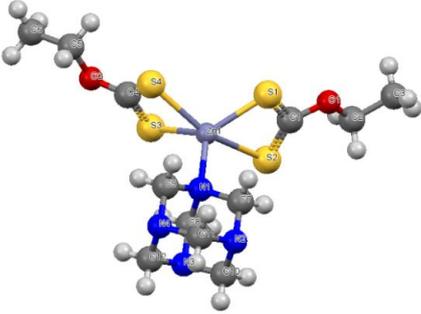
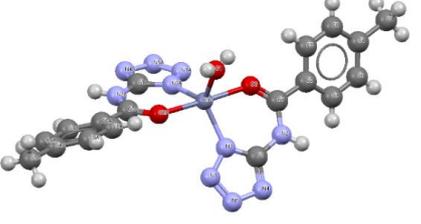
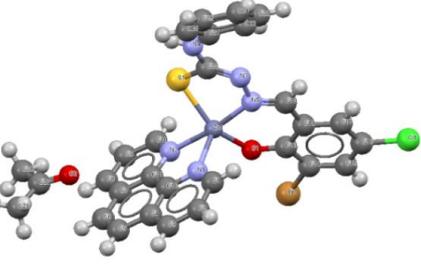
Tableau 1 : caractéristiques cristallographiques de quelques complexes de zinc présentant une géométrie tétraédrique

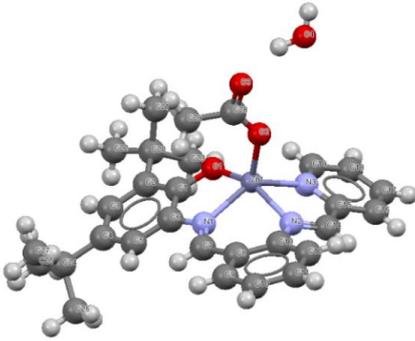
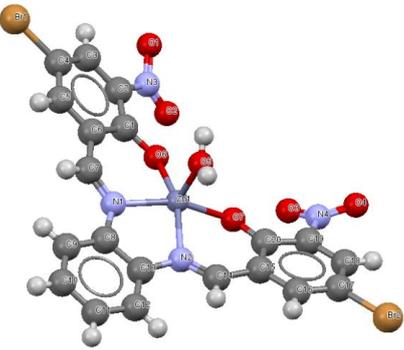
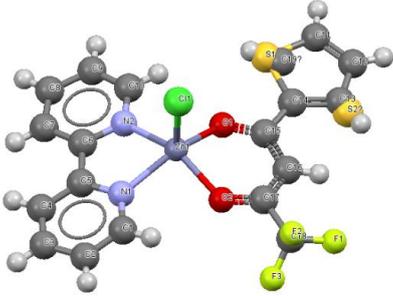
Formules	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å, °)	Représentation	Réf
$C_{18}H_{28}N_4Zn$	Monoclinique $P2_1/c$	$a=8.3393(2)$ $b=13.5691(4)$ $c=15.4474(4)$ $\beta=99.032(2)$		13
$Zn(C_7H_4FO_3)_2(H_2O)_2$	Monoclinique $C2/c$	$a=15.3096(1)$ $b=5.4706(4)$ $c=17.7741(12)$ $\beta=91.674(1)$		14
$(NH_4)[ZnCl_3(C_6H_{12}N_4)] \cdot 1.5H_2O$	Monoclinique $P2_1/c$	$a=8.7692(19)$ $b=9.621(2)$ $c=17.137(4)$ $\beta=94.842(4)$		15
$[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 6H_2O$	Trigonale $P-3$	$a=10.884(1)$ $c=8.784(1)$		16

➤ Coordinnence cinq

Dans certain composés, le zinc présente une coordinnence cinq.

Tableau 2 : caractéristiques cristallographiques de quelques complexes de zinc présentant une coordinnence cinq.

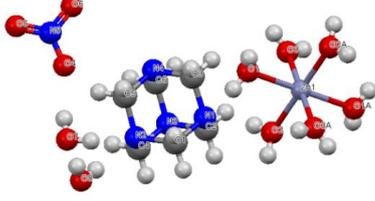
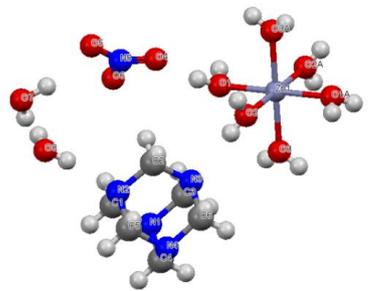
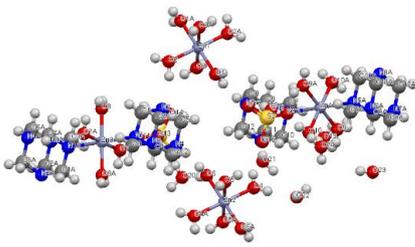
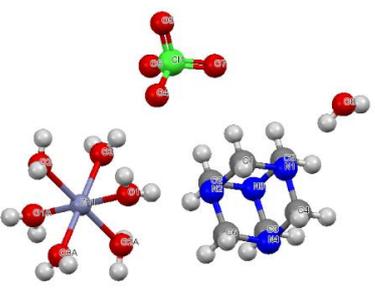
Formules	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å, °)	Représentation	Réf
$C_{12}H_{22}N_4O_2S$ 4Zn	Monoclinique C2/c	a=21.052(5) b=9.0532(18) c=21.590(5) β =107.363(4)		17
$C_{18}H_{18}ZnN_{10}$ O ₃	Monoclinique Cc	a=9.809(2) b=11.830(2) c=17.643(3) β =95.12(3)		18
$C_{29}H_{23}Br$ CIN ₅ O ₂ SZn	Monoclinique P2 ₁ /c	a=10.9189(2) b= 28.1315(7) c= 9.2927(3)		19

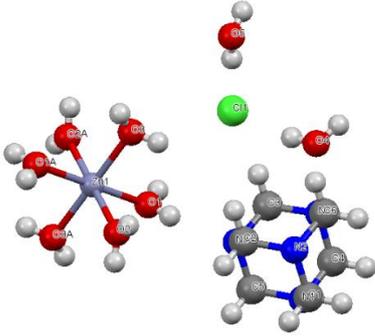
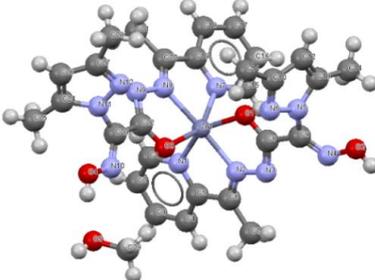
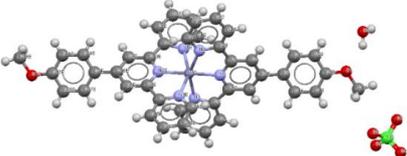
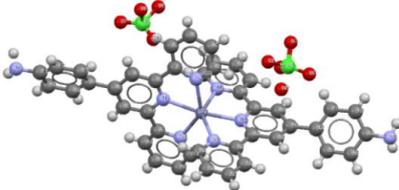
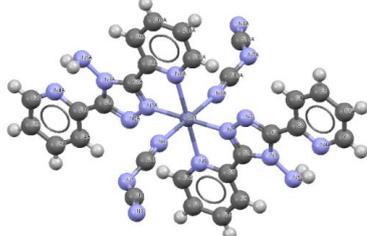
$C_{29}H_{34}N_3O_{3.5}$ $0Zn$	Triclinique P-1	$a=10.1927(13)$ $b=10.2059(12)$ $c=14.7907(19)$ $\alpha= 94.834(10)$ $\beta= 98.779(11)$ $\gamma=114.583(12)$		20
$C_{20}H_{12}$ $Br_2N_4O_7 Zn$	Orthorhombique Pbca	$a = 22.593(7)$ $b = 7.220(2)$ $c = 26.225(8)$		21
$C_{18}H_{12}ClF_3N$ $2O_2SZn$	Monoclinique P2 ₁ /c	$a= 13.1148(18)$ $b= 8.3537(15)$ $c= 17.331(2)$ $\beta=107.677(15)$		22

➤ Coordination six

Dans d'autres cas, le zinc peut se trouver dans une géométrie octaédrique.

Tableau 3 : caractéristiques cristallographiques de quelques complexes de zinc présentant une géométrie octaédrique

Formules	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å, °)	Représentation	Réf
$C_{12}H_{44}N_{10}O_{16}$ Zn	Triclinique P-1	a=9.019(1) b=9.323(1) c=9.687(1) $\alpha=88.03(1)$ $\beta=75.61(1)$ $\gamma=61.63(1)$		23
$C_{12}H_{44}N_{10}O_{16}$ Zn	Triclinique P-1	a= 9.0792(2) b= 9.3656(3) c= 9.6835(2) $\alpha= 88.065(2)$ $\beta= 75.547(2)$ $\gamma= 61.556(3)$		24
$C_{12}H_{56}N_8O_{24}$ S_2Zn_2	Triclinique P-1	a= 9.2554(3) b= 13.3756(5) c= 16.0848(8) $\alpha= 65.505(4)$ $\beta= 89.762(4)$ $\gamma= 89.686(3)$		24
$C_{12}H_{40}Cl_2N_8$ $O_{16}Zn$	Triclinique P-1	a=8.2148(1) b=9.1318(2) c=10.7006(2) $\alpha=93.856(1)$ $\beta=104.497(1)$ $\gamma=113.859(1)$		25

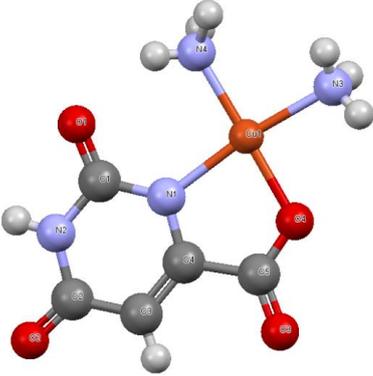
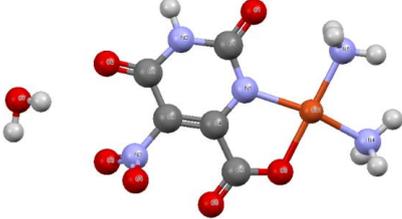
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{C}$ I_2 $\cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4$ H_2O	Triclinique P-1	$a = 9.345 (3)$ $b = 9.4176 (15)$ $c = 9.4535 (15)$ $\alpha = 119.5210(1)$ $\beta = 94.218 (2)$ $\gamma = 100.969 (2)$		26
$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_{12}\text{O}_8$ Zn	Triclinique P-1	$a = 10.8509(3)$ $b = 11.3171(3)$ $c = 14.8271(4)$ $\alpha = 77.9980(10)$ $\beta = 76.2320(10)$ $\gamma = 82.2400(10)$		27
$\text{ZnC}_{44}\text{H}_{38}\text{Cl}_2$ N_6O_{12}	Tetragonale I4(1)/a	$a = 24.899(2)$ $b = 24.899(2)$ $c = 13.805(2)$		28
$\text{ZnC}_{42}\text{H}_{30}\text{Cl}_2$ N_8O_8	Orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	$a = 8.9150(7)$ $b = 13.7149(10)$ $c = 33.045(2)$		28
$[\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6)_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2]$	Triclinique P-1	$a = 8.4211(11)$ $b = 9.5379 (12)$ $c = 9.7491 (12)$		29

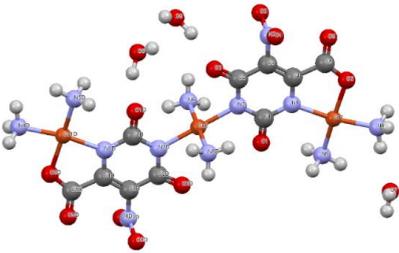
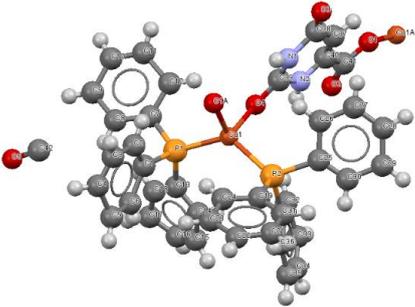
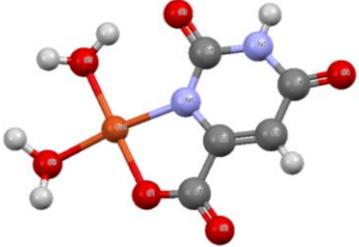
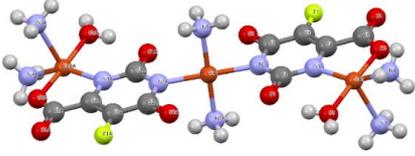
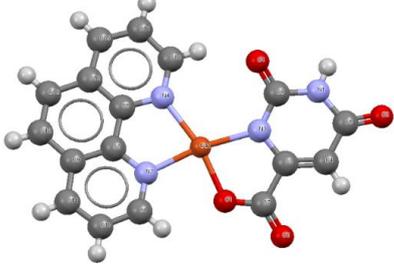
2. Aperçu sur les complexes de cuivre :

Le cuivre est un élément chimique de numéro atomique $Z=29$, il fait partie de la première série des métaux de transition (groupe 11). Cet atome présente quatre états d'oxydation : Cu (0), Cu (I), Cu (II), Cu (III) (qui est très rare), dont les degrés (I) et (II) sont les états de cuivre les plus fréquents qu'on peut retrouver dans les polymères. La géométrie autour de cuivre est généralement liée à son degré d'oxydation (I et II) d'après des études physicochimiques faites sur ce dernier. Dans les tableaux suivants (tableau 4, 5 et 6), on cite quelques exemples des complexes de cuivre à ligand orotate.

➤ Coordination 4

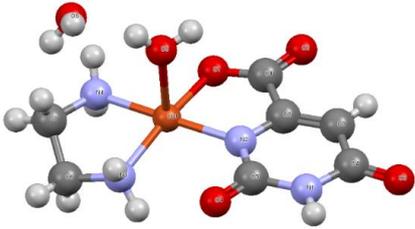
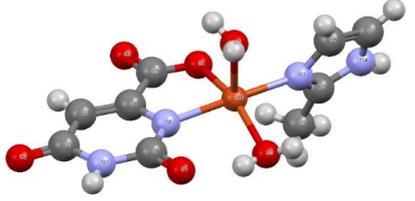
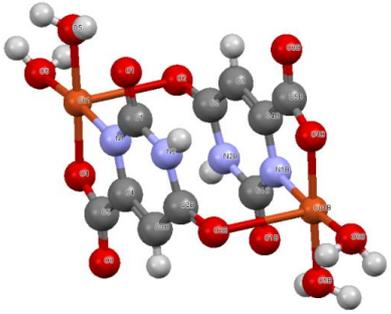
Tableau 4 : caractéristiques cristallographiques de quelques complexes de cuivre présentant une coordination 4

Formules	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å,°)	Représentation	Réf
$C_5H_8CuN_4O_4$	Monoclinique $P2_1/n$	$a=7.217(5)$ $b=7.617(5)$ $c=15.148(11)$ $\beta=100.73(6)$		30
$Cu(NH_3)_2(C_5H_7N_3O_6) \cdot H_2O$	Monoclinique $P2_1/c$	$a=10.417(2)$ $b=7.212(1)$ $c=14.378(3)$ $\beta=94.30(2)$		31

$\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_6(\text{C}_5\text{HN}_3\text{O}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique C2/c	$a=18.823(3)$ $b= 7.329 (1)$ $c=20.081(6)$ $\beta=105.33(2)$		31
$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{CuN}_2\text{O}_5$ P_2	Monoclinique P2_1	$a=10.088(2)$ $b=14.727(3)$ $c=12.562(3)$ $\beta=100.34(3)$		32
$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$	Monoclinique $\text{P2}_1/\text{n}$	$a=7.1905(9)$ $b=7.5771(6)$ $c=15.126(2)$ $\beta=100.802(9)$		33
$[\text{Cu}_3(\text{FOro}^{3-})_2(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2]$	Troclinique P-1	$a=6.9238(9)$ $b=8.5938(11)$ $c=9.8750(13)$ $\alpha=64.496(14)$ $\beta=72.114(15)$ $\gamma=83.631(16)$		34
$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$	Monoclinique $\text{P2}_1/\text{n}$	$a= 8.6703 (2)$ $b= 7.8597 (2)$ $c=21.5279(2)$ $\beta=90.916(1)$		35

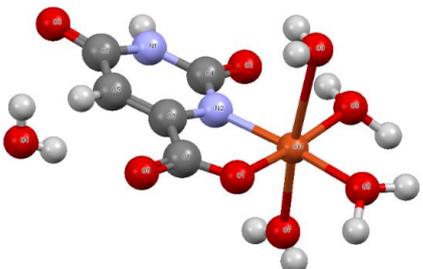
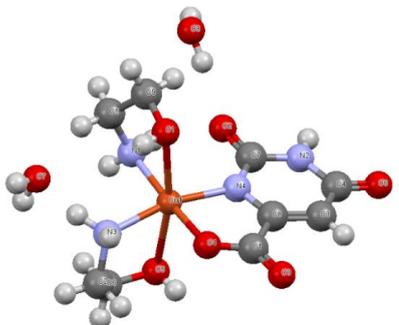
➤ Coordinnence 5

Tableau 5 : caractéristiques cristallographiques de quelques complexes de cuivre présentant une coordinnence 5.

$C_{22}H_{36}CuN_4O_7$	Monoclinique C2/c	a=17.0630(8) b=9.4689(4) c=15.5823(7) $\beta=99.475(1)$		36
$C_9H_{12}N_4O_6Cu$	Triclinique P-1	a=7.5760 (6) b=8.1422 (6) c=11.5213(9) $\alpha=69.657 (6)$ $\beta=85.372 (6)$ $\gamma=77.057 (6)$		37
$C_5H_6N_2O_6Cu$	Monoclinique P2 ₁ /n	a=7.1905 (9) b=7.5771 (6) c=15.126 (2) $\beta=100.802(9)$		33

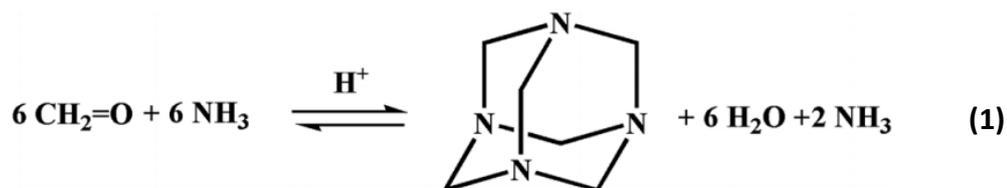
➤ Coordinnence 6

Tableau 6 : caractéristiques cristallographiques de quelques complexes de cuivre présentant une coordinnence 6.

$C_5H_{12}N_2O_9Cu$	Monoclinique $P2_1/n$	$a=5.772(1)$ $b=17.677(4)$ $c=10.994(2)$ $\beta=98.56(3)$		38
$C_9H_{20}N_4O_8Cu$	Triclinique $P-1$	$a=8.203(5)$ $b=8.240(5)$ $c=12.781(6)$ $\alpha=67.135(5)$ $\beta=76.918(5)$ $\gamma=76.901(6)$		39

V. Principales caractéristiques des ligands intervenant dans les composés étudiées :**1. L'hexaméthylènetétramine :**

L'hexaméthylènetétramine (HMTA, Nom IUPAC : 1,3,5,7-tétraazatricyclo [3.3.1] décane, $C_6H_{12}N_4$) est un composé organique hétérocyclique, c'est une molécule à quatre cycle (structure cage) qui peut être formée facilement à température ambiante et à pression atmosphérique par condensation de l'ammoniaque et du formaldéhyde en milieu aqueux dans des conditions acide selon l'équation (1)⁴⁰. Il a été connu depuis plus de 130 ans⁴¹. HMTA est une amine tertiaire, solide incolore, et très réactif en synthèse organique vue leur structure polyvalente que lui permet d'agir comme accepteur de deux, trois ou quatre liaisons hydrogène. Il est particulièrement stable, contrairement au comportement très réactif représenté par ses groupes méthylène di-hétéro-substitués. Sa solubilité dans l'eau diminue lorsque la température augmente, cette propriété inhabituelle a été remarquée par Grutzner en 1898 et corroborée plus tard par Walker^{42,43}.



2. L'acide orotique :

L'acide orotique (acide H₃Or ou acide 2,6-dioxo-1,2,3,6-tétrahydropyrimidine-4-carboxylique, vitamine B13) et ses anions dérivatives sont connus comme étant des ligands polyvalents dans la chimie des métaux de transition en raison de leur fonctionnalité multi dentée. Biscaro et Bellone sont les premiers qui ont découvert l'acide orotique en 1904 dans le sérum de lait de vache⁴⁴. Il était connu aussi comme étant le seul précurseur utilisé dans la biosynthèse des bases pyrimidiques d'acides nucléiques dans les organismes vivants, ce que le rend une molécule biologiquement importante. Il présente les propriétés bactériostatiques et cytostatiques et il a été largement utilisé en médecine. En raison de leurs rôles dans les systèmes biologiques, les complexes préparés à partir de l'acide orotique et de la 1,10-phénanthroline sont également intéressants, tels que la liaison de petites molécules à l'ADN⁴⁵. De plus, les orotates de platine, de palladium et de nickel avec une grande variété de substituants ont été détectés en tant qu'agents thérapeutiques du cancer^{46,47}. En outre, certains complexes d'orotate de zinc (II) et de cobalt (II) ont montré une activité antimicrobienne³⁷. D'autre part, l'acide orotique peut jouer de différentes manières sur les liaisons hydrogène dans les architectures supramoléculaires en raison de leurs capacités de céder et d'accepter des protons pour les liaisons hydrogène et l'interaction π - π ^{48,49}.

D'après la littérature, la première publication sur la capacité complexant de l'acide orotique a été publiée en 1961⁵⁰.

A part d'être biologiquement très important, l'acide orotique et ses anions dérivatives sont des ligands multidentés si intéressants en chimie de la coordination en raison de leurs modes de pontage polyvalents, tels que monodenté⁵¹⁻⁵³, bidenté^{46,48,54-64}, tridenté^{65,66} et pontage chélatant mixte⁶⁷. Ils peuvent être coordonnés à un atome de métal de transition soit par l'intermédiaire des deux atomes d'azote de la pyrimidine, soit par les deux atomes d'oxygènes du groupement carbonyle ou du groupement carboxyle. Cela dépend du pH du milieu, en milieu neutre ou légèrement acide, dans les complexes de Cu (II), Zn (II), Co (II), Mn (II), Fe (III), Cr (III), Cd (II), Hg (II) et Ag (I), l'acide orotique se relie à l'ion métallique par l'intermédiaire du groupe carboxylique, alors qu'en environnement basique il se coordonne par le carboxylate et

l'atome d'azote N(3) adjacent. Ce dernier mode de coordination est le plus observé dans la littérature. Dans certains composés, l'acide orotique peut se présenter comme une entité non coordonnée et agir comme un contre-ion⁶⁸⁻⁷⁰. Dans le complexe [Pb(HOr)(H₂O)]_n, l'acide orotique présente un nouveau mode de coordination hexamétallique unique en tant que ligand⁷¹.

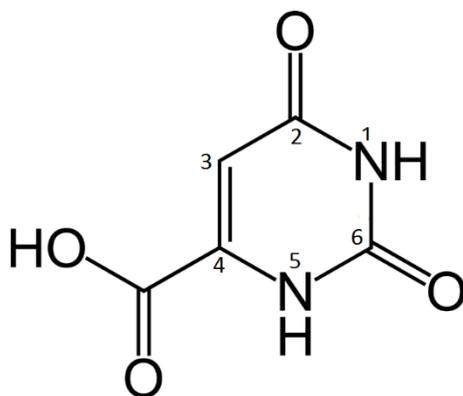
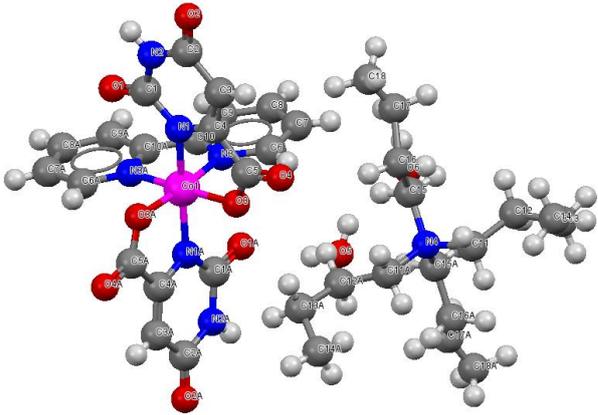
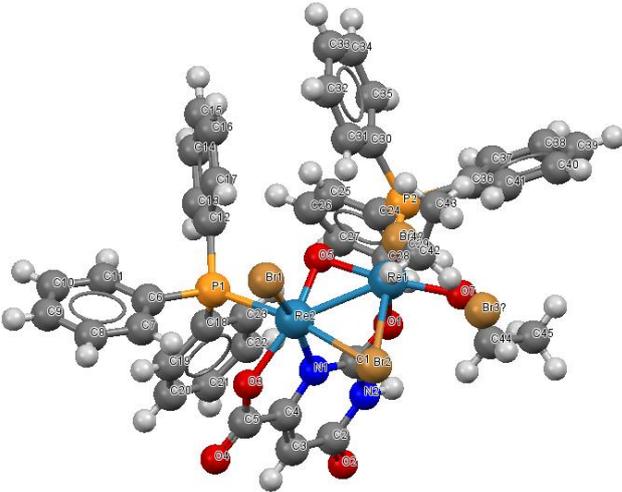
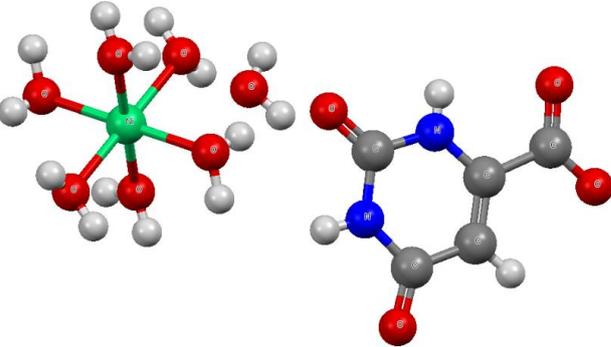


Fig.9. Représentation de l'acide orotique

Dans le tableau ci-dessous, on cite quelques exemples des complexes de l'acide orotique montrant quelques différents modes de pontage

Composé	Représentation	Réf
[UO ₂ (C ₅ H ₃ N ₂ O ₄) ₂].5H ₂ O (monodenté)		72

<p>$(C_{16}H_{36}N)[Co(C_5H_2N_2O_4)_2(C_{10}H_8N_2)] \cdot 3H_2O$</p> <p>(bidenté)</p>		<p>73</p>
<p>$C_{44}H_{39}Br_3N_2O_6P_2Re_2$</p> <p>(tridenté)</p>		<p>74</p>
<p>$[Ni(H_2O)_6](C_5H_3N_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$</p> <p>(contre ion)</p>		<p>70</p>

Conclusion

Ce chapitre est consacré à la présentation de certaines généralités sur la chimie de coordination. Il nous fait rappel sur quelques notions de base liées à nos études présentées sur ce manuscrit avec une initiation des interactions intermoléculaires qui permettent la cohésion et la stabilité de complexes. Une étude bibliographique sur les complexes à base des métaux zinc et cuivre est aussi décrite.

This chapter is devoted to the presentation of some generalities on coordination chemistry. It reminds us of some basic notions related to our studies presented on this manuscript with an initiation of intermolecular interactions that allow the cohesion and stability of complexes. A bibliographic study on complexes based on zinc and copper metals is also described.

Références Bibliographiques

1. Kauffman, G. B. *Alfred Werner : Founder of Coordination Chemistry*. (Springer Berlin Heidelberg, 1966).
2. Jurisson, S., Berning, D., Jia, W. & Ma, D. Coordination compounds in nuclear medicine. *Chem. Rev.* **93**, 1137–1156 (1993).
3. Flamigni, L., Barbieri, A., Sabatini, C., Ventura, B. & Barigelletti, F. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium. in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II* 143–203 (Springer Berlin Heidelberg). doi:10.1007/128_2007_131
4. Muller, A. CATALYSIS / (Mo , S , J ” I. **5**, (1986).
5. Kioseoglou, E., Petanidis, S., Gabriel, C. & Salifoglou, A. ce pt us t. *Coord. Chem. Rev.* (2015). doi:10.1016/j.ccr.2015.03.010
6. Canfield, P. J. *et al.* A new fundamental type of conformational isomerism. *Nat. Chem.* **10**, 615–624 (2018).
7. Blake, A. J. *et al.* Topological isomerism in coordination polymers. *Chem. Commun.* **1**, 1432–1433 (2001).
8. Moulton, B. & Zaworotko, M. J. From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chem. Rev.* **101**, 1629–1658 (2001).
9. Mitscherlich, E. A. No Title. *Chim. Phys.* **19**, 350 (1822).
10. Mitscherlich, E. A. No Title. *Chim. Phys.* **24**, 264 (1823).
11. Sachse, H. No Title. *Z. Phys. Chem* **10**, 203 (1892).
12. Zhang, W.-P. & Chen, D.-Y. Crystal structures and physicochemical properties of amisulpride polymorphs. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **140**, 252–257 (2017).
13. Jasiewicz, B., Warzajtis, B. & Rychlewska, U. Influence of 2-methyl substitution on the geometry and complexing ability of sparteine: Packing of chiral vs. racemic building blocks. *J. Mol. Struct.* **891**, 317–324 (2008).
14. Rishmawi, D., Kelley, J., Smith, M. D., Peterson, L. & Loye, H.-C. zur. Diaquabis(5-

- fluoro-2-hydroxybenzoato- κO^1)zinc(II). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **65**, m331–m331 (2009).
15. Cheng, Y. Q., Lv, L. P., Xie, J. W., Wang, H. Bin & Jin, Z. M. Ammonium trichloro(hexamethylenetetramine)zincate(II) sesquihydrate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **62**, 3591–3593 (2006).
 16. Ii, H. & Trichlorozincate, I. Metal Complexes of Polycyclic. **6**, 1111–1114 (1987).
 17. Câmpian, M. V., Azizuddin, A. D., Haiduc, I. & Tiekink, E. R. T. Mono urotropine adducts of some binary zinc xanthates and dithiocarbamates: Solid-state molecular structures and supramolecular self-assembly. *Zeitschrift fur Krist. - Cryst. Mater.* **231**, 737–747 (2016).
 18. Tong, X. L. *et al.* Zn coordination polymers based on designed of tetrazole-yl acylamide: Syntheses, structures and luminescence property. *J. Mol. Struct.* **1152**, 344–350 (2018).
 19. Mathan Kumar, S. *et al.* New heteroleptic Zn(II) complexes of thiosemicarbazone and diimine Co-Ligands: Structural analysis and their biological impacts. *J. Mol. Struct.* **1153**, 1–11 (2018).
 20. Alaji, Z., Safaei, E. & Wojtczak, A. Development of pyridine based: O - aminophenolate zinc complexes as structurally tunable catalysts for CO₂fixation into cyclic carbonates. *New J. Chem.* **41**, 10121–10131 (2017).
 21. Hong, Y., Xu, S. & Liu, W. Crystal structure of monoqua-[6,6'-((1E,1'E)-(1,2-phenylene bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(4-bromo-2-nitrophenolato- $\kappa 4N,N',O,O'$)]zinc(II), C₂₀H₁₂Br₂N₄O₇Zn. *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* **232**, 571–572 (2017).
 22. Eshaghi Malekshah, R., Salehi, M., Kubicki, M. & Khaleghian, A. Crystal structure, molecular docking, and biological activity of the zinc complexes with 2-thenoyltrifluoroacetone and N-donor heterocyclic ligands. *J. Mol. Struct.* **1150**, 155–165 (2017).
 23. Singh, G. *et al.* Some transition metal nitrate complexes with hexamethylenetetramine. *J. Therm. Anal. Calorim.* **91**, 971–977 (2008).
 24. Kruszynski, R. *et al.* On the coordination behavior of the hmta toward zinc and

- cadmium cations in presence of sulfate(VI) and nitrate(V) anions. *J. Coord. Chem.* **67**, 1332–1352 (2014).
25. Singh, G., Baranwal, B. P., Kapoor, I. P. S., Kumar, D. & Fro, R. Preparation , X-ray Crystallography , and Thermal Decomposition of Some Transition Metal. 12972–12976 (2007).
26. Yao, X. J., Xuan, Y. W. & Wu, W. Hexaaqua-zinc(II) dichloride bis-(hexa-methylenetetramine) tetra-hydrate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **64**, 257–260 (2008).
27. Zdyb, K. *et al.* Cu(II), Ni(II) and Zn(II) mononuclear building blocks based on new polynucleating azomethine ligand: Synthesis and characterization. *Polyhedron* **137**, 60–71 (2017).
28. Fu, W. W., Zhang, F. X., Kuang, D. Z., Liu, Y. & Yang, Y. Q. Syntheses, crystal structures and luminescence of zinc(II) and cadmium(II) complexes with 4'-substituted 2,2':6',2''-terpyridines. *J. Coord. Chem.* **68**, 1177–1188 (2015).
29. Setifi, Z. *et al.* Three zinc(II) and cadmium(II) complexes containing 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole and polynitrile ligands: synthesis, molecular and supramolecular structures, and photoluminescence properties. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **73**, 674–681 (2017).
30. Mutikainen, B. Y. I. & Lumme, P. The Structure of Diammine(orotato)copper(II). (1980).
31. Arrizabalaga, P., Castan, P. & Dahan, F. Coordination Sites of 5-Nitro-6-carboxyuracil : UV Study and X-ray Structure Determination of Diammine (5-nitroorotato) copper (II) Hydrate and Hexaamminebis (5dtroorotato) tricopper (11) Pentahydrate. 2245–2252 (1983).
32. Darensbourg, D. J., Larkins, D. L. & Reibenspies, J. H. Bis (triphenylphosphine) copper (I) Complexes of Orotate and L -Dihydroorotate. 6125–6128 (1998).
33. O, C. H. H. Syntheses , spectral , thermal and structural characterization of dinuclear and. **28**, 2487–2493 (2009).
34. Dubler, E., Schneider, A. G. & Schmalle, H. W. The interaction of 5-fluoroorotic acid with transition metals : synthesis and characterisation of Ni (II), Cu (II) and Zn (II)

- complexes. **89**, 227–236 (2002).
35. Li, X., Cao, R., Bi, W., Sun, D. & Hong, M. metal-organic papers metal-organic papers. 228–229 (2003). doi:10.1107/S1600536803007451
36. Icbudak, H., Olmez, H., Yesilel, O. Z., Arslan, F. & Naumov, P. Syntheses , characterization and crystal structures of novel amine adducts of metal saccharinates , orotates and salicylates. **657**, 255–270 (2003).
37. Erer, H. & Yes, O. Z. Synthesis , spectroscopic , thermal Studies , antimicrobial activities and crystal structures of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) -orotate complexes with 2-methylimidazole. **28**, 3087–3093 (2009).
38. Morzyk-ociępa, B. & Pietraszko, A. Copper (II)–p interaction in cis - [Cu (orotato)(NH 3) 2] and the crystal structure of [Cu (orotato)(H 2 O) 4] ⋅ H 2 O : X-ray , vibrational spectroscopy and density functional study. **26**, 4303–4313 (2007).
39. Yes, O. Z. Vitamin B13 Complexes of Nickel (II) and Copper (II) with Ethanolamine : **402**, 1087–1093 (2007).
40. Vinogradoff, V. *et al.* The mechanism of hexamethylenetetramine (HMT) formation in the solid state at low temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 12309–12320 (2012).
41. Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J. & Chang, S. Temperatures. 12206–12210 (1994).
42. Walker, J. F. Formaldehyde Tank Cars. *Society*
43. Blanco, L. H., Sanabria, N. R. & Dávila, M. T. Solubility of 1,3,5,7-tetra azatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane (HMT) in water from 275.15 K to 313.15 K. *Thermochim. Acta* **450**, 73–75 (2006).
44. P. Crepaldi and M. Cicogna. XXVII Simposio Internazionale di Zootecnia. XXVII *Simp. Internazionale di Zootec.* 113 (1992).
45. Sastri, C. V., Eswaramoorthy, D., Giribabu, L. & Maiya, B. G. DNA interactions of new mixed-ligand complexes of cobalt(III) and nickel(II) that incorporate modified phenanthroline ligands. *J. Inorg. Biochem.* **94**, 138–145 (2003).
46. Erer, H., Yeşilel, O. Z., Darcan, C. & Büyükgüngör, O. Co(II), Ni(II) and Zn(II)-orotate complexes with N-methylimidazole: Synthesis, crystal structures and

- antimicrobial activities. *Polyhedron* **30**, 2406–2413 (2011).
47. Castan, P., Wimmer, S., Colacio-Rodriguez, E., Beauchamp, A. L. & Cros, S. Platinum and palladium complexes of 3-methyl orotic acid: A route toward palladium complexes with good antitumor activity. *J. Inorg. Biochem.* **38**, 225–239 (1990).
48. Yeşilel, O. Z. & Büyükgüngör, O. The novel monomeric bis(orotate-N,O) supramolecular complex of manganese(II): Synthesis, spectrothermal properties and crystal structures of (enH₂)[Mn(HOr)₂(H₂O)₂] \cdot 2.5H₂O. *Solid State Sci.* **9**, 485–490 (2007).
49. Nichol, G. S. & Clegg, W. Classical and weak hydrogen bonding interactions between 4,4'-bipyridine and organic acids: From co-crystal to organic complex. *Cryst. Growth Des.* **9**, 1844–1850 (2009).
50. Li, X. C. ACID DISSOCIATION CONSTATS A S B COMPLEX FOR IIIATIOS CONSTASTS OF SEVERAL PYRIDINE DERIVATIVES. **148**, 1956–1960 (1961).
51. Yeşilel, O. Z. & Ölmez, H. Novel cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of neutral orotic acid. Synthesis, spectroscopic and thermal studies. *Transit. Met. Chem.* **30**, 992–997 (2005).
52. Li, X., Shi, Q., Sun, D., Bi, W. & Cao, R. Synthesis and characterization of a series of lanthanide complexes constructed from orotic acid. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2747–2753 (2004). doi:10.1002/ejic.200300891
53. Yanqiu, L. *et al.* Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Lanthanum Orotate Supermolecule with A Honeycomb Structure Constructed from Mononuclear Molecules via Hydrogen Bonds. *J. Rare Earths* **25**, 770–774 (2007).
54. Castro, M. *et al.* A phase transition caught in mid-course: Independent and concomitant analyses of the monoclinic and triclinic structures of (nBu₄N)[Co(orotate)₂(bipy)] \cdot 3H₂O. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **73**, 731–742 (2017).
55. Yeşilel, O. Z., Ölmez, H. & Arici, C. The first bis(orotato-N,O) cadmium complex with monodentate protonated ethylenediamine ligands: Synthesis, spectrothermal properties of a cadmium(II)-orotato complex with ethylenediamine - Crystal structure of trans-

- [Cd(HOr)₂(enH)₂] · 2H₂O and cis-[Cd(H₂O. *Polyhedron* **26**, 3669–3674 (2007).
56. Yeilel, O. Z., Olmez, H., İçbudak, H. & Büyükgüngör, O. Synthesis, Crystal Structure and Thermal Properties of Copper(II) Orotato Complex with 2,2'-Bipyridine. **60**, 1138–1142 (2005).
57. Yesilel, O. Z., Dege, N. & Darcan, C. Synthesis, Crystal Structure, Spectral and Thermal Characterization, and Antimicrobial Activity of [Cu(HOr)(aepy)(H₂O)] · H₂O (aepy = 2-aminoethylpyridine). *Direct* 1590–1594 (2007).
58. Yeşilel, O. Z., Paşaoğlu, H., Akdağ, K. & Büyükgüngör, O. The first bis(orotato-N,O) complex: Synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal characterization of (chaH)₂[Cu(HOr-N,O)₂(cha)] · 2H₂O (cha = cyclohexylamine and HOr = orotate(2-)). *Polyhedron* **26**, 2761–2766 (2007).
59. Michalska, D., Hernik, K., Wysokiński, R., Morzyk-Ociepa, B. & Pietraszko, A. Copper(II)-π interaction in cis-[Cu(orotato)(NH₃)₂] and the crystal structure of [Cu(orotato)(H₂O)₄] · H₂O: X-ray, vibrational spectroscopy and density functional study. *Polyhedron* **26**, 4303–4313 (2007).
60. Ha, T. T. B., Larssonneur-galibert, A. M., Castan, P. & Jaud, J. Polymeric copper (II) - orotato complexes, [(C₅H₂N₂O₄)Cu(H₂O)₂]_n. **29**, 0–4 (1999).
61. Helios, K., Wysokiński, R., Pietraszko, A. & Michalska, D. Vibrational spectra and reinvestigation of the crystal structure of a polymeric copper(II)-orotate complex, [Cu(μ-HOr)(H₂O)₂]_n: The performance of new DFT methods, M06 and M05-2X, in theoretical studies. *Vib. Spectrosc.* **55**, 207–215 (2011).
62. Siddiqui, K. A., Lama, P., Bieńko, A. & Bieńko, D. Magneto-structural analysis of metal-orotato coordination complexes based on N–H···O and O–H···O supramolecular synthon. *Polyhedron* **111**, 53–63 (2016).
63. Soylu, M. S., Yeşilel, O. Z., Karabulut, B. & Büyükgüngör, O. Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of dinuclear and polynuclear copper(II) orotate complexes, [Cu₂(HOr)₂(H₂O)₄] and [Cu(μ-HOr)(ba)₂]_n. *Polyhedron* **28**, 2487–2493 (2009).
64. Falvello, L. R., Ferrer, D., Piedrafita, M., Soler, T. & Tomás, M. Using the crystal to engineer the molecule: Cis-trans-isomer selection in anionic bis(orotate) complexes.

- CrystEngComm* **9**, 852–855 (2007).
65. Yeilel, O. Z., Erer, H. & Büyükgüngör, O. Supramolecular architectures of cadmium(ii)-orotate complexes containing water clusters. *CrystEngComm* **13**, 1339–1349 (2011).
66. Li, X. *et al.* Di-, tri-, tetranuclear clusters and polymeric cadmium compounds: Syntheses, structures and fluorescent properties with various linking fashions and high stability of orotates under the condition of strong bases. *J. Solid State Chem.* **184**, 1963–1971 (2011).
67. Padmarao, C. V *et al.* Coordination Chemistry of Orotic acid. **2**, 20–24 (2013).
68. Bulut, A., İcbudak, H., Yeşilel, O. Z., Ölmez, H. & Büyükgüngör, O. Diaquabis(1,10-phenanthroline)cobalt(II) diorotate 2.25-hydrate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **59**, 736–738 (2003).
69. Köse, D. A., Zümreoglu-Karan, B., Koşar, B. & Büyükgüngör, O. Diaquabis(phen)Ni(II) complex with vitamin B13 counter-ions. *J. Chem. Crystallogr.* **38**, 305–309 (2008).
70. Falvelio, L. R., Ferrer, D., Soler, T. & Tomás, M. Hexaaquanickel diorotate(1-) dihydrate at 150 K. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **59**, 149–151 (2003).
71. Yin, H. & Liu, S. X. A lead(II)-orotate coordination polymer with a new coordination mode: Synthesis, structure and luminescent property. *Inorg. Chem. Commun.* **12**, 187–190 (2009).
72. Freer, A. A., Payling, D. W. & Suschitzky, J. L. (1) {ii}. (1987).
73. Castro, M., Falvello, L. R. & Force, E. A phase transition caught in mid-course : independent and concomitant analyses of the monoclinic and triclinic structures of research papers. **2**, 731–742 (2017).
74. Mukiza, J., Hosten, E. C. & Gerber, T. I. A. Dimeric rhenium (IV) and monomeric rhenium (I) and (V) complexes of orotic acid. *Polyhedron* **98**, 251–258 (2015).

Chapitre II

Techniques

Expérimentales

I. Introduction

Les techniques d'analyse ont pour objectif l'obtention d'informations nécessaires sur un échantillon. Le développement de telles techniques étudiant la structure et les dynamiques des molécules inorganiques sont en pleine croissance. Elles sont utilisées pour l'étude et la caractérisation des molécules. La diffraction des rayons X est l'outil le plus courant pour l'étude structurale de ces phases cristallisées.

Le principe général de la plupart des techniques consiste à envoyer un faisceau incident et à analyser la nature et l'énergie du faisceau obtenu après interaction avec le matériau. Les faisceaux incidents peuvent être corpusculaires constitués par des électrons (cas du MEB) ou des photons (cas de la diffraction des rayons X) ou non corpusculaires tels que les champs thermique, électrique, etc.

Dans ce chapitre, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre telles que la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, la spectroscopie d'absorption infrarouge, l'analyse thermique par ATG ainsi que les instruments associés. L'objectif de cette partie n'est pas de discuter la nature du choix et de décrire dans le détail chaque technique mais d'en donner les grandes lignes ayant servi à l'obtention et l'interprétation des résultats. Les techniques énumérées ont permis d'analyser les structures cristallines, les propriétés physico-chimiques et thermiques des quelques matériaux synthétisés.

II. Diffraction des rayons X sur monocristal

La cristallographie est la science qui nous fournit des informations précises sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace. Cette analyse non destructive permet d'identifier les composés et de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. Comme les rayons X sont diffractés de façon non identique par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayon X permet de connaître sa nature cristallographique. C'est une étape préliminaire à l'interprétation des propriétés physicochimiques de ce type des composés.

1. Choix du cristal

Le cristal choisi pour la résolution des structures par diffraction des rayons X sur monocristal doit être monocristallin et de taille suffisante. Quand un faisceau de rayons X traverse un cristal, son intensité I_0 est atténuée par absorption. Par conséquent le phénomène d'absorption limite la taille du cristal. Un cristal suffisamment gros permet d'augmenter l'absorption et d'avoir des taches de réflexions de grandes tailles, par contre un cristal mince ne diffracte pas suffisamment. C'est pour cette raison, qu'on doit imposer une certaine épaisseur optimale qui obéit à la relation suivante : $t_{opt} = 2/\mu$.

L'intensité diffractée I_r , s'exprime par la relation suivante : $I_r = K I_0 t^2 \exp(-\mu t)$.

Avec : * t : épaisseur du cristal.

* μ : coefficient d'absorption linéaire.

Lorsque la correction du phénomène d'absorption s'impose, il est plus indiqué de sélectionner un monocristal de forme symétrique assimilable à une sphère ou un parallélépipède à faces identifiables, pour laquelle les calculs de correction sont relativement simples. La forme du cristal importe peu si l'absorption est négligeable. Ce choix est effectué par observation sous microscope binoculaire et microscope polarisant.

a. Le microscope binoculaire

La loupe binoculaire consiste principalement à nous permettre de voir les objets en trois dimensions. C'est une étape préliminaire qui nous permet de vérifier si le matériau existe à l'état de monocristaux de dimensions acceptables permettant d'obtenir un nombre suffisant de faisceaux diffractés. Même si ces critères visuels sont nécessaires, ils ne sont pas toujours suffisants car seul le traitement des données permet de s'assurer définitivement de la qualité du cristal.

Ce microscope présente certains aspects particuliers tel que, la non nécessité de disposer d'une source de lumière particulière, ainsi que l'image observée est orientée dans le même sens que l'objet et non renversée comme c'est le cas du microscope polarisant (fig.II-1).



Fig. II-1. Loupe

b. Le microscope polarisant

Le microscope polarisant (Fig. II-2) est un microscope ordinaire auquel il existe deux polariseurs disposés de part et d'autre de l'échantillon cristallin observé. L'un sert à obtenir la lumière polarisée rectiligne qui dirige vers le cristal, c'est le polariseur. L'autre sert à analyser la lumière après traversée de l'échantillon, c'est l'analyseur. Ainsi, si on place l'analyseur et le polariseur dans la même direction, la lumière n'est pas éteinte. Si on les place maintenant en position croisée, la lumière est éteinte. Pour la détection des macles et des imperfections cristallines on met l'échantillon cristallin entre polariseur et analyseur croisés. Dans le cas général (à l'exception du système cubique ou si le cristal est orienté perpendiculairement à l'axe z dans les systèmes hexagonal et quadratique), par rotation de l'échantillon, lorsque le cristal s'éteint les défauts ou les autres parties restent éclairés. Ce test nous permet de sélectionner, dans la plupart des cas, des monocristaux de bonne qualité pour la collecte des données. Pour choisir le monocristal adéquat, une extinction nette et uniforme doit être obtenue entre les deux polariseurs croisés.



Fig. II-2. Microscope polarisant

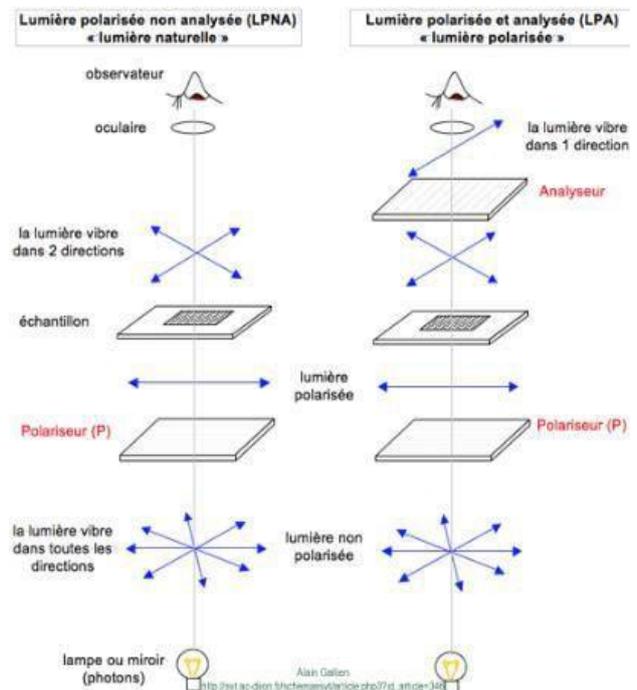


Fig. II-3. Principe général du microscope polarisant

2. Fixation du cristal

Après avoir choisi le bon cristal, ce dernier est collé à l'extrémité d'une tige de verre de Lindemann qui absorbe beaucoup moins le rayonnement X que le verre classique qui à son tour collée au bout d'une tige de verre Pyrex à l'aide de colle (Araldite). Cela est Pour la collecte des données avec un diffractomètre automatique à 4-cercles de type Enraf-Nonius FR590 (Fig.II-4.a).

Pour un diffractomètre Oxford à 4-cercles de type Rigaku le cristal est monté sur un support avec une huile visqueuse (Fig.II-4.b). Ensuite l'ensemble est monté sur une tête goniométrique.

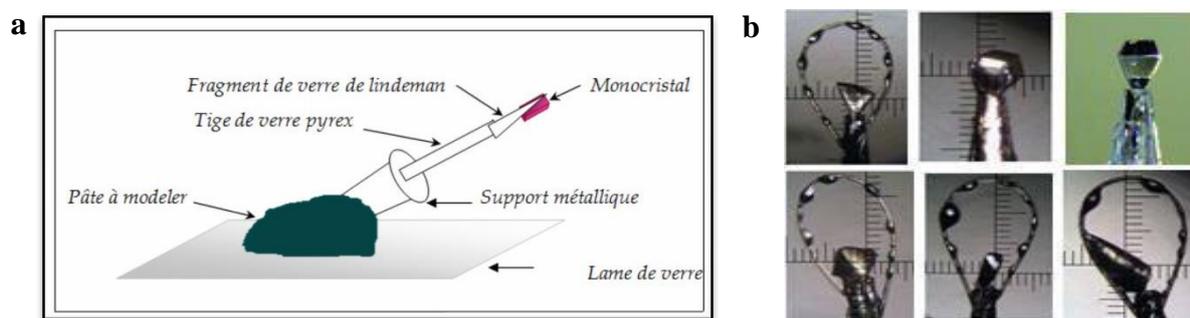


Fig. II-4. Schéma du porte échantillon d'un monocristal (a) NONIUS CAD-4 (b) Oxford Rigaku



Fig. II-5. La tête goniométrique

3. Enregistrement de données

Les collectes des intensités ont été réalisées à l'aide de deux diffractomètres à quatre cercles. Le premier est de type " Enraf-Nonius FR590 " (NONIUS CAD-4) à détecteur ponctuel muni d'une anticathode $K\alpha$ en Molybdène ($\lambda=0,71073\text{\AA}$) pour les collectes à température ambiante (Fig. II-6.a). Le second est de type Rigaku Oxford utilisant la radiation $K\alpha$ de molybdène ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) pour les collectes à basses températures (Fig. II-6.b).



Fig. II-6.a. Diffractomètre NONIUS CAD-4



Fig. II-6.b. Diffractomètre Rigaku Oxford

Un diffractomètre est caractérisé par les quatre éléments suivants :

- Une source des rayons X
- Un monochromateur à lame de graphite
- Un goniomètre permettant la rotation du cristal autour des trois axes et le positionnement des plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal.
- Un détecteur à scintillation (pour le CAD-4) et un détecteur 'CCD plate' de type Sapphire3 (pour l'Oxford)

4. Géométrie du diffractomètre à 4-cercles

La géométrie des nœuds du réseau réciproque permet de déterminer les paramètres et la symétrie de la maille. Pour déterminer la nature et la position des atomes, on effectue une collecte des intensités à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles. Le terme quatre cercles est attribué aux quatre mouvements de rotation autour des trois axes différents qui passent tous par un point fixe où doit se placer le centre de gravité du cristal (Fig. II-7)

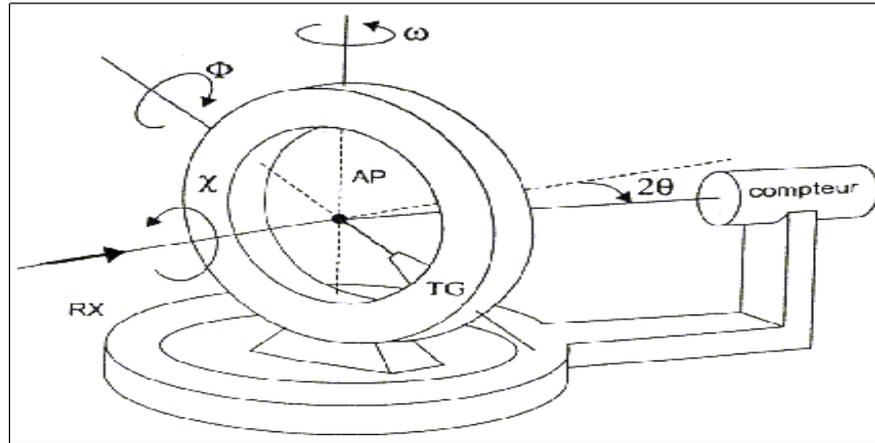


Fig. II-7. Rotations autour des axes χ et Φ pour amener un nœud dans le plan équatorial de la sphère de réflexion

Le diffractomètre à quatre cercles est un appareillage qui ne se limite pas à déterminer la géométrie cristalline, son objet principal est la mesure des intensités. Il est constitué de deux cercles d'orientation χ (CHI) et Φ (phi) permettent d'amener le nœud du réseau réciproque sur le plan équatorial de la sphère de réflexion (Fig. II-8) et de deux cercles de mesure ω (oméga) et 2θ qui permettent d'effectuer les différents balayages.

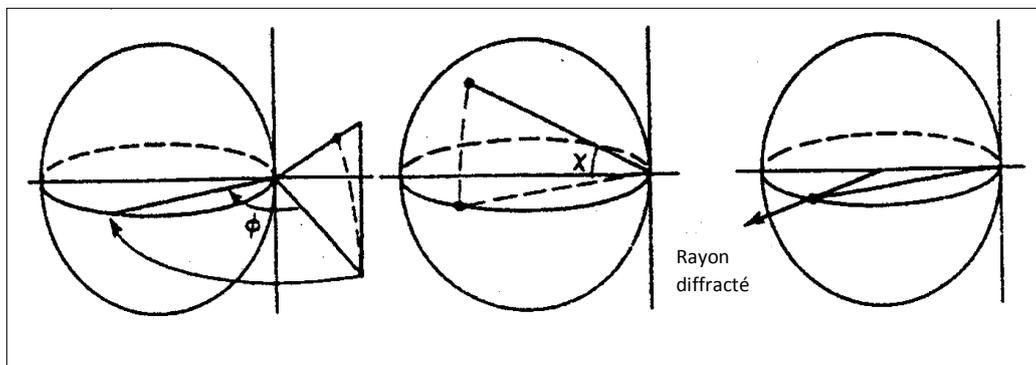


Fig. II-8. Les trois axes de rotation d'un diffractomètre à quatre cercles à cercle

Cette technique vient d'éliminer les inconvénients rencontrés avec les appareils précédents. En effet, elle permet :

- l'augmentation du nombre de réflexions mesurées,
- la résolution des problèmes de réglage de l'orientation du cristal,
- une automatisation des mesures,
- une connexion avec l'ordinateur pour traitements des données.

L'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal s'effectue en trois étapes. La première étape consiste à déterminer la maille cristalline, ensuite réaliser la collecte des données et finalement résoudre la structure.

5. Recherche rapide de réflexions de base

Une fois le centrage de cristal est réalisé, il faut rechercher 25 réflexions à faibles valeurs de θ comprises entre 2° et 10° , ce qui correspond au domaine des plans réticulaires aux petites valeurs d'indices de Miller (hkl). L'expérimentateur impose des valeurs initiales des angles θ et ω et une gamme de Φ ainsi que la vitesse de balayage et le facteur de discrimination. A partir de cette position de départ, le diffractomètre balaye l'espace réciproque pour trouver des réflexions avec une intensité au-dessus du niveau réglé par l'opérateur. Les réflexions trouvées : leurs positions (χ , Φ , θ et ω), leurs intensités et les écarts types sont enregistrées dans un fichier nom.cry.

Cette recherche rapide pour les deux diffractomètres permet de nous informer sur la maille du cristal. L'étape de la vérification de la maille dans la base de données telle que la CCDC qui précède l'étape de la collecte des données est nécessaire avant de passer chaque collecte (fig. II-9). Il nous permet de s'assurer de l'originalité de la phase synthétisée. On peut ainsi savoir si la structure est déjà connue, s'il s'agit d'une structure isotype ou bien d'une structure inconnue.

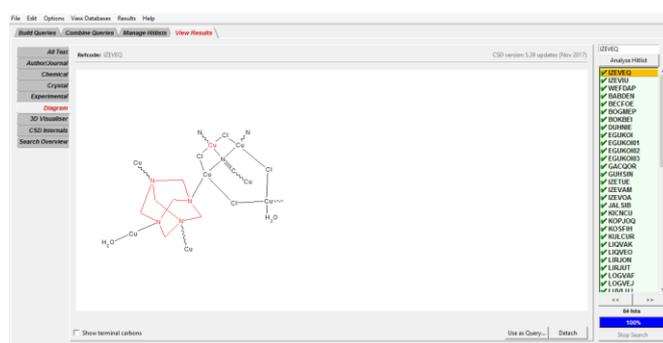
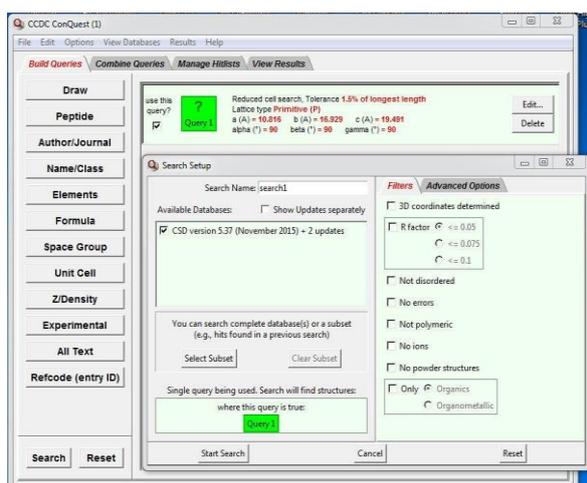


Fig. II-9. Illustration de l'utilisation de la base de données

6. Indexation de réflexions

Connaissant les coordonnées angulaires : χ , Φ , θ et ω d'une réflexion, les relations entre ces coordonnées et les coordonnées cartésiennes X, Y et Z du nœud sont les suivantes :

$$X = 2 \sin \theta \cos \chi \sin \Phi$$

$$Y = 2 \sin \theta \cos \chi \cos \Phi$$

$$Z = \sin \theta \sin \chi$$

Ces coordonnées sont repérées dans une région choisie du réseau réciproque. Le programme CAD-4 EXPRESS¹ détermine à partir des positions cartésiennes de réflexions les trois plus petits vecteurs (a^* , b^* , c^*) non coplanaires dans ce réseau réciproque. Les composantes de ces vecteurs selon les axes du diffractomètre forment la matrice d'orientation R dont on déduit son inverse R^{-1} :

$$R = \begin{bmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{bmatrix} \quad R^{-1} = \begin{bmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{bmatrix}$$

A partir de la matrice d'orientation R on peut déterminer les paramètres du réseau direct en utilisant les relations suivantes :

$$a = (a_x^2 + a_y^2 + a_z^2)^{1/2} \quad \cos \alpha = (c_x b_x + c_y b_y + c_z b_z) / c \cdot b$$

$$b = (b_x^2 + b_y^2 + b_z^2)^{1/2} \quad \cos \beta = (a_x c_x + a_y c_y + a_z c_z) / a \cdot c$$

$$c = (c_x^2 + c_y^2 + c_z^2)^{1/2} \quad \cos \gamma = (a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z) / a \cdot b$$

Ce qui permet de déterminer le système cristallin et le réseau de Bravais. Une fois qu'on a choisi le réseau convenable, CAD-4 EXPRESS calcule les indices hkl de chaque plan réticulaire à partir des coordonnées X , Y et Z selon la relation suivante :

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Les valeurs de h , k et l déterminées devraient être très proches d'un entier si l'on a une bonne matrice d'orientation.

La mesure automatique des intensités peut se faire en utilisant deux types de balayage :

- ❖ Balayage ω : ce balayage est rapide. Il consiste à maintenir le détecteur fixe sur l'angle 2θ et à faire tourner le cristal autour de l'axe ω de façon que le nœud réciproque effectue un petit balayage le faisant traverser la sphère de réflexion.
- ❖ Balayage $\omega - 2\theta$: Dans ce balayage le cristal et le détecteur sont tous les deux mobiles de façon que lorsque le cristal tourne d'un angle $\delta\omega$ le détecteur tourne d'un angle $\delta 2\theta$ égal au double de $\delta\omega$ ($\delta 2\theta = 2 \delta\omega$).

7. Affinement de paramètres de maille

Cette étape est consacrée uniquement pour le diffractomètre NONIUS CAD-4 qui consiste à chercher 13 réflexions intenses et à valeurs de θ généralement comprises entre 10° et 15° (correspondant au domaine angulaire où les erreurs sur les angles sont minimales) et selon les critères suivants :

- Répartir les réflexions dans le domaine 10° - 15° .
- Choisir 4 réflexions avec des valeurs de h élevées, 4 pour k, 4 pour l et une 13^{ième} réflexion pour l'indice le plus grand parmi les trois.
- Parmi les 13 réflexions, il faut que 4 réflexions aient des valeurs de χ supérieures à 90° .
- Toutes les réflexions doivent avoir des angles χ positifs.

Après centrage des 13 premières réflexions, on injecte leurs symétries dans l'autre moitié de la sphère (valeurs de χ négatives). En fin, les paramètres de maille déterminés dans la première étape seront affinés par la méthode des moindres carrés. Les erreurs sur les paramètres a, b et c doivent être au moins sur les millièmes, et pour les angles les erreurs sur les centièmes sont acceptées. Les différences entre les valeurs des angles (χ , Φ , ω et 2θ) calculées et observées doivent être inférieures à $0,1^\circ$.

8. Collecte de données

On choisit un mode et une vitesse de balayage ainsi qu'un domaine angulaire pour chaque collecte.

Pour le diffractomètre NONIUS CAD-4, selon la symétrie, l'acquisition portera sur la moitié, le quart ou d'un huitième de l'espace réciproque (de la sphère d'Ewald), en essayant de trouver le meilleur compromis entre la vitesse de mesure et le nombre de réflexions mesurées. Deux réflexions de référence sont choisies pour contrôler périodiquement l'orientation et les intensités. La collecte des intensités est réalisée dans le domaine angulaire $2^\circ < \theta < 27^\circ$ pour la radiation $K\alpha$ de Molybdène ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$). Pour chaque combinaison des indices de Miller (hkl), CAD-4 vérifie si l'angle θ appartient au domaine angulaire puis amène le cristal en position de diffraction. Chaque réflexion est mesurée le plus longtemps possible pour atteindre une précision optimale de la mesure des intensités mais sans dépasser la saturation du détecteur. Les données de l'enregistrement (paramètres de maille, matrice d'orientation et intensités pour chaque réflexion) sont rassemblées dans le fichier .dat. Pour le diffractomètre Rigaku Oxford, l'acquisition portera sur la totalité de la sphère d'Ewald (espace réciproque) et les données de l'enregistrement (paramètres de maille, matrice d'orientation et intensités pour chaque

réflexion) sont rassemblées dans le fichier .hkl.

9. Correction d'absorption

La méthode de correction la plus couramment utilisée pour le diffractomètre NONIUS CAD-4 est l'analyse psi-scan². C'est une méthode semi-empirique, elle consiste à mesurer les intensités d'un certain nombre (généralement de 4 à 6) de réflexions à différentes valeurs d'angle psi. Ce dernier est une combinaison linéaire de trois angles χ , Φ et ω qui permet de garder le plan réticulaire choisi pour l'expérience psi-scan en position de diffraction pendant qu'il tourne autour de l'axe normal de diffraction. Les intensités de chaque réflexion pour différentes valeurs de psi sont rassemblées dans un fichier nom.psi. Les réflexions choisies doivent être le plus intense possible, à l'angle χ supérieur à 90° et de faible écart type. Quant à la correction d'absorption utilisée par le diffractomètre Rigaku Oxford c'est une correction automatique de type multi-scan.

10. Résolution et affinement de la structure

Toutes les méthodes de résolution des structures sont basées sur le calcul de la densité électronique $\rho(x, y, z)$:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

où V : volume de la maille, F (hkl) : facteur de structure, h k l : indices de Miller et (x, y, z) : positions atomiques.

L'expérimentation ne fournit du facteur de structure que son module $|F(hkl)|$

$$I(hkl) = K |F(hkl)|^2$$

où K : facteur d'échelle.

Le principe de toutes les méthodes de résolution consiste à faire une hypothèse structurale à partir de laquelle on calcule F(hkl) par transformée de Fourier inverse de la densité électronique.

$$F(hkl) = \sum_j f_j T_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

où f_j : facteur de diffusion de l'atome j, T_j : facteur d'agitation thermique de l'atome j, (x_j, y_j, z_j) : coordonnées de l'atome j.

Le traitement de données collectées est effectué à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX³.

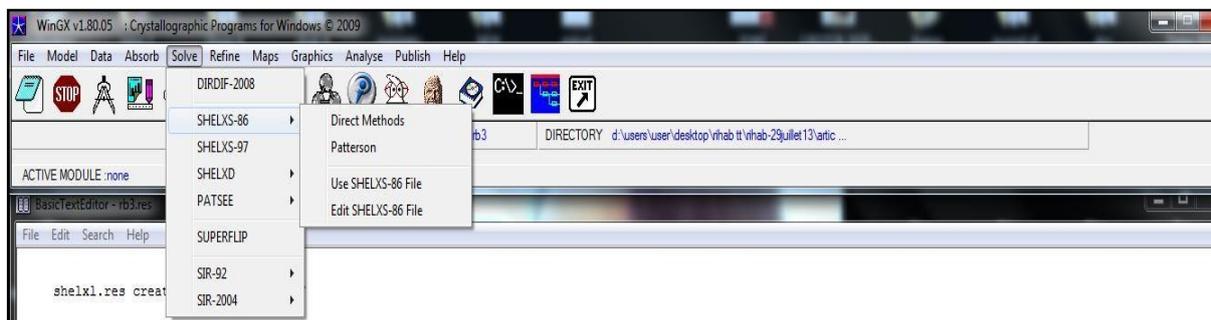


Fig. II-10. Programmes utilisés pour le traitement des données collectées

La détermination structurale se réalise en deux étapes, une première qui correspond à la solution approximative de la structure cristalline (pour la résolution de nos structures nous avons utilisé les méthodes directes) et une deuxième qui correspond à l'affinement de la structure. Cette étape phase s'effectue par la méthode des moindres carrés, en minimisant par itérations successives la fonction suivante :

$$\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 \quad \text{où le facteur de pondération} \quad w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$$

L'accord entre les valeurs des facteurs de structure calculées (F_c) et les valeurs observées (F_o) est estimé par deux facteurs R et wR , appelés respectivement facteur de réliabilité non pondéré et facteur de réliabilité pondéré, qui sont calculés selon les relations suivantes :

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} (wF_o^2)^2}} \quad S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_o - N_p} \right]^{1/2}$$

Les modèles structuraux obtenus ont été validés selon les critères suivants :

- Valeurs des facteurs d'accords R et wR .
- Examen des facteurs de température anisotropes.
- Vérifier de la bonne convergence de l'affinement, la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type doit être le plus petit possible (mean shift/esd).
- Le GOOF (goodness of fit) doit être voisin de 1.
- La structure doit être chimiquement correcte.

Les présentations des structures sous forme d'illustrations graphiques ont été élaborés par différents programmes informatiques. Diamond³⁴ et Mercury⁵ sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective des molécules et montrer les réseaux de liaisons hydrogènes.

III. Les surfaces de Hirshfeld

1. Définition

Dans un cristal, la surface d'Hirshfeld d'une molécule (la promolécule) est la partition de l'espace séparant les atomes qui constituent cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés. On peut définir cette partition comme étant le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques constituant la promolécule et la somme de la densité électronique moyennée des atomes composant le procrystal. D'une manière générale, la surface d'Hirshfeld résulte d'une fonction de distribution $\omega(r)$ définie par l'équation (1)⁶.

$$\omega(r) = \frac{\rho_{\text{promolécule}}(r)}{\rho_{\text{procrystal}}(r)} = \frac{\sum \rho_A(r) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(r) [A \in \text{cristal}]} \quad (1)$$

Où $\rho_A(r)$ est la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau.

La surface d'Hirshfeld n'est définie que lorsque $\omega(r) \geq 0.5$, correspondant à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Pour une structure cristalline donnée et un ensemble de densités électroniques atomiques sphériques, la surface de Hirshfeld est unique. Il existe plusieurs façons de présenter les surfaces de Hirshfeld telles que d_e , d_{norm} ...

2. Propriétés des surfaces d_e et d_i

Le terme d_e signifie la distance qui sépare la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'extérieur de cette surface. Quant à lui, le terme d_i est la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface. Lorsqu'on utilise d_e pour représenter la surface de la molécule analysée, on peut tirer une multitude d'informations concernant les contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. La figure II-17.a. montre un exemple typique de surface de Hirshfeld de l'un de nos composés en considérant le d_e comme mode de représentation. Selon le gradient de couleur employée qui va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune, on peut bien comprendre la relation qui existe entre les atomes situés au sein de cette surface et ceux situés à l'extérieur de cette surface. En effet la couleur rouge indique la présence des courtes distances c'est-à-dire la présence des contacts rapprochés, tandis qu'en allant du vert au bleu, les distances augmentent donc l'emploi de la couleur bleu est un indicateur qu'il y a absence de contacts rapprochés. Il est aussi possible d'utiliser le d_i

afin de générer des représentations graphiques pour dépeindre la surface de Hirshfeld⁷ (fig. II-17.b).

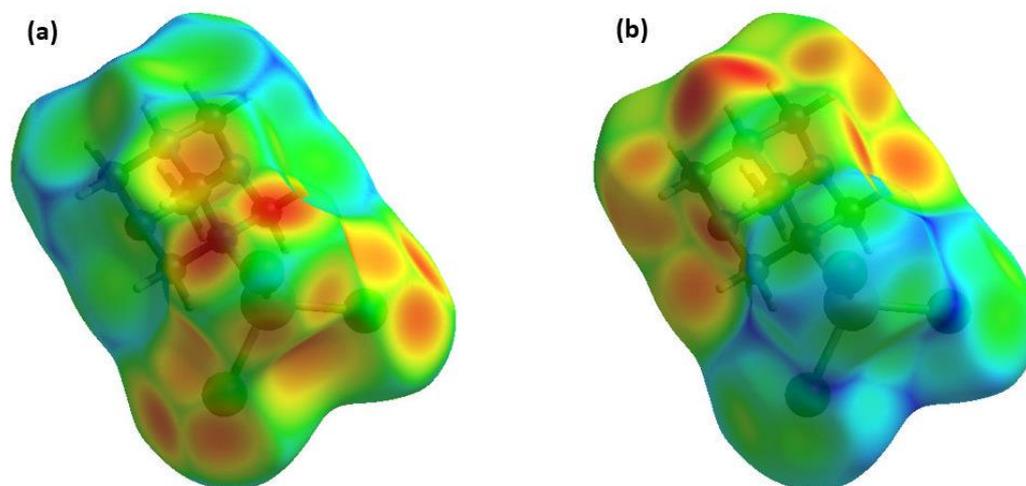


Fig. II-11. Surface d'Hirshfeld du composé [hmtaH]ZnCl₃ (a) présentation d_e (b) présentation d_i

3. Propriétés des surfaces d_{norm}

Une autre façon de dépeindre la surface de Hirshfeld nommée d_{norm} , c'est une représentation qui implique des distances de contact normalisées basées à la fois sur les rayons d_e et d_i en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des d_e et d_i en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse donnée par l'expression (2) suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad (2)$$

Afin d'évaluer les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié, un gradient de couleur encore une fois utilisé qui varie du bleu au rouge en passant par le blanc. Tenant en considération des interactions intermoléculaires, les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs donc absence de contacts rapprochés. Les régions blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considérés. La couleur rouge est utilisée afin de représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins. Donc la couleur rouge met en évidence la

présence d'interactions significatives de nature non covalentes entre des atomes (ou groupe d'atomes) voisins⁸.

❖ Définition d'un rayon de Van der Waals

Le rayon de van der Waals, r_w , d'un atome est défini comme étant le rayon d'une sphère géométrique théorique utilisée, dans beaucoup de raisonnements appropriés, afin de modéliser l'atome. le nom Van der Waals vient de Johannes Diderik van der Waals, lauréat du prix Nobel de physique en 1910, qui a été le premier à reconnaître que les atomes ont une taille finie.

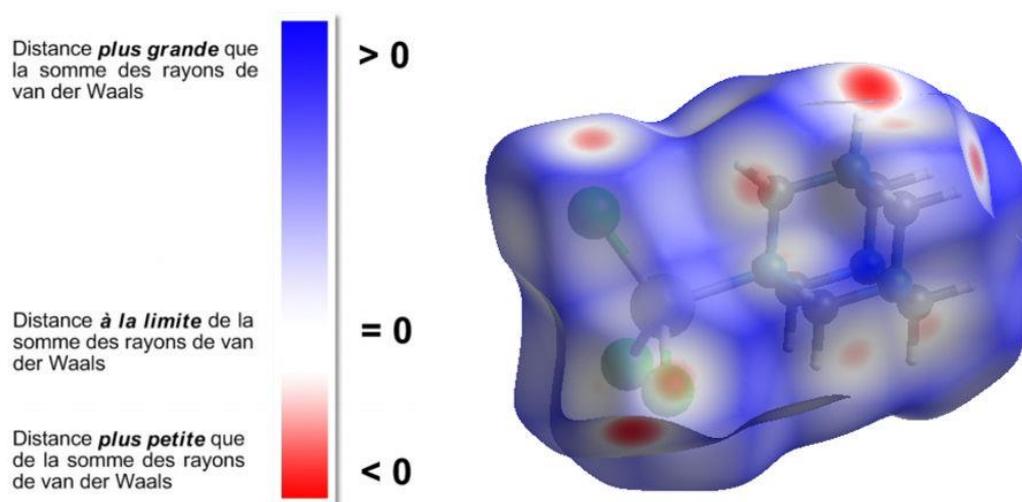


Fig. II-12. Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de $[\text{hmtaH}]\text{ZnCl}_3$ et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface

4. Les empreintes 2D des surfaces de Hirshfeld

Les empreintes 2D des surfaces de Hirshfeld constituent une autre façon d'analyser des informations sur les interactions intermoléculaires contenues dans un cristal étudié. En fait, à chaque point de la surface de Hirshfeld est associée une valeur de d_i et d_e . L'empreinte 2D est un graphique à deux dimensions obtenu en rapportant tous les points correspondant à une paire unique (d_i , d_e) qui met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal. La couleur bleue observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique, par contre, Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse. On peut ainsi répertorier tous les contacts présents dans le cristal et isoler les contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Pour une paire (d_i , d_e), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point. On dit qu'il y a présence de contacts

rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués (équation 3)⁹.

$$d_i + d_e \leq r_i^{\text{vdw}} + r_e^{\text{vdw}} \quad (3)$$

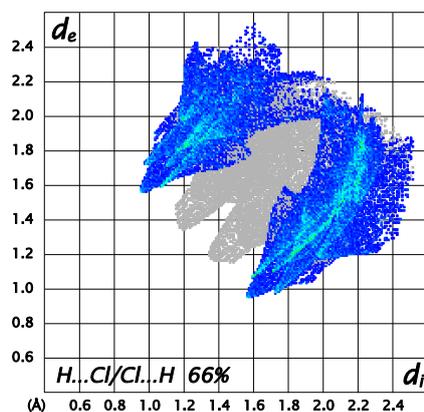


Fig. II-13. exemple d'empreinte digitale 2D dans le composé [hmtaH]ZnCl₃

Les surfaces de Hirshfeld ainsi que les empreintes 2D de tous les composés étudiés dans ce manuscrit ont été déterminés à l'aide du programme CrystalExplorer 3.1¹⁰.

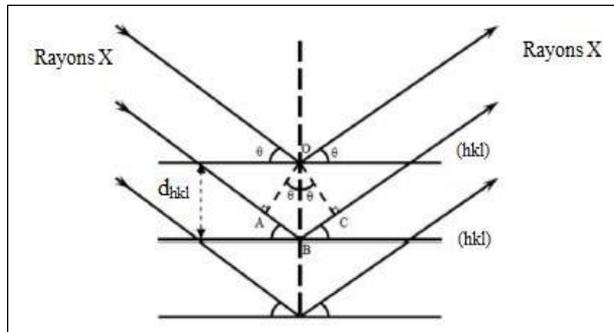
IV. Diffraction des rayons X sur poudre

Le principe de diffraction des rayons X sur poudre est le même que celui du monocristal. En effet, cette analyse présente aussi une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin, comme elle peut donner des informations sur la cristallinité du matériau et elle nous permet de s'assurer de la pureté de la phase.

1. Principe et fonctionnement

On peut définir une poudre en cristallographie comme étant un solide polycristallin qui est par définition formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Ces cristallites sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires.

Lorsqu'on irradie l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatiques, les rayons seront diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$.



- λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X
- d : distance entre deux plans réticulaires
- θ : angle d'incidence des rayons X
- n : l'ordre de la réflexion

Fig. II-14. Illustration de la condition de Bragg

Contrairement à la collecte de données de diffraction des rayons X sur monocristal qui est basée sur le concept du réseau réciproque, la diffraction des rayons X sur poudre utilise le réseau direct seulement. La figure II-12 est une représentation du réseau réciproque où chaque nœud présente un plan réticulaire dans le réseau direct.

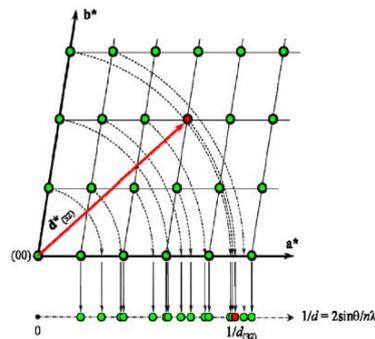


Fig. II-15. Superposition des raies dans la méthode de poudre

Les études par diffraction des rayons X sur poudre ont été réalisées à l'aide de deux diffractomètres. L'un est de type Bruker D8 advance (Fig. II-13) dont la source des rayons X est constituée par une anticathode de Cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) avec un monochromateur en Nickel installé au Laboratoire de Matériaux, Cristallographie et thermodynamique appliquée à la Faculté des Sciences de Tunis. Et l'autre de type RIGAKU D/max 2500 équipé avec une anode tournante en cuivre, fonctionnant à 40 kV et 100 mA, avec un monochromateur en

graphite installé dans l'institut des sciences des matériaux d'Aragón (ICMA) à l'université de Saragosse (Espagne).

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données en diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) est une étape délicate et peut influencer fortement sur les résultats comme dans le cas de la diffraction des rayons X sur monocristal. L'échantillon est broyé dans un mortier en agate afin d'obtenir une poudre assez fine que l'on tamise sur le support conduisant à l'obtention d'un échantillon sous forme de disque d'environ 15 mm en évitant de lisser la surface pour ne pas créer d'orientation préférentielle des grains qui conduirait à favoriser certains plans de diffraction.

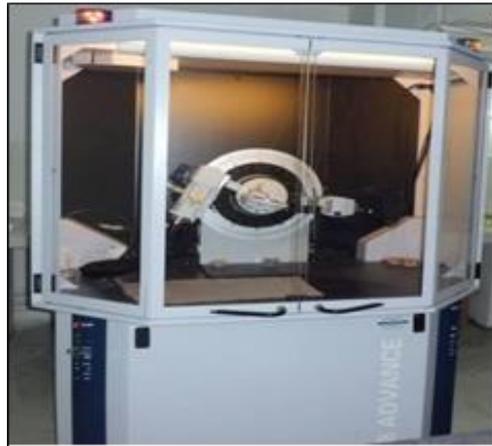


Fig. II-16. Le diffractomètre à deux cercles « Bruker D8 Advance » installé au Laboratoire de Matériaux et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Tunis

Une fois l'échantillon est placé à l'intérieur du diffractomètre, il subit une rotation de 2θ avec une vitesse angulaire constante. L'intensité diffractée (nombre de coups reçus lors du comptage) est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Il existe deux types d'acquisition possibles qui diffèrent par la vitesse de balayage utilisé : Une dite rapide ou aussi de routine ; elle permet de connaître l'état cristallin du matériau : à l'aide de la base de donnée de poudre ICDD¹¹ inclus dans le programme X'Pert HighScore¹² on peut déterminer rapidement la nature du matériau s'il est connu ou évidemment l'ensemble de phases existant dans la poudre dans le cas d'une poudre polyphasée. On peut confirmer ces résultats préliminaires avec l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld¹³ qui nécessite une acquisition lente. La différence entre les types d'acquisition est le pas et le temps de pose pour chaque pas. Pour un affinement Rietveld, le nombre de données par inconnu influe beaucoup sur la qualité de l'affinement.

2. Affinement du diffractogramme de poudre : méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffraction de rayons X sur poudre. Elle a été développée en 1969 par le cristallographe Néerlandais Hugo Rietveld¹⁴. La méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallin afin que ce diffractogramme doive être le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon cette approche, le caractère essentiel de la méthode est de reconnaître le profil d'un diagramme de poudre comme la somme de toutes les raies individuelles hkl , puis de considérer chaque point comme une observation. Cette méthode repose sur une confrontation des données expérimentales au diagramme calculé sur la base d'un modèle structural et d'un modèle « non-structural », c'est-à-dire, le diagramme de diffraction expérimental est ajusté en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales, les paramètres structuraux et micro structuraux de l'échantillon. Les intensités calculées sont déterminées en chaque point et celle de fond continu à l'aide de l'équation suivante :

$$y_{ci} = y_{bi} + S \sum_{K=1}^{K_n} M_K L_{pk} P_K A |F_K|^2 \Omega_{iK}$$

Où

K : indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i ,

y_{bi} : l'intensité du fond continu à i pas de mesure,

S : le facteur d'échelle,

M_K : le facteur de multiplicité de la $K^{\text{ième}}$ réflexion,

L_{pk} : le facteur de Lorentz-polarisation,

P_k : le facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle,

A : le facteur d'absorption,

F_k : le facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique),

Ω_{ik} : la fonction de profile expérimental décrivant les pics,

En effet, Pour rassurer de la qualité de l'affinement et le considérer comme terminé, on utilise en général plusieurs critères d'ajustement. Par analogie aux critères utilisés pour l'affinement de structures par diffraction sur monocristaux, différents critères sont ainsi utilisés pour la méthode de Rietveld. On utilise fréquemment le facteur de profil pour rendre compte de la qualité de l'affinement :

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i}$$

De plus pour permettre la comparaison avec les résultats d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, on calcule habituellement le facteur de Bragg :

$$R_{\text{bragg}} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{\text{cal}}|}{\sum_k I_k}$$

Le facteur de Bragg représente le meilleur moyen pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Il est possible aussi de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le « *goodness of fit* » : χ^2

$$\chi^2 = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}}$$

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i \cdot Y_{ci}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum_i w_i \cdot Y_i^2 \cdot (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme et P le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement. Ces facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, de la position et de la surface des pics.

Le logiciel utilisé dans ce travail est le programme Expo 2014¹⁵.

V. Spectroscopie Infrarouge

1. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour caractériser une

molécule qui est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Cette absorption se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. Il s'agit d'identifier des groupes chimiques présents dans le matériau analysé car les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon, sont caractéristiques de ces groupements. Cette technique d'analyse non destructive est simple à mettre en œuvre : Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Les bandes observées à un nombre d'onde faible vers 500 cm^{-1} nous permettent de confirmer la présence du métal dans la structure.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations :

- **Vibrations de valence ou d'élongation "stretching" symbolisé par ν** : vibrations de deux atomes au cours desquelles la distance interatomique varie le long de l'axe de la liaison. On rencontre les vibrations ν_s (symétrique) et ν_{as} (asymétrique). Ce dernier nécessite le plus d'énergie correspondant au plus grand nombre d'ondes. Elles se trouvent dans le domaine spectral : $4000 - 1000\text{ cm}^{-1}$.
- **Les vibrations de déformation angulaire** : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. Elles peuvent se produire dans le plan ou hors du plan

Les vibrations de déformation, plus faibles que celles de valence, sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement. Ces vibrations constituent la région du spectre dite « empreinte digitale » (1600 à 600 cm^{-1}). Elles sont souvent difficiles à attribuer compte tenu de leur recouvrement, mais permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un composé aromatique.

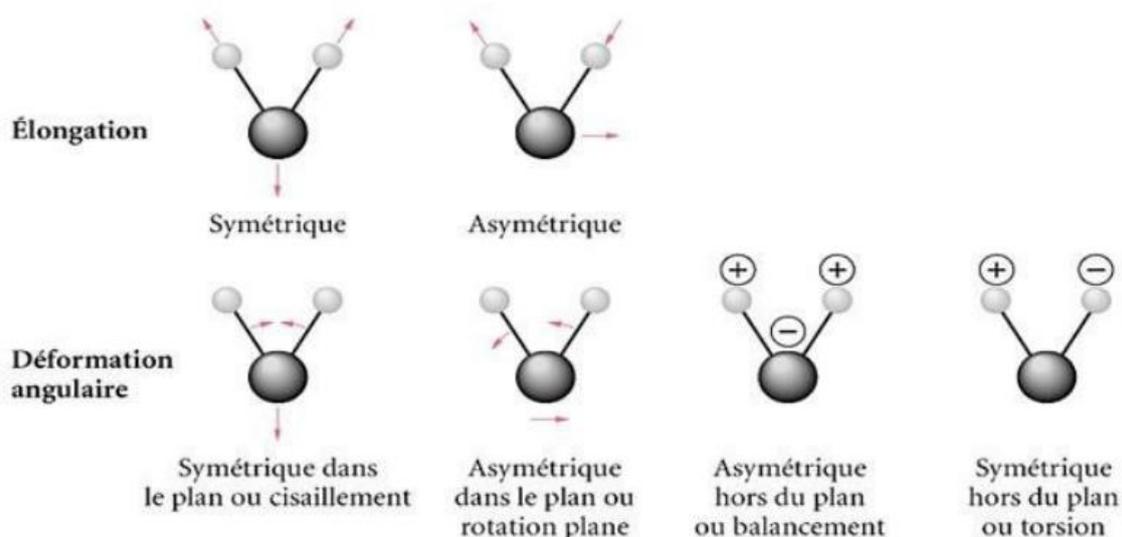


Fig. II-17. Représentation des modes de vibration d'élongation et de déformation

2. Enregistrement de spectre

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Perkin-Elmer 100 FT-IR avec accessoire ATR installé dans l'institut des Sciences des matériaux d'Aragón à l'université de Saragosse (Espagne). Le domaine spectral accessible s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . L'analyse consiste à mettre sous pression un échantillon cristallin pur. Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés, à température ambiante, en mesurant l'intensité du rayonnement absorbé en fonction de la fréquence (ou de la longueur d'onde) de la lumière incidente.



Fig. II-18. Spectromètre IR

VI. L'analyse thermique

1. Généralité

L'analyse thermique désigne l'ensemble de technique permettant la mesure, en fonction de la température ou du temps, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique ou chimique quelconque d'un matériau. L'échantillon, qui est en général placé dans une enceinte dont le programme de température est contrôlé subit un refroidissement ou un échauffement pour effectuer ces mesures. L'ATD, l'ATG et la DSC sont Les méthodes d'analyses thermiques des solides qui sont largement utilisés car ils permettent l'étude du comportement en fonction de la température de tout matériau solide subissant des modifications soit de structure (transition, changement de phase) ou/et de composition (déshydratation, décomposition, oxydation). Parmi ces méthodes d'analyses thermiques, on a juste utilisé l'analyse thermogravimétrique pour la caractérisation de nos composés.

2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique ATG mesure la perte de masse d'un échantillon, induite thermiquement, en fonction de la température appliquée. Par conséquent, les analyses de TG sont restreintes aux transitions provoquant de changement de masse que ce soit perte ou gain de masse et sont largement utilisées pour étudier les processus de désolvation et de décomposition thermique. C'est un outil intéressant permettant l'identification des différents événements thermiques.

Le principe de mesure de cette analyse est simple, il consiste à mesurer la masse d'un échantillon chauffé (ou refroidi) dans un creuset au moyen d'une microbalance qui permet d'enregistrer des variations au milligramme près dont l'atmosphère peut être contrôlée (par ventilation ou par un écoulement gazeux). Dans le but de mesurer le comportement thermique réel de l'échantillon (et pas celui du creuset), le thermocouple doit être placé le plus près possible de la poudre.

La précision des mesures dépend fortement de l'échantillon et de l'appareillage. La vitesse de chauffe (ou de refroidissement) du creuset affecte significativement les températures de transition, alors que l'atmosphère gazeuse de l'enceinte de mesure peut influencer la nature des réactions thermiques. L'échantillon lui-même joue un rôle important sur la qualité des données obtenues. En effet, les paramètres comme la quantité d'échantillon, la nature des gaz dégagés, la répartition granulométrique des particules, et la conductivité thermique influencent les thermogrammes obtenus.

3. Appareillage de l'analyse thermogravimétrique ATG

L'instrument d'analyse thermique utilisé dans ce travail est de type TA STD-2960 qui fonctionne dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 1500°C. Nos échantillons sont chauffés jusqu'à 500°C avec une vitesse de 10°C/min sous flux d'Azote. Ces mesures sont d'une grande importance car elles apportent des informations essentielles pour la résolution structurale (présence ou absence de molécules d'eau avec possibilité de distinguer entre molécule d'eau de solvation ou molécule d'eau de coordination).



Fig. II-19. Appareil ATG/ATD de type TA STD-2960

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail ainsi que les dispositifs expérimentaux associés. En effet, le principe de chaque technique a été rappelé et l'instrumentation correspondante a été décrite pour les besoins de nos études. Dans ce qui suit, on va, présenter l'ensemble des résultats obtenus grâce à la mise en œuvre de l'ensemble des techniques mentionnées précédemment.

In this chapter, we have exposed the different characterization techniques used in this work as well as the associated experimental devices. Indeed, the principle of each technique has been remembered and the corresponding instrumentation has been described for the needs of our studies. In the following, we will present the results obtained through the implementation of all the techniques mentioned above.

Références bibliographiques

1. Enraf–Nonius. Enraf-Nonius CAD-4 EXPRESS. *Delft. The Netherlands* (1995).
2. A.C.T. North, D.C. Phillips, F. S. M. No Title. *Acta Crystallogr A* **24**, 351 (1968).
3. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. 3–8 (2014).
doi:10.1107/S2053229614024218
4. Brandenburg, K. Crystal Impact GbR. *Bonn, Ger.*
5. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, T. and van der S. No Title. *J. Appl. Crystallogr* **39**, 453 (2006).
6. Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm* **11**, 19–32 (2009).
7. McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Mitchell, A. S. *Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **60**, (2004).
8. McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chem. Commun.* 3814–3816 (2007). doi:10.1039/b704980c
9. Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm* **4**, 378–392 (2002).
10. S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. J. & Spackman, M. A. CrystalExplorer 3.1. *Univ. West. Aust.* (2012).
11. International Centre for Diffraction Data copyright JCPDS-ICDD. (2003).
12. PANalytical BV, Almelo, Les Pays-Bas. (2004).
13. H.M. Rietveld. No Title. *J. Appl. Crystallogr* **2**, 65 (1969).
14. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71 (1969).
15. Creation, P. D. F. & Wordpress, S. Expo2014 Crystal structures solution by powder diffraction. 1–160 (2017).

Chapitre III

Etude des composés hybrides à base de Zinc et de l'Hexaméthylènetétramine

Introduction

L'hexaméthylènetétramine (HMTA), en tant que ligand tétradenté potentiel ou accepteur de liaisons hydrogène, semble tout à fait appropriée dans les systèmes d'auto-assemblage. Il est donc intéressant d'étudier l'interaction du ligand hexaméthylènetétramine avec l'atome de zinc, vu que ce dernier est très utilisé pour élaborer des composés de coordination et cela grâce à sa configuration électronique en d^{10} qui lui offre une haute flexibilité pour adopter différentes géométries. Les géométries les plus connues des composés du zinc à l'état solide sont : la géométrie tétraédrique (coordenance 4)¹⁻³, pyramide à base carrée (coordenance 5)⁴ et octaédrique (coordenance 6)^{5,6}.

Dans ce contexte, on présente dans ce chapitre III les résultats des études détaillées des trois composés hybrides à base de zinc et de l'hexaméthylènetétramine, de formules $[\text{hmtaH}]\text{ZnCl}_3$, $(\text{hmtaCH}_2\text{OH})\text{ZnCl}_3$ et $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{hmtaZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Dans un premier temps on décrit la méthode de synthèse et les conditions de préparation des monocristaux des composés étudiés. Ensuite, on présente l'étude structurale et l'analyse des surfaces de Hirshfeld des deux complexes anhydres $[\text{hmtaH}]\text{ZnCl}_3$ et $(\text{hmtaCH}_2\text{OH})\text{ZnCl}_3$. Ces complexes possèdent en commun la même partie organique et la même géométrie de coordination de l'atome de zinc. Ce dernier occupe le centre d'un tétraèdre formé de trois atomes de chlore et un atome d'azote provenant du ligand organique. Ce chapitre présente également les résultats de l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal du composé hémihydraté $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. L'originalité de la phase élaborée est vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre. L'obtention de la phase pure nous a permis l'étude vibrationnelle par spectroscopie infra-rouge ainsi que l'analyse thermique ATG-DTG. L'étude détaillée des surfaces de Hirshfeld et des empreintes digitales facilitent l'interprétation des interactions intermoléculaires dans les architectures supramoléculaires.

I. Méthode de synthèse et préparation des cristaux des composés étudiés

1. Méthode de synthèse

Après plusieurs tentatives de synthèse utilisant différentes méthodes et différentes températures variant de l'ambiante à 180°C, la méthode de croissance à température ambiante par évaporation lente du solvant volatil s'est avérée convenable pour la croissance des monocristaux contrairement aux autres méthodes essayés (méthode hydrothermale et méthode de diffusion) (figure1). De plus, cette méthode présente l'avantage d'être simple à réaliser. Généralement, le processus de cristallisation en solution commence par l'obtention d'une solution sursaturée. La solution de départ est agitée afin de dissoudre tous les précurseurs. Les cristaux apparaissent par évaporation lente du solvant à l'ambiante.

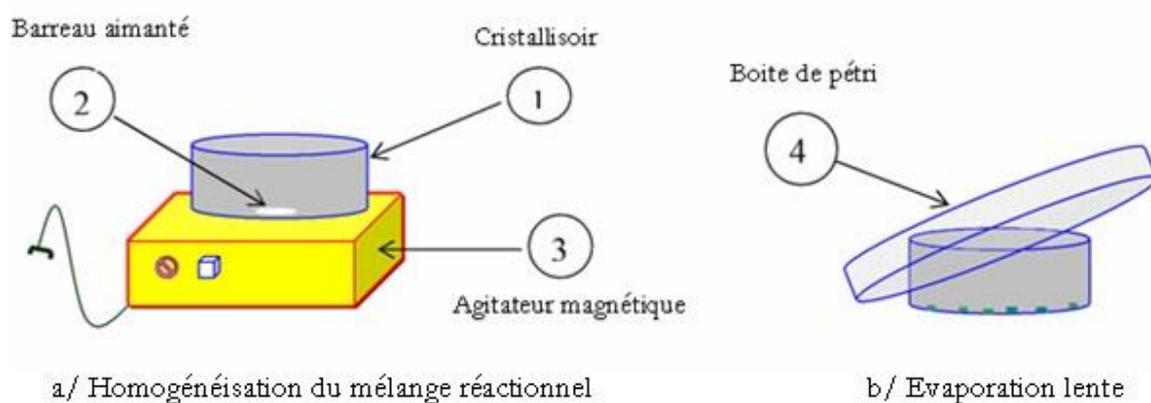


Fig. III.1. Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des cristaux par chimie douce.

2. Produits de départ :

Les caractéristiques des réactifs utilisés pour la préparation des phases étudiées sous forme de monocristaux sont rassemblées dans le tableau III.1 ci-dessous :

Tableau III.1. : Produits de départ utilisés dans la synthèse des cristaux

Réactifs	Formules	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Marque
Sulfate de zinc heptahydraté	ZnSO ₄ .7H ₂ O	287,53	Fluka
Hexaméthylènetétramine	C ₆ H ₁₂ N ₄	140,19	Riedel-de Haëm
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	Fluka

3. Préparation des monocristaux des composés étudiés

Les conditions de synthèse pour les trois nouveaux composés étudiés dans ce chapitre sont résumées dans le tableau ci-dessous. En modifiant les proportions molaires des réactifs, on a pu synthétiser trois composés hybrides à base de zinc et de l'hexaméthylènetétramine (hmta).

Tableau III.2. : Tableau représentatif des conditions de synthèse

	Composé 1	Composé 2	Composé 3
Formule chimique	[hmtaH]ZnCl ₃	(hmtaCH ₂ OH)ZnCl ₃	[Zn(H ₂ O) ₆] [hmtaZnCl ₃] ₂ ·0.5H ₂ O
Réactifs utilisés	ZnSO ₄ ·7H ₂ O + hmta (C ₆ H ₁₂ N ₄) + HCl (37%)		
Proportions molaires Zn : hmta	1 : 1	2 : 1	1 : 1
Solvant	Eau + quelques millilitres de HCl (37%)		
pH de la solution	Entre 3 et 4		
Durée de l'agitation thermique	Agitation modérée pendant à peu près 2 heures à T ambiante		
Voie de synthèse	Evaporation lente à température ambiante		
Conditions d'évaporation	Boîte de pétri fermée par un parafilm percé de quelques trous		
Temps nécessaire à la germination	Entre 1 et 2 semaines		
Morphologie cristalline	Prisme	Prisme	Irrégulier
Couleur	Incolore		

On note que les deux composés 1 et 3 ([hmtaH]ZnCl₃ et [Zn(H₂O)₆][hmtaZnCl₃]₂·0.5H₂O) sont obtenus à partir d'une même préparation. Cette préparation consiste à la dissolution dans l'eau de 0,51g de sulfate de zinc heptahydraté ZnSO₄·7H₂O, 0,25g de l'hexaméthylènetétramine (C₆H₁₂N₄) et quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl(37%). Le rapport molaire Zn : hmta est égale à 1 : 1. Ce mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique jusqu'à homogénéisation de la solution. Après quelques jours d'évaporation lente du solvant à la température ambiante, on a observé l'existence de deux formes de cristaux de morphologie différente. L'étude structurale effectuée par la suite a confirmé qu'il s'agit bien des deux composés différents. Le complexe 2 ((hmtaCH₂OH)ZnCl₃) a été obtenu par la même méthode décrite précédemment et à partir des précurseurs pris dans le rapports molaire Zn : hmta = 2 : 1.

II. Etude Structurale et analyse de surface de Hirshfeld du complexe [hmtaH]ZnCl₃

1. Etude structurale de composé [hmtaH]ZnCl₃

a) Détermination de la structure

Les intensités diffractées par un monocristal incolore sous forme de prisme du composé (C₆H₁₃N₄)ZnCl₃ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles de type Enraf-Nonius utilisant la radiation monochromatique K_α du Molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), piloté par le logiciel CAD-4 Express⁷.

Les données brutes ont été traitées à l'aide des programmes disponibles dans la chaîne WinGX⁸. La structure a été résolue dans le système orthorhombique, tout d'abord dans le groupe d'espace Pbnm, ensuite transformée vers le groupe d'espace conventionnel Pnma suite à une alerte observée dans le fichier cif par checkcif.

La structure a été résolue par la méthode directe à l'aide du programme SIR92⁹ qui a permis de localiser l'atome de zinc, les atomes du chlore, d'azote et quelques atomes de carbone. Les atomes restants ont été localisés à partir de synthèses de Fourier-différence successives par l'intermédiaire du programme SHELXL- 97¹⁰.

Les atomes d'hydrogène du ligand organique liés aux atomes de carbone et d'azote ont été calculés géométriquement, les paramètres de déplacement isotrope ont été affinés en imposant des contraintes à l'agitation thermique : $U_{\text{iso}}(\text{H})=1,2U_{\text{eq}}$ (de l'atome de carbone ou de l'azote porteur).

Une correction d'absorption par Ψ -scan a été appliquée. L'affinement final de tous les paramètres géométriques et thermiques anisotropes converge vers des valeurs de reliabilité très acceptables (tableau III-3).

Les résultats des affinements de la structure (C₆H₁₃N₄)ZnCl₃ sont transcrits dans le tableau III.3. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes sont consignés dans l'annexe (Tableau x et y).

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins Diamond 3.2¹¹.

Tableau III.3. : Données cristallographiques, conditions de la collecte des intensités et résultat de l'affinement final de la structure du composé $(C_6H_{13}N_4)ZnCl_3$

Données cristallographiques

Formule : $C_6H_{13}Cl_3N_4Zn$	Paramètres de la maille : $a = 13,793 (2) \text{ \AA}$, $b = 10,431 (2) \text{ \AA}$, $c = 7,789 (2) \text{ \AA}$
Forme du cristal : Prisme	Volume de la maille : $V = 1120,6 (4) \text{ \AA}^3$
Dimensions du cristal : $(0,46 \times 0,34 \times 0,48)$	Nombre de groupements formulaires par maille : $Z = 4$
Couleur : Incolore	Coefficient d'absorption linéaire (mm^{-1}) : 2,87
Masse molaire ($g.mol^{-1}$) : $M = 312,92$	Température (K) : 293
Système cristallin : Orthorhombique	F(000) : 628
Groupe d'espace : Pnma	

Collecte de données

Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD4	
Radiation	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,7101 \text{ \AA}$)	
Monochromateur	Graphite	
Mode de balayage	ω -2 θ	
Domaine angulaire	$\theta_{\min} = 3,0^\circ$, $\theta_{\max} = 27,0^\circ$ $h = -1 \rightarrow 17$; $k = -13 \rightarrow 13$; $l = -9 \rightarrow 5$	
Nombre des réflexions mesurées:	4269	
Nombre des réflexions indépendantes :	1287	[$R_{int} = 0,016$]
Nombre des réflexions observées	1138	[$I > 2\sigma(I)$]

Affinement basé sur F^2

Facteur de reliabilité non pondéré	$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,027$
Facteur de reliabilité pondéré	$wR(F^2) = 0,097$
Nombre de paramètres variables/Nombre des réflexions indépendantes	76/1287
Fiabilité de l'affinement	$S = 0,831$
Densité électronique résiduelle minimale	$\Delta\rho_{\min} = -0,48 \text{ e \AA}^{-3}$
Densité électronique résiduelle maximale	$\Delta\rho_{\max} = 0,42 \text{ e \AA}^{-3}$
Shift	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$

b) Description de la structure

La structure du composé [hmtaH]ZnCl₃ est formée par des entités complexes [hmtaH]ZnCl₃. Ces groupements s'arrangent en couche parallèles à (101). La cohésion entre les molécules est assurée par des liaisons hydrogène N-H...Cl et C-H...Cl dans une couche et par des liaisons de Van der Waals entre couches.

Le détail de la structure montre que l'unité structurale du composé [hmtaH]ZnCl₃ est formée d'un ion Zn²⁺ lié à trois ions chlorures et un atome d'azote provenant du ligand organique l'hexaméthylènetétraminium (C₆H₁₃N₄) fig. III-2. La neutralité électrique du composé est bien vérifiée puisque l'un des atomes d'azote du ligand organique est protoné. Dans cette environnement tétraédrique de l'ion Zn²⁺, la distance Zn-N est égale à 2.1230(2) Å tandis que les distances Zn-Cl sont Zn-Cl₁ = 2.2241(9) et Zn-Cl₂ = 2.2505(7) Å. Les angles des liaisons N-Zn-Cl sont de 107.15(4) et 108.91(6) ° alors que les angles Cl-Zn-Cl sont de 105.31(4) et 113.95(2) (Tableau III.4).

On note que cette molécule complexe présente un miroir perpendiculaire à **b** passant par les atomes Zn1, Cl1, N1, N2, C1 et C4.

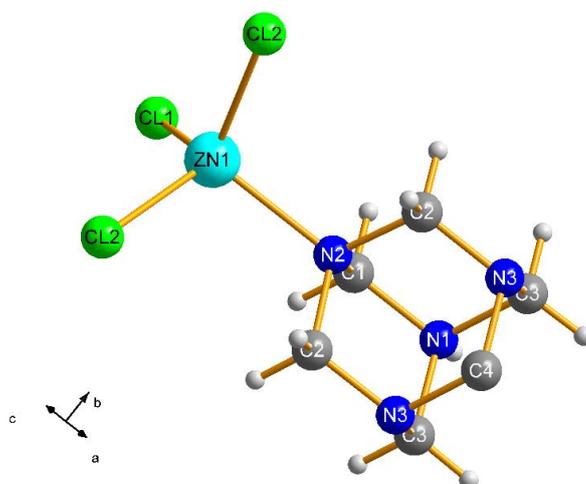


Fig. III-2. Représentation de l'unité formulaire du composé (C₆H₁₃N₄)ZnCl₃

Tableau III.4. : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans le tétraèdre ZnCl₃N

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaisons (°)	
Zn ₁ —N ₂	2.1230 (2)	N ₂ —Zn ₁ —Cl ₁	108.91 (6)
Zn ₁ —Cl ₁	2.2241 (9)	N ₂ —Zn ₁ —Cl ₂ ⁱ	107.15 (4)
Zn ₁ —Cl ₂ ⁱ	2.2505 (7)	Cl ₁ —Zn ₁ —Cl ₂ ⁱ	113.95 (2)
Zn ₁ —Cl ₂	2.2505 (7)	N ₂ —Zn ₁ —Cl ₂	107.15 (4)
		Cl ₁ —Zn ₁ —Cl ₂	113.95 (2)
		Cl ₂ ⁱ —Zn ₁ —Cl ₂	105.31 (4)

En examinant les différentes projections de la structure du composé $(C_6H_{13}N_4)ZnCl_3$ (figures III.3, III.4 et III.5), on remarque que les tétraèdres $ZnCl_3N$ s'étendent en couches parallèles au plan (a, c).

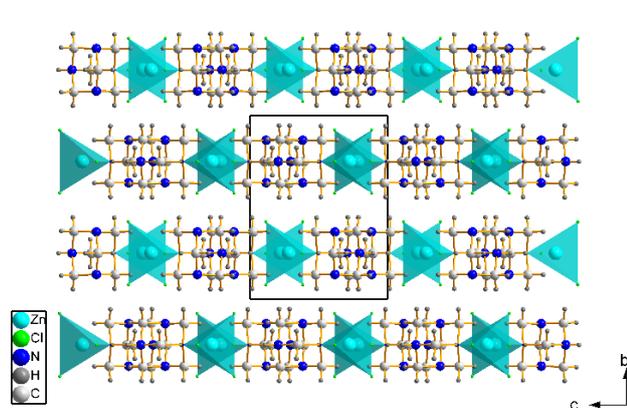


Fig. III.3. Projection de la structure du composé $(C_6H_{13}N_4)ZnCl_3$ selon a

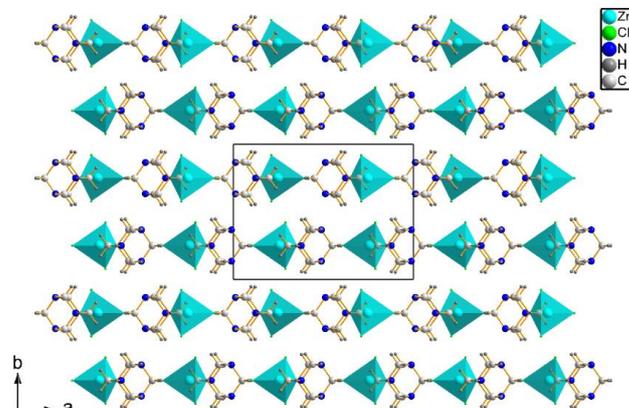


Fig. III.4. Projection de la structure du composé $(C_6H_{13}N_4)ZnCl_3$ selon c

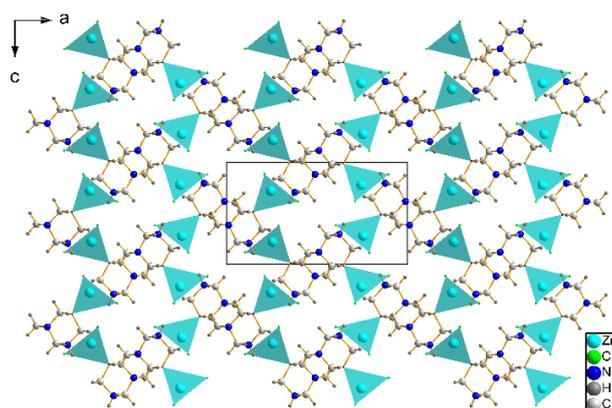


Fig. III.5. Projection de la structure du composé $(C_6H_{13}N_4)ZnCl_3$ selon b

La figure III.6 montre la cohésion des molécules $(C_6H_{13}N_4)ZnCl_3$ dans une couche. En effet, des liaisons hydrogène de type N-H...Cl permettent la progression selon c, alors que la progression selon a est assurée par des liaisons hydrogène relativement plus faibles de type C-H...Cl. Le tableau III.5 regroupe les caractéristiques géométriques de ces liaisons hydrogène.

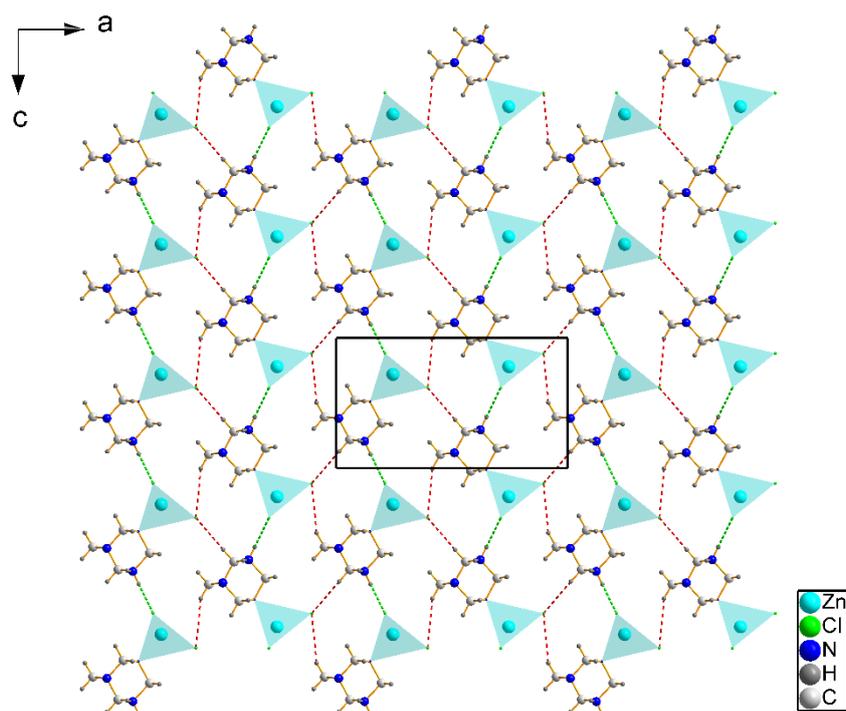


Fig. III.6. Projection d'une couche selon *b*

Tableau III.5. : caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans $(C_6H_{13}N_4)ZnCl_3$

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1—H1... Cl2	0.841	2.633	3.300	137.32
N1—H1... Cl2 ⁱ	0.841	2.633	3.300	137.32
C1—H1A... Cl2	0.970	2.762	3.672	156.56
C1—H1B... Cl2	0.970	2.762	3.672	156.56
C2—H2B... Cl2	0.970	2.904	3.778	150.34
C3—H3A... Cl1	0.970	2.800	3.683	151.85
C4—H4A... Cl1	0.970	2.977	3.882	155.63

Codes de symétrie : $(x, y, z+1)$; $(x, -y+1/2, z+1)$; $(-x+1/2, y-1/2, z+1/2)$; $(-x+1/2, -y+1, z+1/2)$; $(-x+1/2, -y+1, z+1/2)$; $(x+1/2, y, -z+5/2)$; $(x+1/2, y, -z+3/2)$

On note que la cohésion entre couches est assurée uniquement par des liaisons de Van der Waals.

2. Analyse de surface de Hirshfeld

La surface de Hirshfeld du composé étudié est cartographiée selon la représentation (d_{norm}) en utilisant le programme CrystalExplorer 3.1¹², elle est présentée dans la figure 8 ci-dessous. La figure 9 montre les empreintes digitales 2D. Selon cette analyse, les contacts H...Cl/Cl...H contribuent par un pourcentage de 66% des interactions totales de la surface de Hirshfeld, cette contribution est très élevée comparée aux autres interactions (H...N/N...H et H...H), ceci est due probablement aux interactions hydrogène N-H...Cl. Les contributions des interactions H...N/N...H et H...H sont de 7.1% et 25.5%, respectivement des interactions totales de la surface de Hirshfeld. Ces interactions intermoléculaires sont de type Van der Waals.

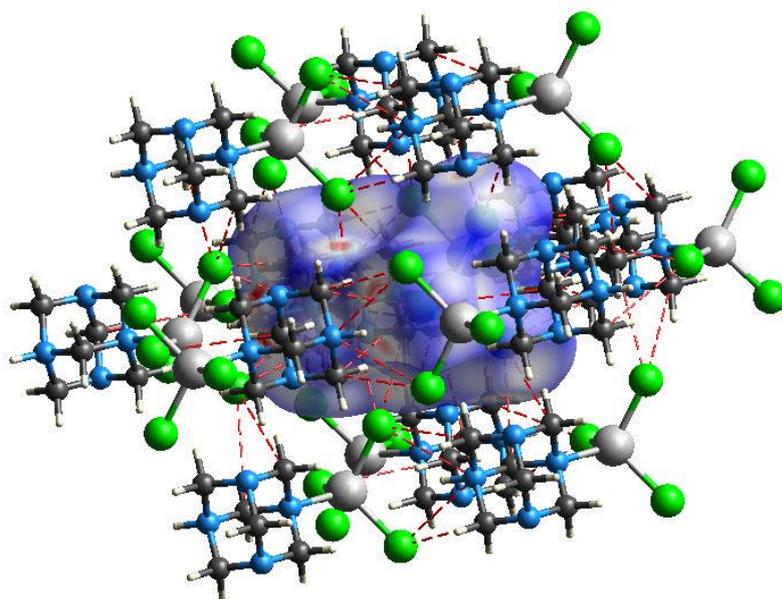


Fig. III.7. Présentation de la surface de Hirshfeld (d_{norm}) du composé $(C_6H_{13}N_4)ZnCl_3$

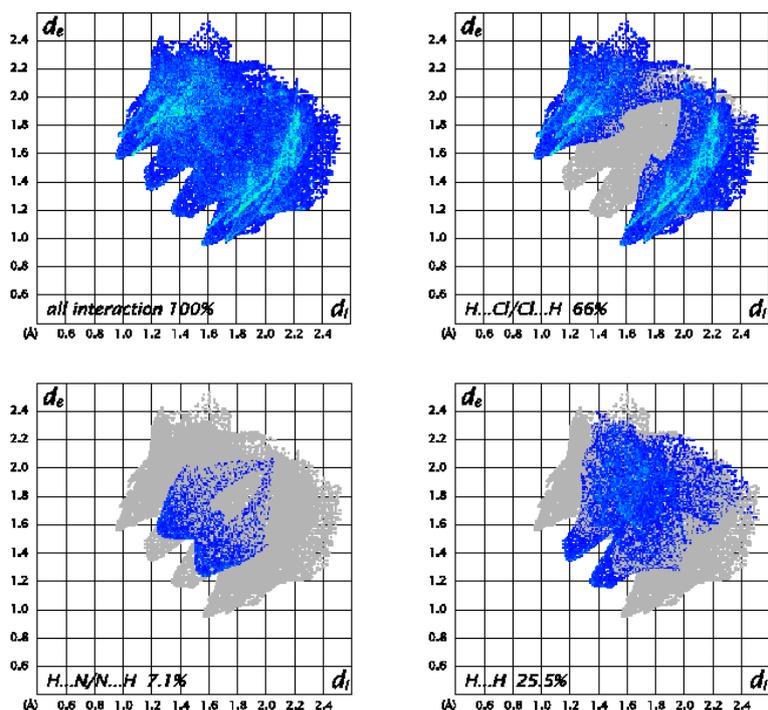


Fig. III.8. Présentation des empreintes 2D du composé $(C_6H_{13}N_4)ZnCl_3$

III. Etude Structurale et analyse de surface de Hirshfeld du complexe $(hmtaCH_2OH)ZnCl_3$

1. Etude structurale

a) Détermination de la structure

Les intensités diffractées par un monocristal de dimension $(0,35 \times 0,49 \times 0,56)$ mm ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles de marque Enraf-Nonius utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les paramètres de la maille déterminés par le diffractomètre avec les réflexions aux bas angles de Bragg ($2-10^\circ$) ont été affinés au moyen de 25 réflexions correspondant à des angles de Bragg plus élevées ($10-15^\circ$), et ce à l'aide du programme CAD4-Express¹³.

La réduction des données brutes ainsi que les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées au moyen du programme XCAD-4⁷. Une correction semi empirique par ψ -scan¹⁴ a été effectuée.

Toutes les données cristallographiques et celles de la collecte sont rassemblées dans le tableau 6.

Tableau III.6. : Données cristallographiques et conditions de la collecte des intensités relatives au composé $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$

Données cristallographiques	
Formule : $C_7H_{15}Cl_3N_4OZn$	Paramètres de la maille : $a = 7,327 (2) \text{ \AA}$; $\alpha = 77,96 (10)^\circ$ $b = 9,226 (2) \text{ \AA}$; $\beta = 86,04 (10)^\circ$ $c = 9,522 (2) \text{ \AA}$; $\gamma = 86,92 (10)^\circ$
Forme du cristal : Prisme	Volume de la maille : $V = 627,5 (3) \text{ \AA}^3$
Dimensions : $(0,35 \times 0,49 \times 0,56)$	Nombre de groupements formulaires par maille : $Z = 2$
Couleur : Incolore	Coefficient d'absorption linéaire (mm^{-1}) : 2,58
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) : $M = 342,95$	Température (K) : 293
Système cristallin : Triclinique	F(000) : 348
Groupe d'espace : P-1	
Collecte de données	
Diffractomètre :	Enraf-Nonius CAD4
Radiation :	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,7101 \text{ \AA}$)
Monochromateur :	Graphite
Mode de balayage :	ω - 2θ
Domaine angulaire :	$\theta_{\min} = 2,2^\circ$; $\theta_{\max} = 27,0^\circ$ $h = -9 \rightarrow 2$; $k = -11 \rightarrow 11$; $l = -12 \rightarrow 12$
Nombre des réflexions mesurées :	3390
Nombre des réflexions indépendantes :	2740 [Rint = 0,016]
Nombre des réflexions observées :	2480 [$I > 2\sigma(I)$]

La structure a été résolue avec une symétrie triclinique, dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1. Elle a été résolue par la méthode directe à l'aide du programme SHELXS_97¹⁵ qui a permis de localiser l'atome de zinc. Les atomes restants ont été localisés à partir de synthèses de Fourier différence successives par l'intermédiaire du programme SHELXL_97¹⁰. Un certain désordre d'occupation est observé pour l'atome d'oxygène du groupement C7-OH qui s'avère partagé entre deux positions. En effet, la série de Fourier-différence montre la présence de deux pics de poids peu différents, qui sont tous les deux des positions possibles pour l'atome d'oxygène. Nous avons alors attribué les deux pics à deux atomes d'oxygène en les désignant par O1 et O2, tout en considérant le taux d'occupation comme un paramètre variable. Ce dernier ne change pratiquement plus après quelques cycles d'affinements qui ont conduit aux valeurs : 0,63 et 0,37 pour les atomes O1 et O2 respectivement en utilisant l'instruction SMUP mise en œuvre par le SHELXL.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques anisotropes ont été affinés pour tous les atomes lors des derniers cycles d'affinement. L'affinement conduit aux valeurs finales des facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré suivants $R=2.7\%$ et $R_w(F^2)=7.1\%$. Après le dernier cycle affinement, la formule chimique obtenue est $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$.

Le résultat final de l'affinement est consigné dans le tableau 7.

Les coordonnées atomiques réduites et les facteurs thermiques équivalents sont donnés aux tableaux x (annexe).

Les facteurs anisotropes d'agitation sont regroupés en annexe 1.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme WinGX¹⁵ et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide du programme DIAMOND 3.2¹¹.

Tableau III.7. : Résultats de l'affinement final de la structure du composé $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$

<i>Affinement basé sur F^2</i>	
<i>Facteur de reliabilité non pondéré :</i>	$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]=0,027$
<i>Facteur de reliabilité pondéré :</i>	$wR(F^2)=0,071$
<i>Nombre de paramètres variables :</i>	168
<i>Fiabilité de l'affinement :</i>	$S=1,11$
<i>Densité électronique résiduelle minimale :</i>	$\Delta\rho_{\min} = -0,49 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
<i>Densité électronique résiduelle maximale :</i>	$\Delta\rho_{\max} = 0,55 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
<i>Shift :</i>	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$

b) Description de la structure de composé $(hmtaCH_2OH)ZnCl_3$

La structure du composé $(hmtaCH_2OH)ZnCl_3$ est formée des dimères $2[(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3]$ isolés. La cohésion de la structure est assurée seulement par des liaisons de Van der Waals entre les dimères voisins.

L'unité asymétrique, de la structure du composé $[(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3]$, présentée dans les figures III.10 et III.11 présente un ion Zn^{2+} lié à trois atomes de chlore et à un atome d'azote, provenant de l'entité organique $[C_7H_{15}N_4O]$. Les cations Zn^{2+} occupent ainsi un environnement tétraédrique formé par 3 atomes de chlore et un atome d'azote.

Les valeurs des distances des liaisons Zn-Cl sont comprises entre 2.2102 (7) Å et 2.2586 (7) Å, la liaison Zn-N est de 2.1310 (16) Å. Les valeurs des angles Cl-Zn-Cl se situent entre 110.09

(3)° et 116.30 (3)° et les angles Cl-Zn-N varient de 103.93(5)° à 107.31 (5)°. Ces valeurs sont toutes en accord à celles trouvées dans les groupements analogues relevés de la bibliographie¹⁶.

Les principaux angles de liaisons (°) et distances interatomiques (Å) de l'environnement du zinc sont regroupés dans le tableau 8.

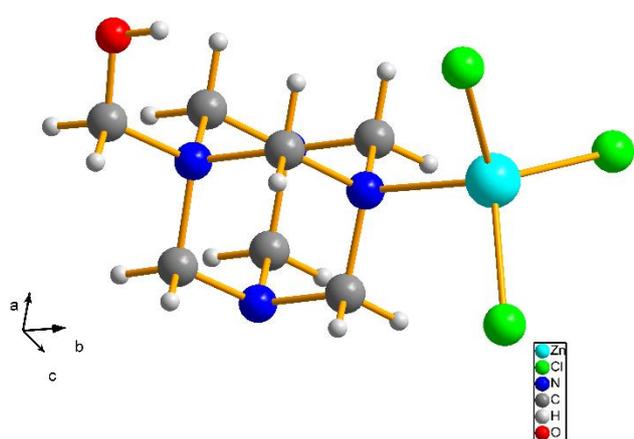


Fig. III.9. Représentation de l'unité asymétrique du composé $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$ montrant une seule position du groupement OH

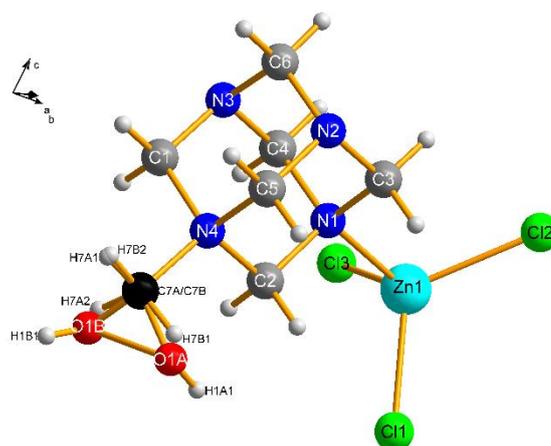


Fig. III.10. Représentation de l'unité asymétrique du composé $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$ montrant la désordre d'occupation du groupement C7-OH (les deux positions possibles du groupement O-H)

Tableau III.8. : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans le tétraèdre $ZnCl_3N$

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaisons (°)	
Zn ₁ —N ₁	2.1310 (16)	N ₁ —Zn ₁ —Cl ₂	107.31 (5)
Zn ₁ —Cl ₂	2.2102 (7)	N ₁ —Zn ₁ —Cl ₁	105.44 (5)
Zn ₁ —Cl ₁	2.2415 (7)	Cl ₂ —Zn ₁ —Cl ₁	116.30 (3)
Zn ₁ —Cl ₃	2.2586 (7)	N ₁ —Zn ₁ —Cl ₃	103.93 (5)
		Cl ₂ —Zn ₁ —Cl ₃	112.71 (3)
		Cl ₁ —Zn ₁ —Cl ₃	110.09 (3)

On peut expliquer la formation du groupement CH₂-OH attaché à la molécule organique l'hexaméthylènetétramine par le mécanisme probable suivant :

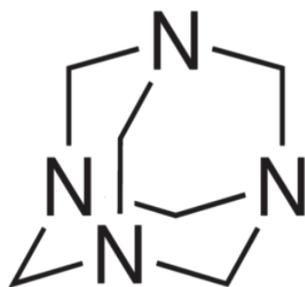
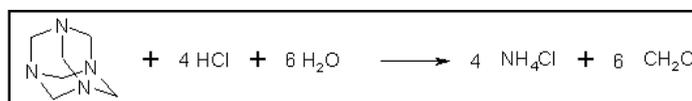


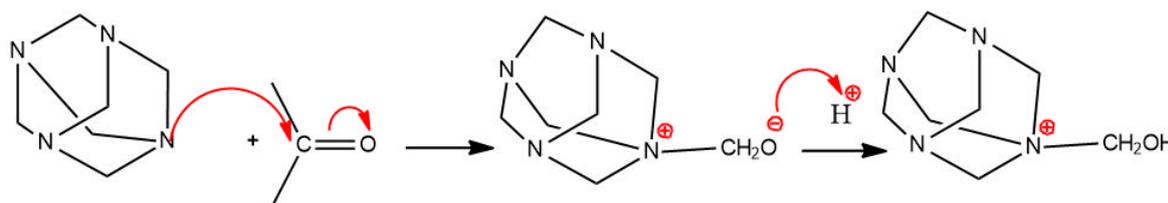
Fig. III.11. L'hexaméthylènetétramine

Le cycle organique qui était au départ $C_6H_{12}N_4$ (figure III.11) a donné naissance en présence de l'acide chlorhydrique HCl à l'aldéhyde H_2CO selon la réaction suivante¹⁷ :



Et par la suite cette base a réagi par l'intermédiaire d'un atome d'azote (N4) avec la molécule H_2CO obtenue, selon une addition nucléophile, pour donner naissance à la molécule $C_7H_{14}N_4O$. Cette dernière a réagi avec un proton H^+ du milieu réactionnel pour former le groupement N^+-H_2C-OH .

Les schémas des différentes réactions sont donnés ci-dessous



Le groupement organique $C_7H_{14}N_4O$ participe à la coordination du zinc par une liaison de coordination (dative) N1-Zn. L'étude structurale détaillée montre que le groupement OH est délocalisée sur deux positions O1H et O2H avec des taux d'occupation respectifs de 62,9% et 37,1% respectivement. Ainsi l'atome de carbone C7 présente deux environnements possibles, soit :

C7A(H7A1H7A2)-O1A-H1A1 à 62,9% ou bien **C7B(H7B1H7B2)-O1B-H1B1** à 37,1% (fig. III.10)

Les entités $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$ s'arrangent en dimères. Chaque dimère est formé par deux entités $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$ liées entre elles par des liaisons hydrogène.

Les figures III.12, III.13 et III.14 présentent les projections de la structure selon a, b et c. Ces figures confirment que les dimères ne sont pas liés entre eux par des liaisons hydrogène, seuls des liaisons de Van der Waals.

En examinant les différentes projections de la structure, on peut remarquer que les tétraèdres $ZnCl_3N$ s'étendent parallèlement au plan (a,c) aux alentours de $y=1/2$ et de part et d'autre de ce plan, se localisent le reste des entités organiques (Figures 12 et 14).

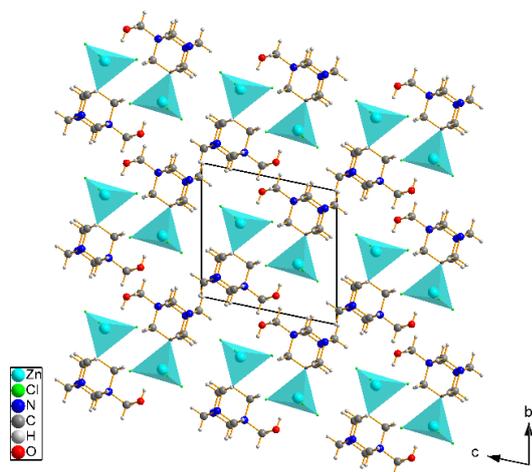


Fig. III.12. Projection de la structure $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$ selon a

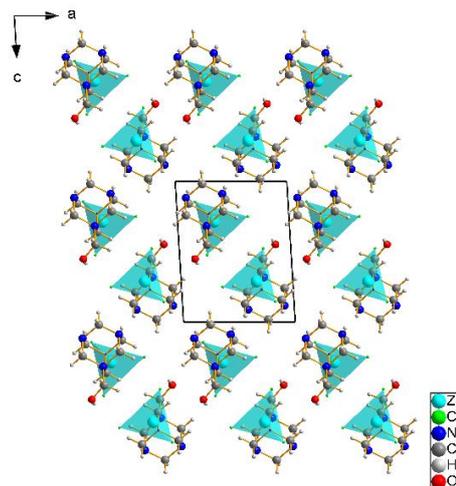


Fig. III.13. Projection de la structure $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$ selon b

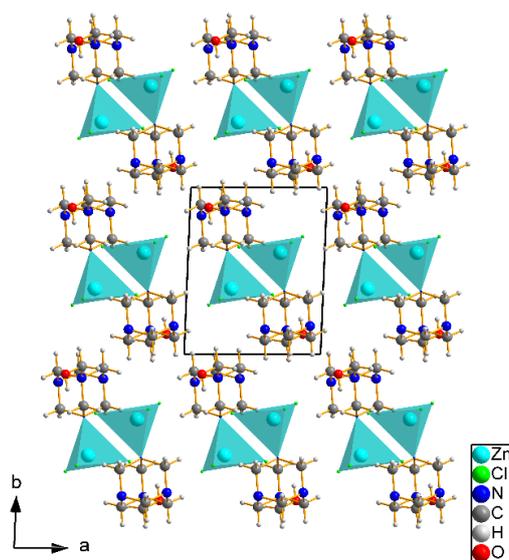


Fig. III.14. Projection de la structure $(C_7H_{15}N_4O)ZnCl_3$ selon c

L'étude détaillée des interactions non covalentes (fig. III.15) montre l'existence des liaisons hydrogène de type O-H...Cl qui s'exercent entre les protons de l'atome d'oxygène du groupement organique et les atomes du chlore du tétraèdre ZnCl₃N assurant la liaison entre deux entités voisines formant ainsi une infinité de dimère. La stabilité et la cohésion de l'édifice cristallin sont assurées par des liaisons faibles de type Van der Waals.

Les principales caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène sont données dans le tableau III.9.

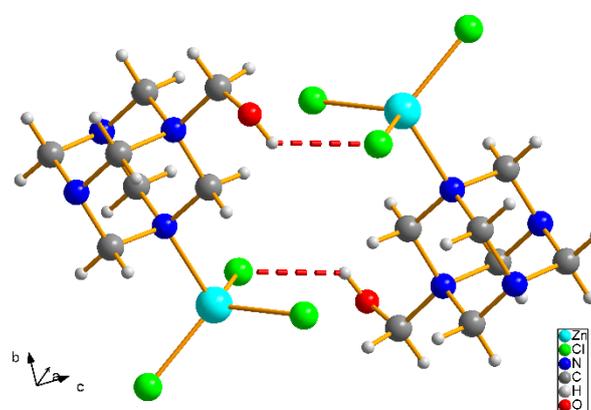


Fig. III.15. Fragment de la structure sous forme d'un dimère montrant les interactions hydrogène

Tableau III.9. : caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans (C₇H₁₅N₄O)ZnCl₃

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O1—HO1... Cl3	0.967	2.166	3.093	160.07
O2—HO2... Cl3	1.099	1.909	2.998	169.85

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

2. Analyse de surface de Hirshfeld

La représentation (d_{norm}) de la surface de Hirshfeld du composé (hmtaCH₂OH)ZnCl₃ est illustrée dans la figure III.16 et les tracés des empreintes 2D sont montrés dans la figure III.17. Les contacts H...Cl/Cl...H participent à la surface de Hirshfeld avec un pourcentage de contribution élevée comparant aux autres interactions égale à 55.7% de totale de la surface. Ils sont attribués aux liaisons hydrogène O-H...Cl qui sont plus ou moins fortes. Les contacts

H...N/N...H et H...O/O...H contribuent par 5.7% et 4.7% respectivement de totale de la surface de Hirshfeld tandis que les interactions de type H...H contribue par 29.9% de totale de la surface, ils sont des interactions intermoléculaires faibles de type Van der Waals.

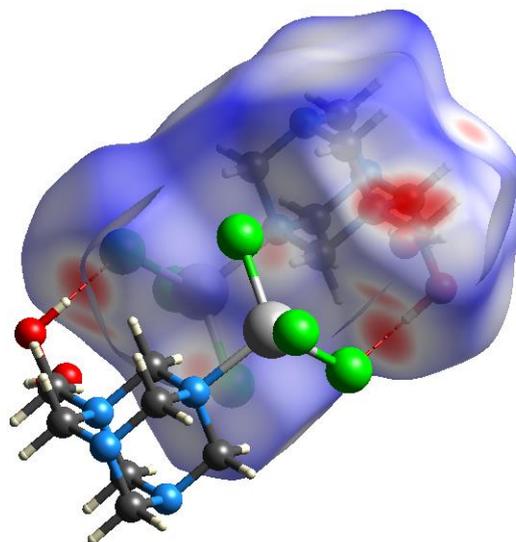


Fig. III.16. Présentation de la surface de Hirshfeld (d_{norm}) du composé $(hmtaCH_2OH)ZnCl_3$

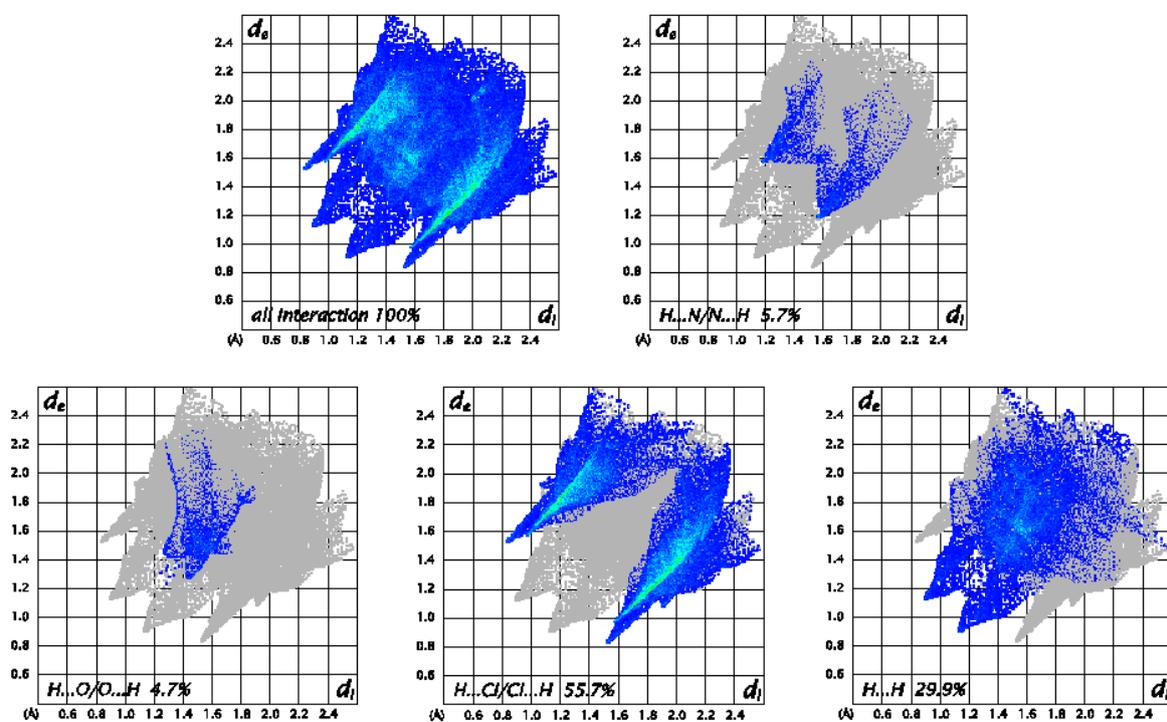


Fig. III.17. Présentation des empreintes 2D du composé $(hmtaCH_2OH)ZnCl_3$

IV. Etude structurale et caractérisation physico-chimique du composé hémihydraté $[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4} ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$

1. Etude structurale du composé $[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4} ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$

a. Détermination de la structure :

Un cristal incolore et irrégulier de $[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4} ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$ a été sélectionné pour l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal et il a été monté sur un diffractomètre de type Oxford à quatre cercles utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été collectées à 100K en appliquant une correction d'absorption multi-scan. Les réflexions sont mesurées dans un domaine angulaire compris entre $3,3$ et $32,4^\circ$ donnant lieu aux limites des indices de Miller (hkl) suivants : ($-14 \leq h \leq 14$; $-14 \leq k \leq 14$; $-26 \leq l \leq 26$). Tous les traitements sont effectués à l'aide des logiciels disponibles dans la plateforme WinGX¹⁸. Le composé cristallise dans le système trigonal, de groupe d'espace $P -3c1$. La structure a été résolue par la méthode directe en utilisant le programme SIR92⁹ qui a permis de localiser la plupart des atomes de Zinc, de Chlore, d'oxygène, d'azote et de carbone et elle a été affinée par les moindres carrés de matrice complète basés sur F^2 en utilisant le programme ShelXL-2014/7¹⁹. Les atomes d'hydrogène de cation et de l'anion sont localisés à partir de la série de Fourier-différence, leurs coordonnées ont été affinées librement et leurs paramètres de déplacement isotrope ont été affinés en imposant des contraintes à l'agitation thermique ($U=xU_{eq}$) ou $x=1/2$ pour les atomes de carbone et $x=1/5$ pour les atomes d'oxygène. La molécule d'eau libre O2w est partiellement occupée et désordonnée autour d'une position spéciale de symétrie 32 à $(0, 0, 1/4)$ et les atomes d'hydrogène de cette molécule d'eau ne sont pas localisés. Les facteurs de reliabilité obtenus après plusieurs cycles d'affinement valent $R = 2.25\%$ et $wR = 5.93\%$. Les principales caractéristiques radiocristallographiques et les conditions des collectes des intensités sont rassemblées dans le tableau 14.

Les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques équivalents sont rapportés en annexe (tableau X). Les facteurs thermiques anisotropes sont donnés en annexe (tableau Y).

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Diamond²⁰ et Mercury²¹.

Tableau III.10. : Données radiocristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

<i>Données radiocristallographiques</i>	
Formule chimique	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (g.mol⁻¹)	806.3
Système cristallin, groupe d'espace	Trigonal, P-3c1
Température (K)	100
a, c (Å)	9.8303 (2), 17.5460 (2)
V (Å³)	1468.38 (4)
Z	2
Type de rayonnement	Mo K α
Coefficient d'absorption μ (mm⁻¹)	3.02
Taille de cristal (mm)	0.56 × 0.38 × 0.31
Collecte des données	
Diffractomètre	Xcalibur, Sapphire3
Correction d'absorption	Multi-scan
T_{min}, T_{max}	0.686, 1.000
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [$I > 2\sigma(I)$]	68418, 1756, 1629
R_{int}	0.037
(sin θ/λ)_{max} (Å⁻¹)	0.753
Affinement	
R[F² > 2σ(F²)], wR(F²), S	0.023, 0.059, 1.11
Nombre de paramètres	81
S (F²)	1.11
$\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$ (e Å⁻³)	-0.66, 0.47
CCDC ID	1823072

b. Description de la structure :

Note sur la nomenclature : Afin de rendre le texte aussi simple que possible, nous utilisons une nomenclature additive pour la discussion des composés considérés. Comme détaillé dans le livre rouge de l'UIPAC²², cette nomenclature met l'accent sur un atome central et les ligands qui y sont attachés. Ainsi, nous désignons l'eau coordonnée comme étant le ligand eau, par opposition à l'eau non coordonnée, pour laquelle nous retenons le terme plus générique «hydrate». Parmi les deux autres systèmes principaux indiqués dans le Livre rouge de l'UIPAC, l'un d'eux, à savoir la nomenclature de composition, ne traite pas des propriétés structurales et pas de distinction entre l'eau coordonnée et non coordonnée.

❖ Description de l'unité structurale

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ cristallise à température ambiante dans le système cristallin trigonal, de groupe d'espace P-3c1 avec $Z=2$. L'unité structurale de notre composé présente un cation $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, deux anions $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{hmt})]^-$ et une demi unité d'eau libre qui est partiellement occupée et désordonnée (fig. III.18). Les différents fragments sont liés entre eux à l'aide des trois types des liaisons hydrogène O-H...O, O-H...N et O-H...Cl.

L'atome Zn1 de l'entité cationique occupe une position spéciale (Wyckoff, position b, symétrie -3) et il est localisé dans le centre d'un octaèdre $\text{Zn1}(\text{O1WH2})_6$ formé par six molécules d'eau équivalentes où la distance Zn1-O1W est égale à 2.0705(10) Å. Les distances des liaisons et les valeurs des angles sont rassemblées dans le tableau III.11. L'octaèdre $\text{Zn1}(\text{O1WH2})_6$ est très légèrement distordu par rapport à la géométrie idéale (voir tableau III.11).

L'atome Zn2 occupe aussi une position spéciale (Wyckoff position d, symétrie 3) et il est tétracoordonné par trois atomes de chlore et un atome d'azote provenant du ligand organique. La distance Zn2-N1 est égale à 2.0852 (16) Å et la distance Zn2-Cl1 est égale à 2.2442 (3) Å. Les valeurs des angles N-Zn2-Cl sont 106.488(9)° et les angles Cl-Zn-Cl sont de valeur 112.283(8)°. Ces valeurs montrent que le tétraèdre est légèrement distordu (voir tableau III.11).

Tableau III.11. : Distances interatomiques et angles de liaison des octaèdres et des tétraèdres ainsi que leurs indices de distorsion ID (Å, °, %)

Bond lengths (Å)		Bond angles (°)	
Octahedron [Zn1(H₂O1W)₆]			
Zn1—O1W	2.0705 (10)	O1W—Zn1—O1W ⁱ	180.0
		O1W—Zn1—O1W ⁱⁱ	89.50 (5)
DI Zn-O = 0		DI O-Zn-O = 0.31	
Tetrahedron [Zn2NCl₃]			
Zn2—N1	2.0852 (16)	N1—Zn2—Cl1	106.488 (9)
Zn2—Cl1	2.2442 (3)	Cl1 ^{vi} —Zn2—Cl1	112.283 (8)
DI Zn-X = 0.0268		DI X-Zn-X = 0.0264	

$$DIb = \frac{\sum_1^i |d_i - d_m|}{v * d_m}$$

$$DIa = \frac{\sum_1^i |a_i - a_m|}{u * a_m}$$

Avec :

d_i : valeur de la distance Zn-X (X=O, N, Cl)

d_m : valeur moyenne de la distance

a_i : valeur de l'angle X-Zn-X

a_m : l'angle moyenne

v : nombre de coordination de zinc

u : nombre des angles dans le polyèdre

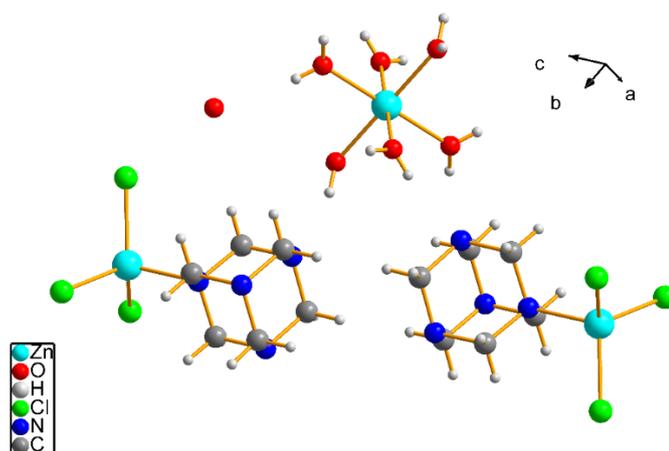


Fig. III.18. la structure moléculaire de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

❖ Projections de la structure

Dans cette structure du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, les cations octaédriques s'alignent le long de l'axe C à $x = y = 0$ où les atomes Zn1 qui occupent les centres de ces octaèdres, résident dans des sites de symétrie -3 à des élévations de $z=0$ et $1/2$. Tandis que les anions tétraédriques s'alignent le long des axes de symétrie 3 à $(1/3, 2/3, z)$ et $(2/3, 1/3, z)$ dont les couches occupées par les anions sont centrées à des élévations de $z=1/4$ et $z=3/4$.

Les cations octaédriques et les anions tétraédriques sont liés entre eux par des liaisons hydrogène de type $\text{O-H}\dots\text{Cl}$ où la distance entre les atomes donneurs et les atomes accepteurs est égale à $3.1759(11)$ Å et la valeur de l'angle $\text{D-H}\dots\text{A} = 170(2)^\circ$.

Les molécules d'eau libres et désordonnées ainsi que les octaèdres $\text{Zn1}(\text{O1WH}_2)_6$ s'étendent par alternance le long de l'axe c, ils sont liés par les liaisons hydrogène $\text{O1W-H}\dots\text{O2W}$ donnant au moins un certain degré de stabilisation à notre composé (figure III.19, figure III.20).

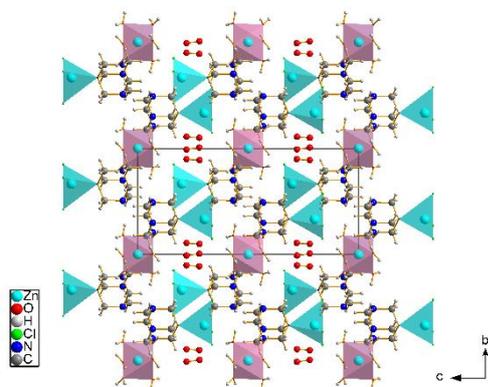


Fig. III.19. Projection de la structure du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ selon l'axe a

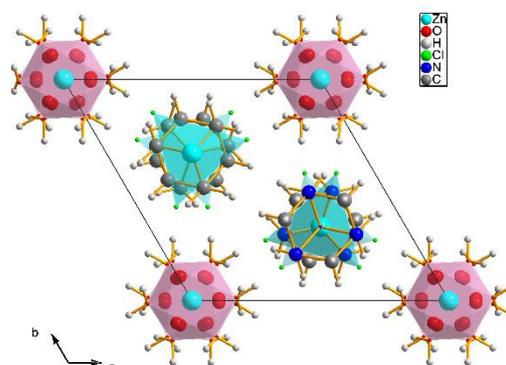


Fig. III.20. Projection de la structure du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ selon l'axe c

❖ Liaisons hydrogène

L'étude détaillée des liaisons hydrogène du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ a mis en évidence l'existence de trois types d'interactions intermoléculaires via des ponts hydrogène O-H...Cl, O-H...O (comme nous avons mentionné ci-dessus, l'accepteur O2W est partiellement occupé) et O-H...N impliquant les entités cationiques, les entités anioniques et les molécules d'eau non coordonnées et désordonnées. Ces liaisons hydrogène stabilise le cristal et assure le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel (Fig. III.21).

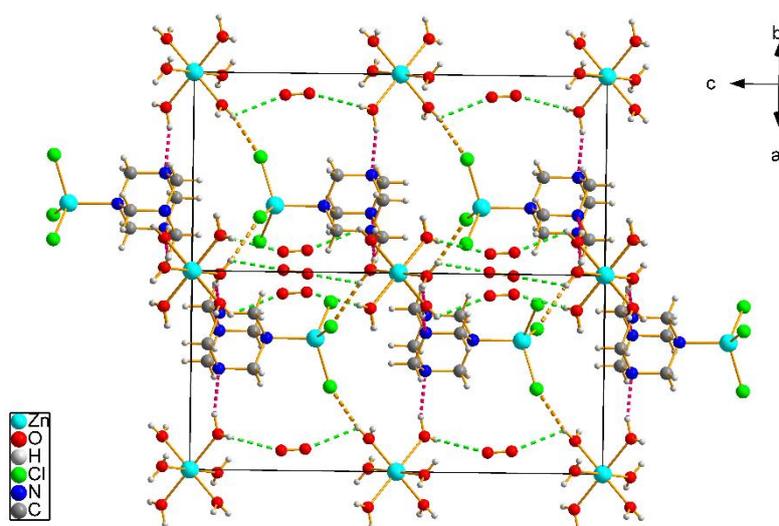


Fig. III.21. Projection de la structure du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ montrant les liaisons hydrogène

Tableau III.12. : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$D\text{—H}\cdots A$	$D\text{—H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{—H}\cdots A$
O1W—H1WA...Cl1 ^{vii}	0.76 (2)	2.42 (3)	3.1759 (11)	170 (2)
O1W—H1WA...O2W	0.76 (2)	2.41 (3)	2.777 (19)	111 (2)
O1W—H1WB...N2 ^{viii}	0.85 (2)	2.00 (2)	2.8239 (14)	163 (2)

Codes de symétrie :(vi) $-x+y+1, -x+1, z$; (vii) $-y+1, x-y, z$; (viii) $-x+1, -x+y+1, -z+1/2$; (ix) $-x+1, -x+y, -z+1/2$

➤ Environnement de l'octaèdre cationique

Chaque octaèdre $\text{Zn1}(\text{O1WH}_2)_6$ est connecté à l'un des six sites d'eau libre qui sont désordonnés et partiellement occupés à travers les liaisons hydrogène O-H...O (figure. III.22a), à six complexes anioniques à travers les liaisons hydrogène O-H...N (figure. III.22b) et à six autres complexes anioniques via une liaison hydrogène O-H...Cl (figure. III.22c).

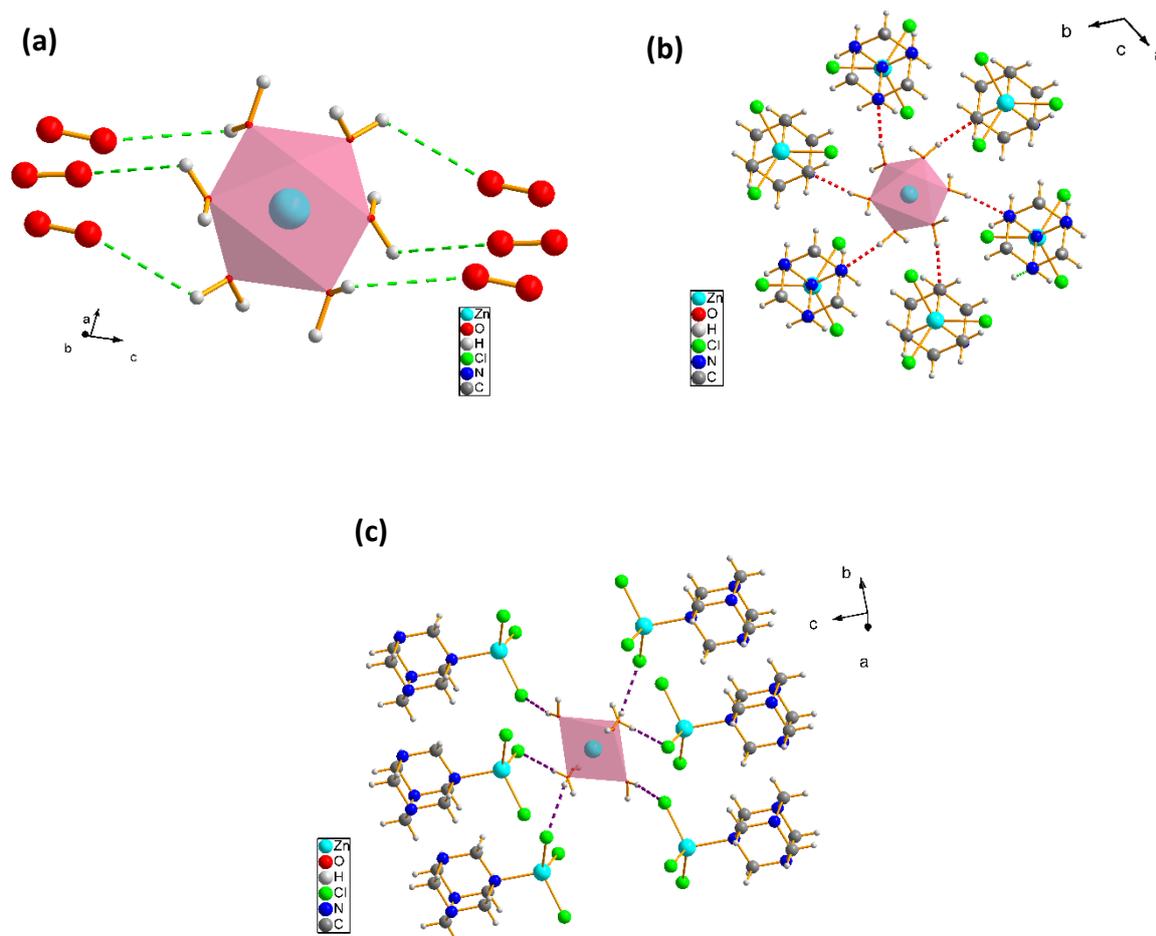


Fig. III.22. Environnement de l'octaèdre cationique présentant dans *a*) les liaisons hydrogène $O-H\dots O$ reliant l'octaèdre par les molécules d'eau libres et désordonnées *b*) les liaisons hydrogène $O-H\dots N$ entre les octaèdres et les complexes anioniques *c*) les liaisons hydrogène de type $O-H\dots Cl$ entre l'octaèdre et les complexes anioniques

➤ Environnement du complexe anionique

Chaque complexe anionique est entouré de six octaèdres $Zn1(O1WH2)_6$, connectés via deux types des liaisons hydrogène $O-H\dots Cl$ et $O-H\dots N$ (figure. III.23). Trois d'entre eux sont liés au complexe via les liaisons $O-H\dots N$ par l'intermédiaire des atomes d'azote du ligand organique, les autres sont liés via les liaisons $O-H\dots Cl$ par l'intermédiaire des atomes de chlore. Les détails de toutes les interactions de liaisons hydrogène sont rassemblés dans le tableau III.12.

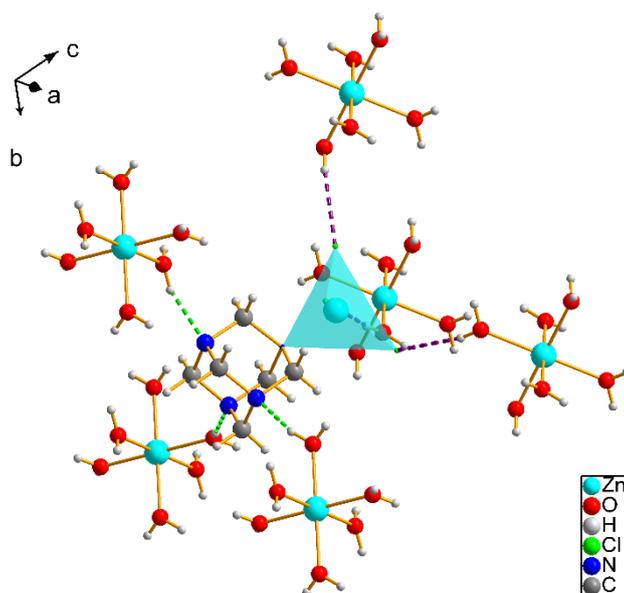


Fig. III.23. Environnement du complexe anionique

2. Contrôle de la pureté par diffraction des rayons X sur poudre

Afin de s'assurer de la pureté de notre phase du composé étudié, on a effectué l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre. Les cristaux ont été broyé dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. L'analyse a été réalisé au Laboratoire de Matériaux et Cristallographie à la Faculté des Sciences de Tunis à l'aide d'un diffractomètre à deux cercles de marque « Bruker D8 Advance ».

L'affinement des profils des diffractogrammes a été effectué à l'aide du logiciel EXPO²³ utilisant la méthode de Rietveld. Le diffractogramme du composé étudié est reporté dans la figure suivante. L'absence de réflexions non indexées prouve que la pureté de cette phase est très élevée (fig. III.24).

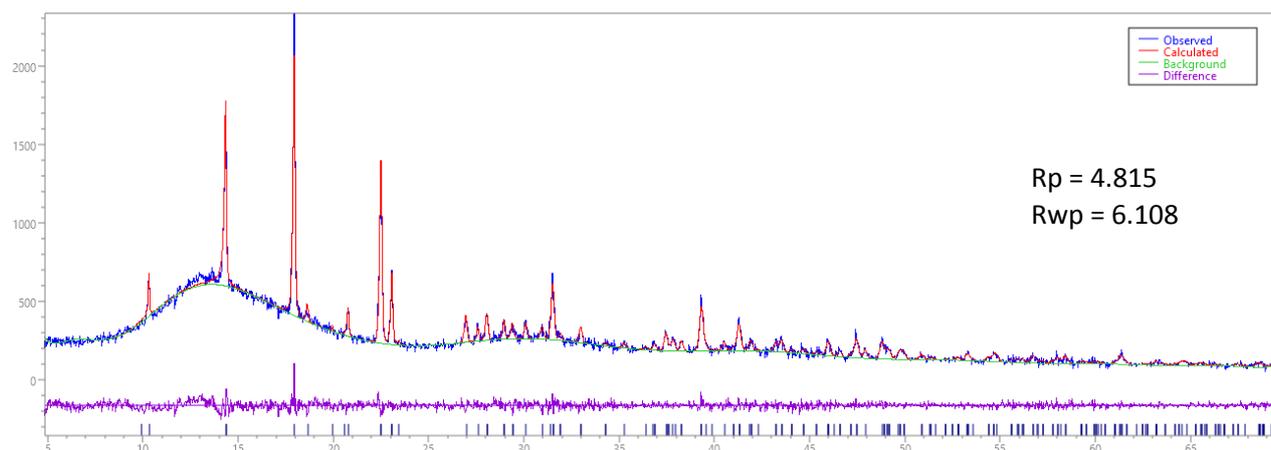


Fig. III.24. Les diffractogrammes de poudre calculé et observé du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$
 $[\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

3. Interprétation de spectre IR observé et calculé du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $[\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

La spectroscopie d'absorption infrarouge a permis dans une étape préliminaire, de caractériser les composés synthétisés. En effet, l'objectif principal de notre étude spectrale est d'interpréter le comportement vibrationnel de notre composé et le comparer par les résultats théoriques.

a. Présentation de la méthode de calcul :

Nous avons réalisé le calcul de spectre IR par la méthode de calcul semi-empirique qui est basé sur le programme MOPAC (Molecular Orbital PACKage)²⁴ disponible dans l'environnement CAChe²⁵. Cette application de calcul moléculaire comporte un certain nombre de méthodes fréquemment employées (AM1 FORCE, PM3 FORCE, PM5 FORCE, etc.).

Les étapes suivantes sont nécessaires pour fixer les hypothèses relatives aux calculs :

- Les données cristallographiques de la structure étudiée obtenus par la diffraction des rayons X sur monocristal (Coordonnées atomiques, longueurs des liaisons, angles, etc.) ;
- La nature des liaisons (covalente, ionique ou liaison hydrogène) ;

- Le type d'hybridation de chaque atome dans la maille (sp^2 , sp^3 , d^2sp^3 , etc.) ;
- Contrôler la neutralité électrique de la structure.

b. Enregistrement de spectre :

Le spectre infrarouge (IR) expérimental a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer 100 FT-IR avec accessoire ATR en utilisant un échantillon cristallin pur. Le spectre d'absorption IR relatif à notre composé est représenté en rouge dans la figure 35. La tentative d'attribution des bandes observées sur le spectre expérimental en mode de vibration infrarouge et calculés relatif au composé étudié est rassemblée dans le tableau 18 ci-dessous :

c. Etude de profil observé et calculé du spectre IR du composé $[Zn(H_2O)_6] \{[(CH_2)_6N_4]ZnCl_3\}_2 \cdot 0.5H_2O$

On a effectué un calcul théorique du spectre infrarouge de notre composé par la méthode « PM3 FORCE » (Parameterized Model number 3). Cette méthode nous a donné une attribution détaillée des différents modes de vibration dans ce composé. Un bon accord est noté entre les nombres d'ondes calculés et observés expérimentalement. La Figure III.25 présente les deux spectres IR expérimental et calculé, il est à noter que le spectre théorique présente seulement quelques bandes. Chacune de ces bandes est relative à plusieurs modes de vibration. On peut visualiser tous les types de vibration à l'aide de l'interface graphique disponible dans le programme CAChe (Figure III.26). Les nombres d'ondes observés et calculés relatifs à chaque mode de vibration sont regroupés dans le Tableau III.13.

L'attribution des modes internes et externes est basée sur la comparaison avec les composés de la littérature et des composés similaires^{26,27}. La bande observée à 2300 cm^{-1} qui a l'air faible dans le spectre expérimental et forte dans le spectre théorique peut être attribuée probablement à l'élongation de valence $-C-H$ du groupement (CH_2) . La bande de déformation du groupement $-OH$ est observée à 1650 cm^{-1} . Tandis que les bandes observées à 1465 cm^{-1} et 1386 cm^{-1} sont due probablement à la vibration de déformation angulaire symétrique (cisaillement) des groupements $C-H$. L'attribution des bandes observées à 1060 , 998 et 929 cm^{-1} est associée à l'élongation du groupe CN , alors que, les bandes de déformation du groupement CN sont localisées expérimentalement à 854 cm^{-1} et 678 cm^{-1} vraisemblablement. Concernant les bandes trouvées à 474 cm^{-1} et 361 cm^{-1} dans le spectre IR, ils sont attribués plausiblement aux groupes $Zn-N$ et $Zn-Cl$, respectivement.

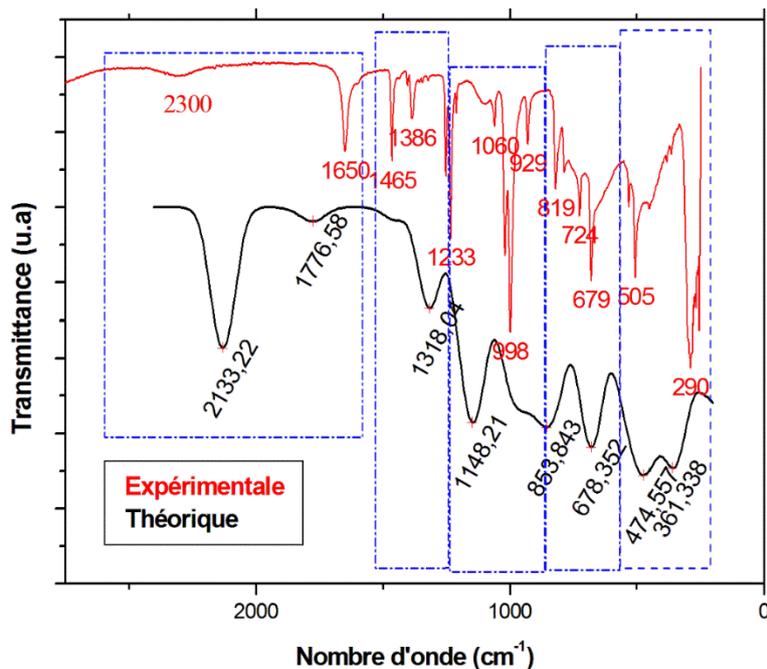


Fig. III.25. les profils observé et calculé de spectre IR du composé $[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$

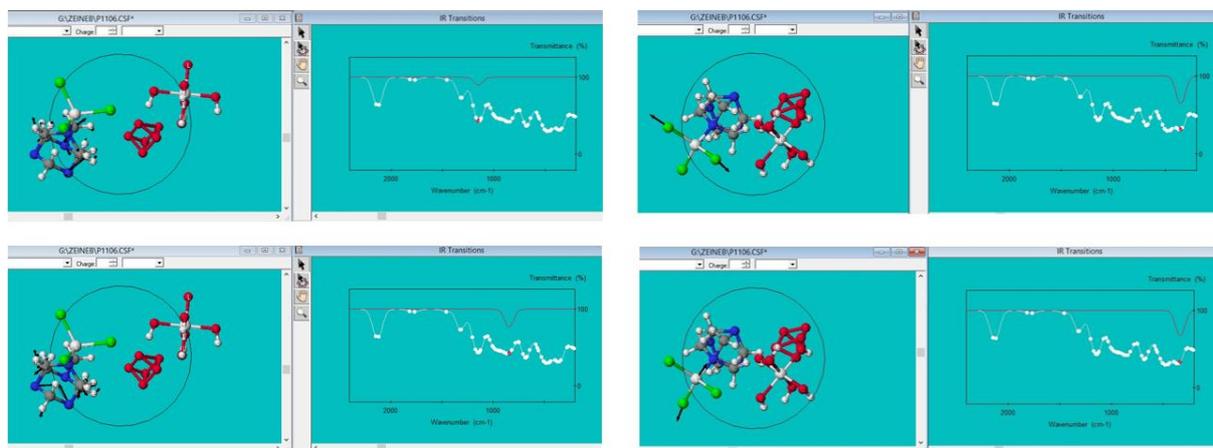


Fig. III.26. Quelques modes vibrationnels de $[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$ visualisés par le programme CACHE.

Tableau III.13. : Tentative d'attribution des bandes du spectre IR du composé $[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$

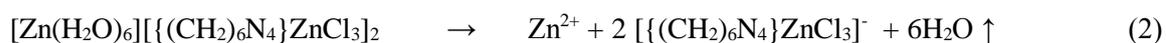
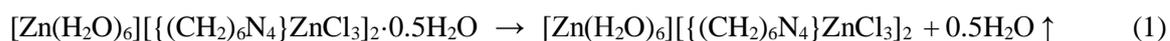
FT-IR (cm ⁻¹)	PM3 FORCE (cm ⁻¹)	Attribution approximative*
290-505	361-474	v (Zn-O); v (Zn-Cl)
679-724-819	678-854	δ (CN)
929-998-1060	1148	v (CN)
1386-1465	1318	σ (CH)
1650	1776	δ (OH)
2300	2133	v (CH)

Abréviations : v: étirement, δ: déformation, σ: cisaillement

4. Analyse thermique par ATG-DTG du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

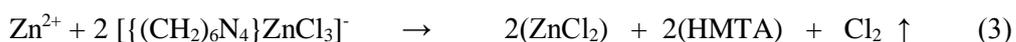
La stabilité thermique du composé hémihydraté a été étudié par ATG-DTG à l'aide d'un instrument TA de type SDT-2960 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ dans un domaine de température compris entre 25° et 500° . Il est clair à partir des courbes ATG-DTG ci-dessous que le composé se décompose expérimentalement en deux étapes de perte de poids dans la plage de température de 25 à 400°C . La première perte se situe dans la zone de température qui s'étend entre 85° et 170°C , et elle est divisée par la suite en deux pertes successives qui sont liées aux deux pics exothermiques observés dans la courbe DTG. Ceux-ci peuvent être attribués à la perte de la moitié de la molécule d'eau libre et des six molécules d'eau coordonnées respectivement (perte de poids expérimentale : $13,5\%$ et perte de poids calculée : $14,6\%$)²⁷.

Les équations probables correspondantes sont :



Le deuxième signal, dans le domaine de température qui s'étend entre 200° et 300°C peut être attribué à la libération d'une molécule Cl_2 (perte de poids expérimentale : $10,78\%$ et perte de poids calculée est $8,79\%$)²⁸.

L'équation probable correspondante est :



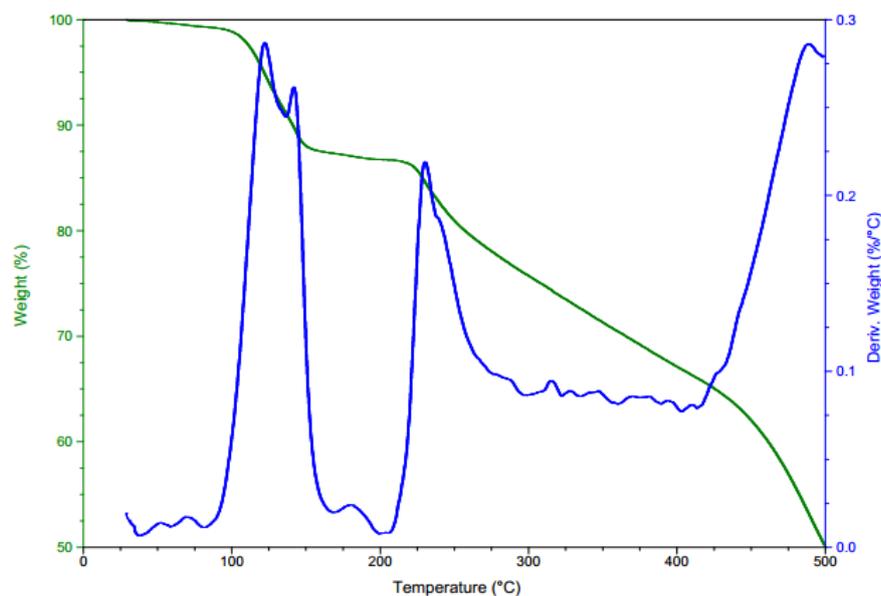


Fig. III.27. les thermogrammes ATG-DTG de $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$

V. Etude comparative et Analyse de surface de Hirshfeld des deux composé hémihydraté $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$ et hexahydraté $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 6H_2O$

1. Etude comparative entre les structures de deux composés $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$ et hexahydraté $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 6H_2O$

Le nouveau matériau hybride organique-inorganique $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$ est le deuxième hydrate synthétisé dans ce système. Le premier est l'hexahydrate $[Zn(H_2O)_6][\{(CH_2)_6N_4\}ZnCl_3]_2 \cdot 6H_2O$ qui a été préparé par THOMAS C. W. MAK en 1986. Dans cette partie de ce chapitre, on va décrire la relation entre l'emballage du cristal dans la nouvelle structure et celui de l'hexahydrate, une petite comparaison a été étudiée entre eux.

Tableau III.14. : Comparaison entre les données cristallographiques de deux composés $[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$ et $[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4}ZnCl_3]_2 \cdot 6H_2O$

	Composé 1 : l'hémihydrate	Composé 1 : l'hexahydrate
Formulé	$[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4}ZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$	$[Zn(H_2O)_6][{(CH_2)_6N_4}ZnCl_3]_2 \cdot 6H_2O$
Système cristallin	Trigonale	Trigonale
Groupe d'espace	P-3c1	P-3
Masse molaire $g.mol^{-1}$	806.3	905.38
Paramètres de maille (Å)	$a=9.8303(2), c=17.5460(2)$	$a=10.884(1), c=8.784(1)$
Volume (Å^3)	1468.38 (4)	901.2(2)
Z	2	1

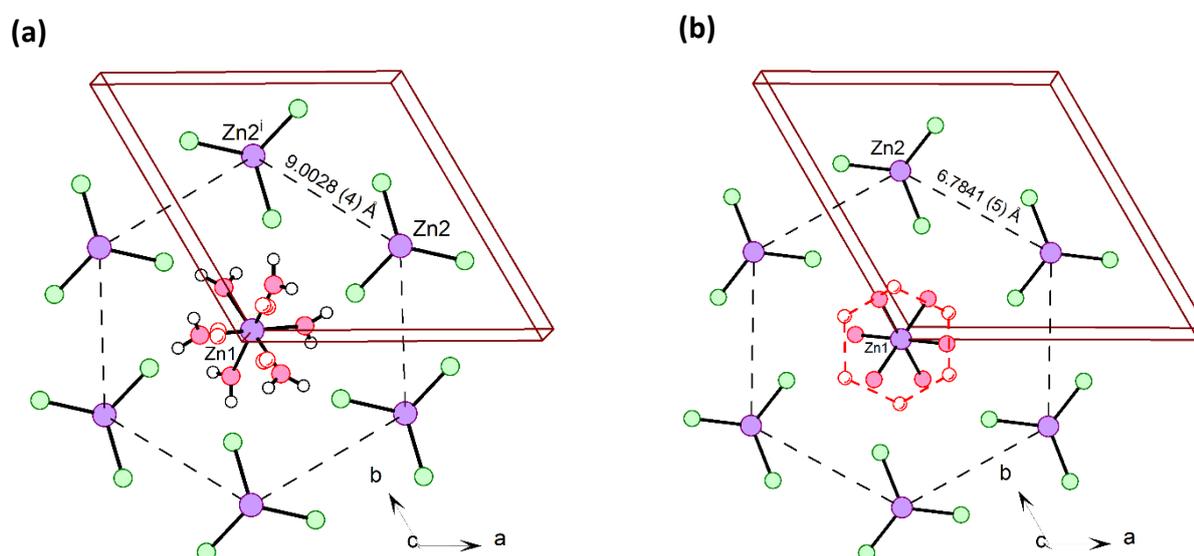


Fig. III.28. Environnement de l'octaèdre cationique $Zn(H_2O)_6$ montrant la distance $Zn2-Zn2^i$ a) l'hémihydrate b) l'hexahydrate.

Les molécules d'eau libres sont présentées sous forme des cercles rouges, pour l'hémihydrate, juste une de ces six molécules d'eau peut être occupée par contre, pour l'hexahydrate, tous les six molécules d'eau non coordonnées sont complètement occupées.

A ce stade, bien que les deux composés hémihydrate et hexahydrate ont des groupes d'espace différents (tableau III.14), ils ont en commun les éléments de symétrie cristallographiques sur lesquels les entités cationiques et anioniques résident. De plus les deux matériaux cristallisent dans le même système cristallin : trigonale et les axes a sont similaires (mais pas identiques) dans les deux structures, la différence entre eux est de 1Å à peu près. L'axe c de l'hémihydrate $17.5460(2)\text{Å}$ est deux fois plus long que celui de l'hexahydrate $8.784(1)\text{Å}$. En plus du cation

et de l'anion dans la structure de l'hémihydrate, un assemblage composé des sites d'eau partiellement occupés et désordonnés occupe un espace de volume 63 \AA^3 qui est centré à $(0, 0, 1/4)$ et $(0, 0, 3/4)$ c'est-à-dire centré autour d'une position spéciale de symétrie 3_2 . L'hexahydrate précédemment connu avait un cycle composé de six molécules d'eau libres complètement occupés liés entre eux par des liaisons hydrogène, reliés par l'élément de symétrie (-3) dans lequel ils résident. A titre de comparaison, la structure hexahydratée a un arrangement similaire des cations et des anions à celle de l'hémihydrate, c'est-à-dire, les cations $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ s'alignent le long de l'axe c à $x=y=0$ par contre, les anions forment des colonnes le long des éléments de symétrie cristallographiques centraux triples à $(2/3, 1/3, z)$ et $(1/3, 2/3, z)$.

Les sous-structures formées par les molécules d'eau libres marquent la seule différence qualitative et significative entre les structures des composés hémihydraté et hexahydraté. Dans le cas de l'hexahydrate, un anneau ordonné de molécules d'eau libres lié par des liaisons hydrogène situé autour de l'axe (-3) à $(0, 0, 1/2)$ et de ses équivalents de symétrie. Dans la nouvelle structure, on marque une faible présence des molécules d'eau libres, stoechiométriquement juste une demi-unité dans la formule globale, est désordonnée sur un site de symétrie 3_2 . Cette surface occupée par les molécules d'eau libres partiellement occupés s'aligne entre les colonnes des cations le long de l'axe $(0, 0, z)$.

Les relations entre les colonnes anioniques et cationiques, en ce qui concerne leur déplacement le long de l'axe c , marque une deuxième différence entre les deux structures. Dans les deux structures, l'atome Zn1 du cation est sur un site de symétrie (-3) , et les six anions voisins les plus proches sont localisés dans les axes 3 autour du cation. Dans l'hexahydrate les élévations relatives le long de l'axe c de Zn1 et Zn2 diffèrent de $1,278 \text{ \AA}$, tandis que dans la structure actuelle, les élévations diffèrent par $3,494 \text{ \AA}$. Les distances Zn1...Zn2 les plus proches sont de l'ordre de $6,4126(6) \text{ \AA}$ dans l'hexahydrate et $6,6651(2) \text{ \AA}$ dans le nouvel hémihydrate. De plus les distances Zn2...Zn2 dans l'hémihydrate sont d'une valeur $9,0028(4) \text{ \AA}$ qui sont largement différents comparant à ceux de l'hexahydrate qui sont $6,7841(5) \text{ \AA}$ (figure III.32).

2. Analyse de Surface de Hirshfeld du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Les surfaces de Hirshfeld et l'analyse des empreintes digitales 2D fournissent des représentations graphiques pratiques des contacts intermoléculaires. Les surfaces de Hirshfeld ainsi que les empreintes 2D sont calculés en utilisant le programme CrystalExplorer 3.1¹².

a. Surface de Hirshfeld de cation $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dans le composé de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

La surface de Hirshfeld (d_{norm}) du fragment cationique $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dans le présent composé est représentée dans la figure III.29, les tracés des empreintes 2D de ce cation sont illustrés dans la figure III.30.

Les tracés des empreintes 2D révèlent que les contacts H...N couvrent 16% de la surface totale ; cette interaction apparaît comme une pointe dans la partie supérieure du tracé et peut être attribuée aux liaisons hydrogène O-H...N. Les contacts O...H / H...O représentent 21,1% du total des contacts de Surface de Hirshfeld ; ils peuvent être attribués aux liaisons hydrogène O-H...O. Les contacts courts H...Cl constituent 16,6% de la surface totale et sont représentés comme un pic dans la partie supérieure du tracé de l'empreinte digitale ; ceux-ci peuvent être attribués aux interactions de liaison hydrogène O-H...Cl. De plus, les contacts H...H couvrent 44,1% de la surface et ils sont prédominants par rapport aux autres interactions. Ces sont les interactions de van der Waals.

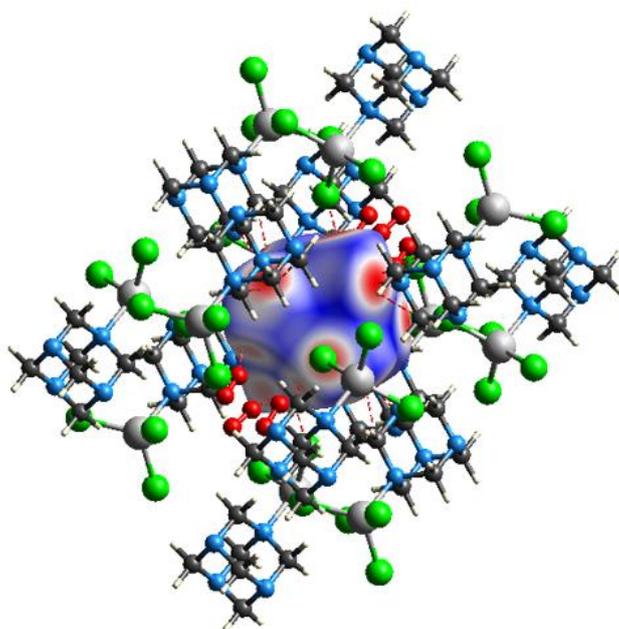


Fig. III.29. Présentation de la surface de Hirshfeld (d_{norm}) de fragment cationique dans le composé hémihydraté

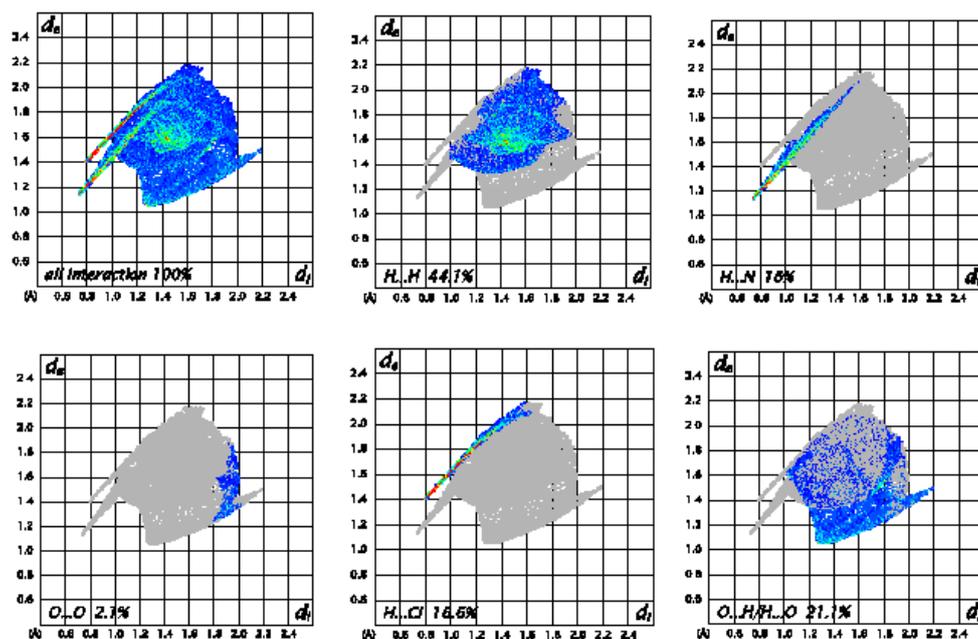


Fig. III.30. Présentation des empreintes 2D du fragment cationique dans le composé hémihydraté

b. Surface de Hirshfeld du complexe anionique $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{hmt})]^-$ dans le composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

La surface de Hirshfeld (d_{norm}) de complexe anionique du composé hémihydraté est représentée dans la figure III.31 et les tracés des empreintes 2D sont montrés dans la figure III.32. Le contact H...Cl / Cl...H joue un rôle dominant avec une contribution en pourcentage de 49,8% du total de surface, qui est attribuée à la liaison hydrogène O-H...Cl. Les contacts H...O et N...H constituent respectivement 6,3% et 6,1% du totale de la surface. Ces interactions apportent une petite contribution si on les compare aux interactions H...Cl / Cl...H. Ils peuvent être attribués aux liaisons hydrogène O-H...O et O-H... N respectivement ; et les interactions O-H...O sont encore moins importantes quand on considère que le récepteur O2W n'est que partiellement occupé. L'existence d'autres interactions intermoléculaires faibles est aussi montrée par l'analyse de surface de Hirshfeld, leurs contributions en pourcentage à la surface sont présentées dans les tracés des empreintes 2D.

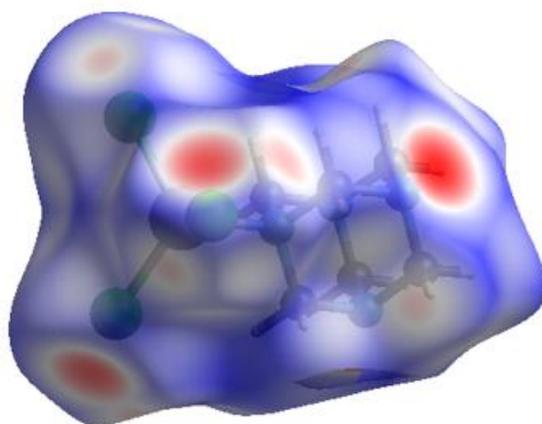


Fig. III.31. Présentation de la surface de Hirshfeld (d_{norm}) de complexe anionique dans le composé hémihydraté

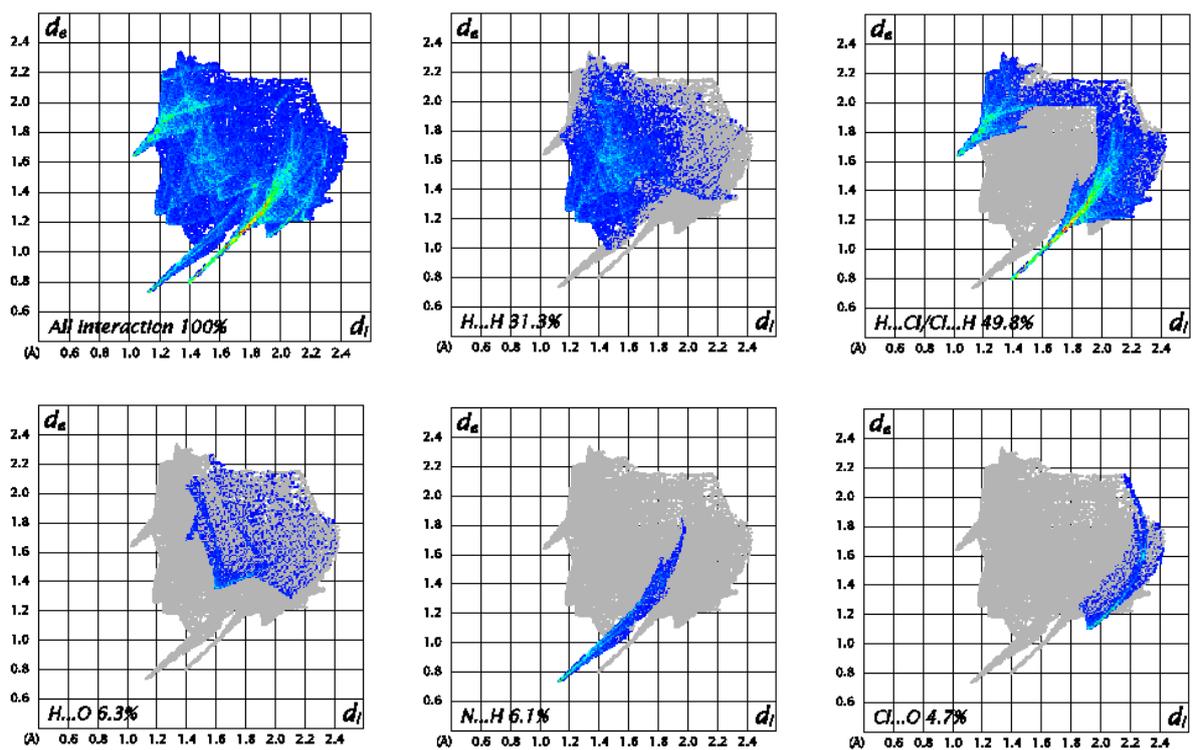


Fig. III.32. Présentation des empreintes 2D du complexe anionique dans le composé hémihydraté

3. Comparaison entre les surfaces de Hirshfeld des deux composé hémihydraté $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et hexahydraté $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}\text{ZnCl}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dans le but de comparaison, les surfaces de Hirshfeld de cation et de l'anion dans le composé hexahydraté sont montrées dans les figures III.33(a) et III.33(b) respectivement. Les tracés des empreintes 2D correspondants sont présentés dans les figures III.34 et III.3U5. On peut voir que les différents taux d'hydratation coïncident avec différentes proportions des différentes interactions qui ont lieu. Par exemple, en considérant les surfaces de Hirshfeld et les empreintes 2D des cations dans les deux structures (figures III.28 et III.29 pour l'hémihydrate et figures 33 (a) et 34 pour l'hexahydrate), on peut voir que le taux d'hydratation le plus faible dans le présent composé réduit la prééminence de contacts O... H/H... O dont la contribution est de 21,1% qui est de l'ordre de 39,4% dans l'hexahydrate. De plus, le taux d'hydratation inférieur permet aux interactions H...N d'avoir une importance relative, 16% de toutes les interactions dans l'analyse de surface de cations, contrairement à l'hexahydrate.

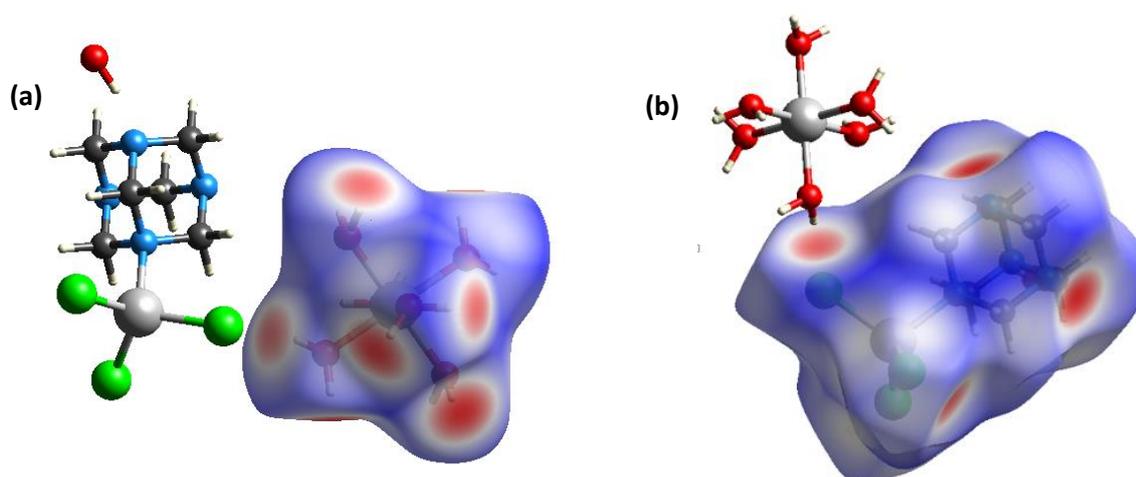


Fig. III.33. Présentation de la surface de Hirshfeld (d_{norm}) : (a) de cation $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (b) de complexe anionique $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{hmt})]^-$ dans le composé hexahydraté

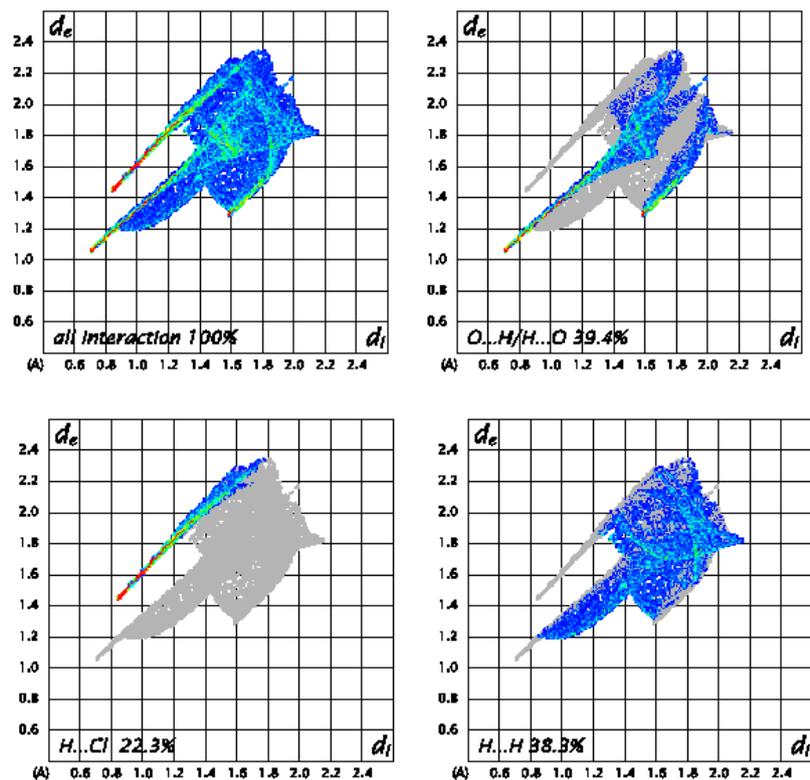


Fig. III.34. Présentation des empreintes 2D de cation $[Zn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ dans le composé hexahydraté

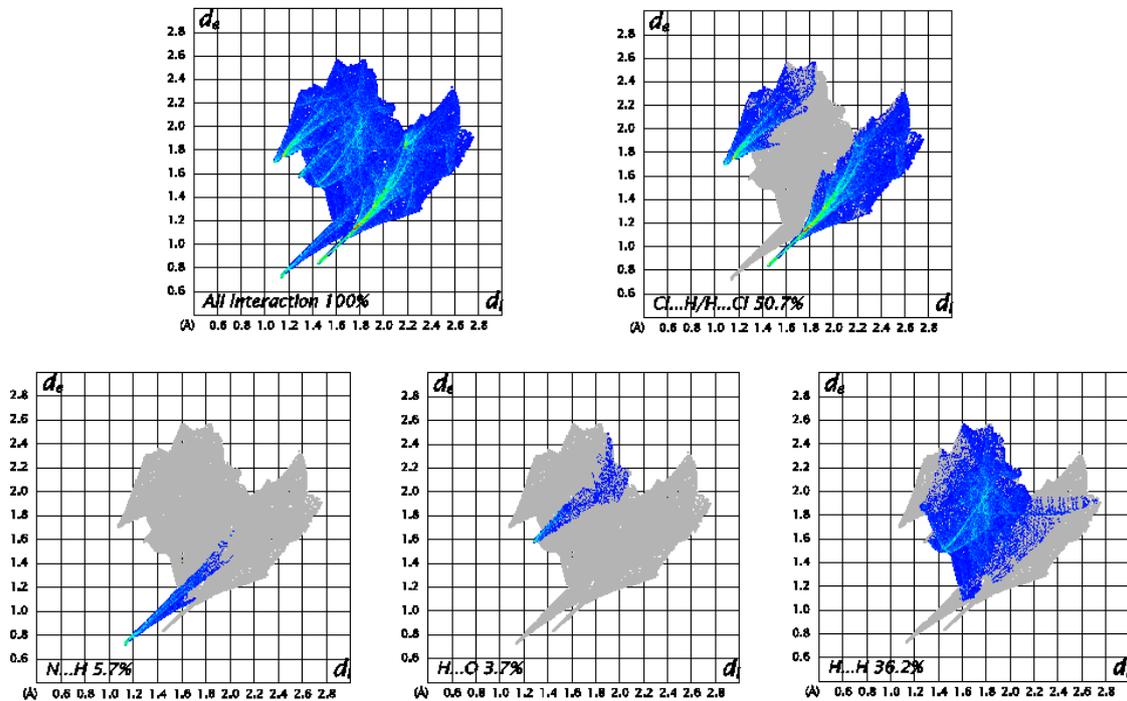


Fig. III.35. Présentation des empreintes 2D de complexe anionique $[Zn^{II}Cl_3(hmt)]^-$ dans le composé hexahydraté

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'étude des trois composés hybrides à base de zinc et de l'hexaméthylènetétramine ($C_6H_{12}N_4$). L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis de déterminer les structures de nos composés des formules $[hmtaH]ZnCl_3$, $(hmtaCH_2OH)ZnCl_3$ et $[Zn(H_2O)_6][hmtaZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$. En effet chaque structure présente des points particulièrement remarquables et uniques dans la disposition de ses entités. La stabilité et la cohésion de tous ces structures sont assurés par l'assemblage des liaisons hydrogène et les interactions de Van der Waals. Pour mieux comprendre les interactions non covalentes, une analyse des surfaces de Hirshfeld a été effectuée pour tous ces composés. Une mesure par diffraction des rayons X sur poudre a été faite pour le composé hémihydraté $[Zn(H_2O)_6][hmtaZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$ afin de vérifier la pureté de notre phase à l'aide d'un affinement Rietveld. Il a été aussi caractérisé par Spectroscopie infrarouge, une comparaison des bandes d'absorption des spectres IR calculé et observé a été déterminée. Dans le but d'étudier le comportement thermique et la stabilité de ce composé, il a été ainsi caractérisé par des analyses thermiques ATG-DTG.

In this chapter, we have presented the study of four hybrid compounds based on zinc and hexamethylenetetramine ($C_6H_{12}N_4$). X-ray diffraction single crystal analysis allowed us to determine the structures of our compounds with the formulas $[hmtaH]ZnCl_3$, $(hmtaCH_2OH)ZnCl_3$, $(hmtaCH_3)[hmtaZnCl_3]$ and $[Zn(H_2O)_6][hmtaZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$. Indeed each structure presents particularly remarkable points and unique in the disposition of its entities. The assembly of the hydrogen bonds and the Van der Waals interactions ensures the stability and cohesion of all these structures. In order to understand better the non-covalent interactions, Hirshfeld surface analysis was performed for all these compounds. An X-ray powder diffraction measurement was made for the hemihydrate compound $[Zn(H_2O)_6][hmtaZnCl_3]_2 \cdot 0.5H_2O$ to verify the purity of our compound using a Rietveld refinement. It has also been characterized by infrared spectroscopy, a comparison of the calculated and observed IR spectral absorption bands has been determined. In order to study the thermal behavior and the stability of this compound, it was thus characterized by TGA-DTG thermal analysis.

Références

1. Ben Nasr, M., Soudani, S., Lefebvre, F., Jelsch, C. & Ben Nasr, C. Crystal structure, Hirshfeld surface analysis, quantum mechanical study and spectroscopic characterization of the non-centrosymmetric coordination compound bis(4-fluoroaniline)dichloridozincate. *J. Mol. Struct.* 1138, 71–80 (2017).
2. Nbili, W., Zeller, M., Lefebvre, F. & Ben Nasr, C. Synthesis, structure and characterization of two new Zn(II) and Cd(II) complexes with the bidentate ligand 2-[(2-aminoethyl)amino]ethanaminium (AEEA). *J. Mol. Struct.* 1085, 37–44 (2015).
3. Govindaraj, J., Thirumurugan, S., Reddy, D. S., Anbalagan, K. & SubbiahPandi, A. Crystal structure of dichloridobis(4-ethylaniline- κ N)zinc. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 71, m21–m22 (2015).
4. Al-Sudani, A.-R. H. Dichlorido{8-[2-(dimethylamino)ethylamino]quinoline- κ 3 N , N ' , N ''}zinc. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* 70, m1–m1 (2014).
5. Saha, S. et al. Synthesis, crystal structure, antimicrobial screening and density functional theory calculation of nickel(II), cobalt(II) and zinc(II) mononuclear Schiff base complexes. *Inorganica Chim. Acta* 425, 211–220 (2015).
6. Arumuganathan, T., Srinivasarao, A., Kumar, T. V. & Das, S. K. Two different zinc(II)-aqua complexes held up by a metal-oxide based support: Synthesis, crystal structure and catalytic activity of [HMTAH]₂[{Zn(H₂O)₅}{Zn(H₂O)₄}{Mo₇O₂₄}]·2H₂O (HMTAH = protonated hexamethylenetetramine). *J. Chem. Sci.* 120, 95–103 (2008).
7. K. Harms, S. W. XCAD-4. Univ. Marburg, Ger. (1995).
8. Sheldrick, G. M. SHELXL-2014: Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. Göttingen, Ger. (2014). doi:10.1038/jp.2010.202 [doi]
9. Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. Completion and Refinement of Crystal Structures with SIR92 Istituto di Ricerca per lo Sviluppo di Metodologie Cristallografiche CNR , c / o Dipartimento Geomineralogico , Campus Universitario , 70124 Bari , Italy. 343–350 (1993). doi:10.1107/S0021889892010331
10. G. M. Sheldrick. SHELX-97. Program for the refinement of crystal structure. Univ. Göttingen, Ger. (1997).

11. K. Brandenburg, H. P. DIAMOND. Cryst. Impact GbR, Bonn, Ger. (1999).
12. S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. J. & Spackman, M. A. CrystalExplorer 3.1. Univ. West. Aust. (2012).
13. Enraf-Nonius. CAD-4. Software. Version 5.0. Enraf-Nonius. Delf. the Ntherlands (1989).
14. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. M. No Title. Acta Cryst 24, 351 (1998).
15. G. M. Sheldrick. SHELX–86. Program for the refinement of crystal structure. Univ. Göttingen, Ger. (1986).
16. Clemente, D. A., Marzotto, A. & Benetollo, F. Synthesis, crystal and molecular structure of pseudotetrahedral Zn(II) zwitterionic complexes: Trichloro(1-methylpiperazin-1-ium-N4)zinc(II) and trichloro(1,4-dimethylpiperazin-1-ium-N4)zinc(II). Polyhedron 21, 2161–2166 (2002).
17. Werner, E. A. Methylation by Means of Formaldehyde. Part I. J. Chem. Soc 844–853 (1917).
18. L. J. Farrugia. No Title WinGX- Version 2014.1. © Dept. Chem. Univ. Glas.
19. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. 3–8 (2014). doi:10.1107/S2053229614024218
20. Brandenburg, K. No Title DIAMOND, Version 3.2. Cryst. Impact GbR, Bonn, Ger. (1998).
21. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, et al M. & 2.0, C. No Title. J. Appl. Crystallogr 41, 466–470 (2008).
22. Chemistry, I. U. of P. and A. Nomenclature of Inorganic Chemistry. Pure and Applied Chemistry (2005). doi:10.1515/ci.2005.27.6.25
23. A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. & Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. R. EXPO: a Program for Full Powder Pattern Decomposition and Crystal Structure Solution. J. Appl. Crystallogr 32, 339–340 (1999).
24. Chem Office 6.0, CambridgeSoft.Com, Cambridge, MA, U. S. . No Title. (2008).

25. CAChe Work System Pro, Version 7.5.0.85, Fujitsu Ltd: Tokyo, J. No Title.
26. Hazra, S., Sarkar, B., Naiya, S., Drew, M. G. B. & Ghosh, A. Structural variations in self-assembled coordination complexes of Zn(II) with hexamethylenetetramine and isomeric 2-, 3- and 4-nitrobenzoates. *Polyhedron* 46, 8–15 (2012).
27. Kruszynski, R. et al. On the coordination behavior of the hmta toward zinc and cadmium cations in presence of sulfate(VI) and nitrate(V) anions. *J. Coord. Chem.* 67, 1332–1352 (2014).
28. Kefi, R., Nasr, C. Ben, Lefebvre, F. & Durif, A. Hydrothermal synthesis and characterization of a new inorganic-organic hybrid compound AMP[ZnCl₃] (AMP = 2-aminomethylpyridinium). *Inorganica Chim. Acta* 358, 4075–4080 (2005).

Chapitre IV

Etude des complexes

orotates de cuivre

Introduction

L'acide orotique (acide H₃O^r ou acide 2,6-dioxo-1,2,3,6-tétrahydropyrimidine-4-carboxylique) connu aussi sous le nom de vitamine B₁₃ est un ligand polyvalent dans la chimie supramoléculaire vu leur caractère multidenté¹. Les complexes di-orotates anioniques sont très utiles dans plusieurs applications intéressantes, allant de l'étude des interactions non covalentes jusqu'à l'obtention des solides présentant plusieurs propriétés ayant un grand intérêt pour des applications physiques ou même médicales². Leur caractère ionique permet l'utilisation de la topologie de contre-ions comme un paramètre variable influençant ainsi sur la structure et les forces non covalentes.

Dans ce contexte, après plusieurs tentatives afin de synthétiser des composés supramoléculaires à base de cuivre et de l'acide orotique formant par la suite des complexes di-orotates de cuivre en changeant à chaque fois les contre-ions tels que : NBu₄⁺, Cs⁺, Rb⁺, NEt₄⁺, k⁺, Na⁺, CN₃H₆⁺, on a pu synthétiser quatre composés orotates de cuivre.

Ce chapitre est divisé en deux parties, dans la première partie, on va étudier deux composés orotates de cuivre dont le contre-ion est le tétrabutylammonium (Bu₄N⁺). Ces deux composés sont des vrais polymorphes de formule (nBu₄N)₂[Cu(orotate)₂].2H₂O. Dans cette partie, nous présentons dans un premier temps la synthèse des deux formes polymorphes du composé (nBu₄N)₂[Cu(orotate)₂].2H₂O. Puis nous étudierons leurs structures à partir des mesures par diffraction des rayons X sur monocristal. Ensuite, nous allons les soumettre à une étude vibrationnelle par spectroscopie d'absorption infrarouge à des fins d'identification puis à la DRX sur poudre pour s'assurer de l'originalité de ces deux phases polymorphes pour pouvoir passer par la suite à l'étude de leurs comportements thermiques par ATG-DTG. Nous étudions aussi leurs surfaces de Hirshfeld

Dans la deuxième partie, on va étudier deux autres composés orotates de cuivre dont le contre-ion est le Cs⁺ des formules (Cs)₂[Cu(orotate)₂(H₂O)₂].2H₂O et (Cs)₂[Cu(orotate)₂].2H₂O.

I. Etude de deux phases polymorphes du composé (nBu₄N)₂ [Cu(orotate)₂].2H₂O

Contrairement aux di- et tri-n-butylammonium, le tétra-n-butylammonium (nBu₄N⁺) est un cation plus largement utilisé, notamment comme contre-ion pour les composés de coordination. Dans ce contexte, on a réussi de synthétiser le composé [Cu(C₅H₂N₂O₄)₂].2(C₁₆H₃₆N).2(H₂O) qui cristallise sous deux formes qui sont des vrais polymorphes. Ces deux polymorphes sont des exemples de composés de coordination, qui sont des isomères supramoléculaires. On peut

distinguer les deux formes polymorphes à partir de la différence de couleur et de morphologie. La forme tordue se développe sous forme de longues aiguilles vert-bleutés tandis que la forme plane se présente sous forme de blocs bleu-violacés.

1. Préparation chimique des monocristaux des deux phases polymorphes du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Un mélange de carbonate de cuivre CuCO_3 (0.272g), de l'acide orotique monohydrate ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 0.76 g) dans l'eau a été mis sous agitation magnétique pendant quatre jours à l'air en permettant le dégagement gazeux. Ensuite, une solution de l'hydroxyde de tétrabutylammonium $^n\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{OH}$ (1.5M, 40%) dans H_2O (7.15 mmol, 2.64ml) a été ajoutée. Après agitation pendant 2 heures, la suspension résultante a été filtrée puis laissée au repos pour l'évaporation.

À partir de cette réaction de CuCO_3 , de l'acide orotique hydraté ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et du $^n\text{Bu}_4\text{NOH}$ dans l'eau (éq.1), des cristaux sous forme des aiguilles bleu-vert de $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (forme 1) peuvent être obtenues lorsque la solution est concentrée par évaporation à température ambiante. Cependant, lorsque ces aiguilles restent dans la solution concentrée, elles disparaissent et des cristaux sous forme de blocs bleu-violet foncés de $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (isomère 2) apparaissent à leur place. Parfois, ces blocs sont organisés en lignes correspondant aux premières aiguilles vert-bleutés.



La réaction selon l'équation 1 n'est pas complet car il se forme une petite quantité d'un composé insoluble bleu pâle qui est éliminé par filtration ; il s'agit probablement d'une espèce neutre de Cu / orotate avec quelques matières de départ de CuCO_3 n'ayant pas réagi. Alors que la couleur (bleu pâle) et les spectres IR indiquent la présence de cuivre et d'orotate, le diffractogramme de rayons X sur poudre ne correspond à aucun composé d'orotate de cuivre signalé dans la CSD. En même temps, certaines impuretés restent dans la solution à la suite de la réaction partielle. C'est dans cette solution concentrée que le composé sous la forme cristalline 1 apparaît puis disparaît, conduisant à l'apparition de la forme 2.

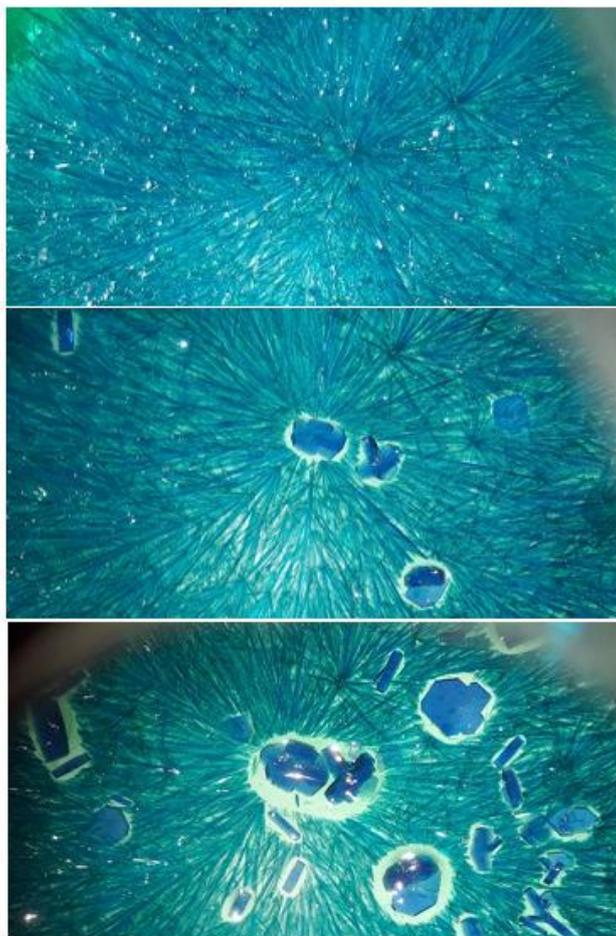


Fig. IV-1 Image microscopique montrant l'évolution des cristaux dans la solution (au début la présence des aiguilles vert-bleutés ensuite l'apparition des blocs bleu-violacés au même temps que les autres disparaissent).

2. Etude Structurale

2.1. Détermination des structures de deux formes polymorphes

a. Polymorphe 1 du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

i. Caractéristiques cristallographiques

Parmi les cristaux sous formes des aiguilles vert bleutés, on a choisi un cristal de taille convenable dont les dimensions sont $0.86 \times 0.26 \times 0.16$ mm pour la diffraction de rayons X sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku Oxford à quatre cercles utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été collecté à 298K en appliquant une correction d'absorption multi-scan. Les réflexions sont mesurées dans un domaine angulaire compris entre $3,4$ et $22,1^\circ$ donnant lieu au limites des

indices de Miller (hkl) suivants : $(-27 \leq h \leq 27 ; -9 \leq k \leq 9 ; -30 \leq l \leq 30)$. Une deuxième collecte a été réalisée aussi sur un monocristal de dimensions $0.52 \times 0.30 \times 0.18$ mm avec le même diffractomètre à $T = 150\text{K}$ en appliquant la même correction d'absorption multi-scan. Les réflexions sont mesurées dans un domaine angulaire compris entre $3,5$ et $24,2^\circ$ donnant lieu aux limites des indices de Miller (hkl) suivants : $(-28 \leq h \leq 28 ; -10 \leq k \leq 9 ; -31 \leq l \leq 31)$.

Tous les caractéristiques radiocristallographiques sont mentionnés dans le tableau IV-1 ci-dessous

Tableau IV-1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour le polymorphe A du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 150K et 298K

Formule empirique	$(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Formule	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{CuN}_4\text{O}_8 \cdot 2(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	
Couleur/Forme	Vert bleuté/aiguille	
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	892.66	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$\text{P}2_1/\text{n}$	
Température (K)	150K	298K
$a(\text{Å})$	23.1579 (8)	23.2179 (10)
$b(\text{Å})$	8.1202 (2)	8.3932 (4)
$c(\text{Å})$	25.4979 (9)	25.5570 (12)
$\beta(^{\circ})$	98.923 (3)	99.420 (4)
$V(\text{Å}^3)$	4736.7 (3)	4913.2 (4)
Z	4	4
$\mu (\text{mm}^{-1})$	0.52	0.50
Dimension de cristal (mm)	$0.52 \times 0.30 \times 0.18$	$0.85 \times 0.26 \times 0.16$
Domaine de balayage $\theta(^{\circ})$	$\theta = 3.5\text{--}24.2^{\circ}$	$\theta = 3.4\text{--}22.1^{\circ}$
Nombre de réflexions mesurés	7156	5278

ii. Résolution et affinement des structures

Tous les traitements sont effectués à l'aide des logiciels disponibles dans la plateforme WinGX. Le polymorphe 1 du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace $\text{P} 2_1/\text{n}$. La structure a été résolue par la méthode directe en

utilisant le programme SHELXT-2014/5¹⁰ et elle a été affinée par les moindres carrés de matrice complète basés sur F^2 en utilisant le programme ShelxL-2014/7¹¹. Des désordres ont été observés dans l'un des deux groupes de butyle dont les sites atomiques sont situés dans la carte de Fourier et ils sont affinés avec des occupations partielles pour les groupes présentant des désordres respectifs. Par la suite on a du ajouter les instructions EADP et SAME lorsqu'elles s'avéraient nécessaires. Le premier désordre a été observé au niveau du groupe méthyle (C48) et le groupe méthylène (C47) de l'un des cations $n\text{Bu}_4\text{N}^+$. Deux sites ont été localisés pour l'atome de carbone C dont les occupations ont été d'abord affinées avec une contrainte d'une population totale égale à 1. Les atomes d'hydrogène liés aux carbones désordonnés ont été placés à des positions calculées et affinées sous forme d'atomes d'équitation, avec des contraintes de paramètres de déplacement. Un deuxième désordre a été observé au niveau des atomes d'hydrogène de carbone (C46) du cation $n\text{Bu}_4\text{N}^+$. Pour ce dernier, les coordonnées de l'atome H ont été calculées de manière à avoir des conformations décalées par rapport à l'atome C46.

Le reste des atomes d'hydrogène des cations $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ ont été placés à des positions calculées basées sur la géométrie pour CH₂ et sur des calculs de Fourier inclinés locaux pour les groupes CH₃, ils ne sont pas affectés par le désordre. Les valeurs $U_{\text{iso}}(\text{H})$ pour les groupes méthyle et méthylène ont été limités à des valeurs de 1.2 et 1.5 fois les valeurs U_{eq} des carbones porteurs. Les atomes d'hydrogène liés aux orotates ainsi ceux liés aux molécules H₂O ont été localisés à partir de la série de Fourier-différence successive, leurs coordonnées ont été affinées librement et leurs paramètres de déplacement isotrope ont été affinés en imposant des contraintes à l'agitation thermique ($U_{\text{iso}}=1.2U_{\text{eq}}$) de leurs partenaires de liaison. Après plusieurs cycles d'affinements, les facteurs de réliabilité non pondéré et pondéré deviennent respectivement égaux aux valeurs 6.6% et 19.4%. Pour la collecte à $T=150$ K, plus de désordre a été observé au niveau des atomes de carbones et d'hydrogène de l'un des cations $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ et les valeurs des facteurs de mérite sont réduites à 5.9% et 15.1%.

Les résultats des affinements finaux sont rassemblés dans le tableau IV-2.

Les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques équivalents sont rapportés en annexe (tableau X). Les facteurs thermiques anisotropes sont donnés en annexe (tableau Y).

Tableau IV-2 : Comparaison des affinements finaux pour le polymorphe A du composé $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 150K et 298K

	T=150K	T=298K
T_{min}, T_{max}	0.824, 1.000	0.712, 1.000
Nombre de réflexions mesurées	66045	66738
Nombre de réflexions indépendantes	9232	8621
Nombre de réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	5931	4560
R_{int}	0.075	0.091
Facteur de fiabilité $R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.059	0.066
Facteur de fiabilité pondéré $wR_2(F^2)$	0.151	0.194
$Goof=S$	0.98	1.03
$\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{max} (e \cdot \text{Å}^{-3})$	-0.56, 0.43	-0.32, 0.48

b. Polymorphe 2 du composé $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

i. Caractéristiques cristallographiques

Pour l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal, on a choisi un cristal de taille convenable parmi les cristaux sous forme de blocs de couleur bleu violacé. Les intensités diffractées pour un monocristal de dimensions $0.59 \times 0.36 \times 0.14$ mm ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre de type Rogaku Oxford à quatre cercles utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à T=298K en appliquant une correction d'absorption multi-scan. Les réflexions sont mesurées dans un domaine angulaire compris entre $3,6$ et $23,4^\circ$ donnant lieu au limites des indices de Miller (hkl) suivants : ($-13 \leq h \leq 13$; $-18 \leq k \leq 18$; $-21 \leq l \leq 21$).

Tous les caractéristiques radiocristallographiques sont mentionnés dans le tableau IV-4 ci-dessous

Tableau IV-3 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour le polymorphe B du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 298K

Formule empirique	$(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Formule	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{CuN}_4\text{O}_8 \cdot 2(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Couleur/Forme	Bleu violacé/bloc
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	892.66
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P}2_1/\text{c}$
Température (K)	298
$a(\text{Å})$	10.0835 (5)
$b(\text{Å})$	14.7363 (10)
$c(\text{Å})$	17.0729 (9)
$\beta(^{\circ})$	95.390 (5)
$V(\text{Å}^3)$	2525.7 (2)
Z	2
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0.49
Dimension de cristal (mm)	$0.59 \times 0.36 \times 0.14$
Domaine de balayage $\theta(^{\circ})$	$\theta = 3.6\text{--}23.4^{\circ}$
Nombre de réflexions mesurés	3759

ii. Résolution et affinement de la structure

La résolution structurale a été effectuée à l'aide des logiciels disponibles dans la plateforme WinGX. Le polymorphe B du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace $\text{P} 2_1/\text{c}$. La structure a été résolue par la méthode directe en utilisant le programme SIR-92¹² et elle a été affinée par les moindres carrés de matrice complète basés sur F^2 en utilisant le programme ShelxL-2014/7. Les atomes d'hydrogène de ligand orotate liés aux atomes de carbone et azote ainsi ceux liés à la molécule H_2O libre ont été calculés géométriquement, leurs coordonnées et leurs paramètres de déplacement isotrope ont été affinés librement. Les atomes d'hydrogène du cation $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ ont été placés à des positions calculées basées sur la géométrie pour CH_2 et sur des calculs de Fourier inclinés locaux pour les groupes CH_3 . Les valeurs $U_{\text{iso}}(\text{H})$ pour les groupes méthyle et méthylène ont été limités à des valeurs de 1.2 et 1.5 fois les valeurs U_{eq} des carbones porteurs. L'affinement final de tous

les paramètres géométriques et thermiques anisotropes converge vers les valeurs des facteurs de fiabilité non pondérés et pondérés suivants : $R_1=5.9\%$ et $wR_2=16.4\%$.

Les résultats des affinements finaux sont rassemblés dans le tableau IV-5.

Les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques équivalents sont rapportés en annexe (tableau X). Les facteurs thermiques anisotropes sont donnés en annexe (tableau Y).

Tableau IV-4 : Résultats de l'affinement final pour le polymorphe B du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 298K

T_{min}, T_{max}	0.943, 1.000
Nombre de réflexions mesurées	19632
Nombre de réflexions indépendantes	5326
Nombre de réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	3607
R_{int}	0.044
Facteur de fiabilité R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.059
Facteur de fiabilité pondéré $wR_2(F^2)$	0.164
$Goof=S$	1.04
$\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{max}$ ($e.\text{\AA}^{-3}$)	-0.33, 0.56

2.2. Description des structures de deux formes polymorphes 1 et 2

Il est clair que les deux structures cristallines de deux formes polymorphes 1 et 2 du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présentent une différence très nette, à part que leurs groupes d'espaces, leurs paramètres de maille et leurs valeurs Z sont différents (tableaux IV-1 et IV-3). Nous avons collecté les données cristallographiques du polymorphe 1 à 150K et 298k afin de prendre en compte la possibilité d'une transition de phase. Cependant, le polymorphe 1 ne présente aucune transition de ce type.

❖ Unité asymétrique

L'unité asymétrique de polymorphe 1 du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est formé d'une entité anionique formé d'un ion Cu^{2+} lié à deux anions orotates (HOr^{2-}) d'une façon bidenté à travers les atomes d'oxygène des groupes carboxyles et les atomes d'azote N adjacents formant ensemble une géométrie plan carré. Deux cations tétrabutylammonium $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ qui sont présents dans la structure comme contre ion et deux molécules d'eau (H_2O) libres (fig. IV-2).

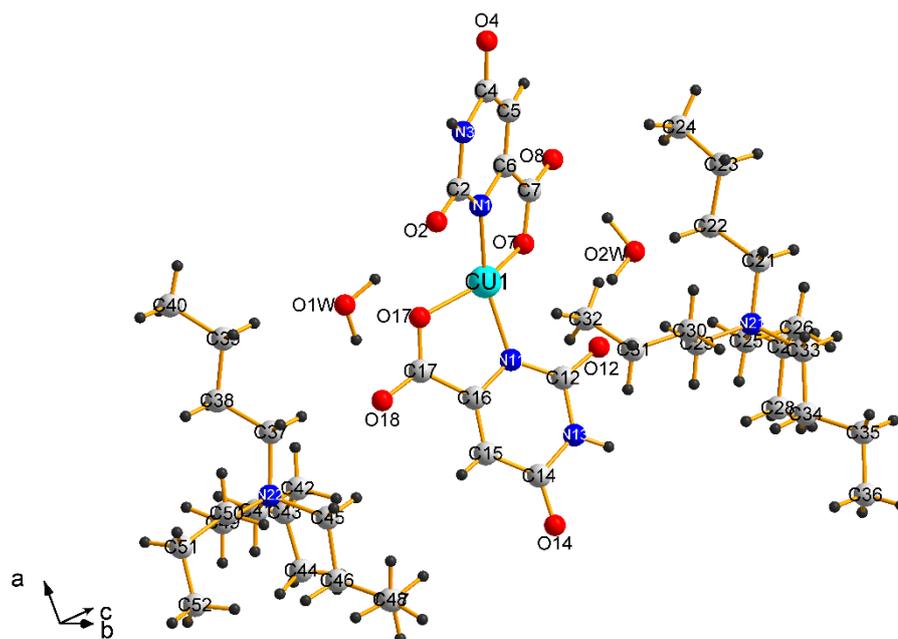


Fig. IV-2 : Unité asymétrique de polymorphe 1 du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tandis que l'unité asymétrique de polymorphe 2 du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est formé uniquement d'un ion Cu^{2+} occupant une position spéciale lié à un groupement orotate, un cation $t\text{Bu}_4\text{N}^+$ et une molécule d'eau d'hydratation. Le ligand orotate HOR^{2-} est coordonné à l'ion cuivré d'une façon bidenté par l'intermédiaire de l'atome O7 de groupe carboxyle et l'azote adjacent (fig. IV-3).

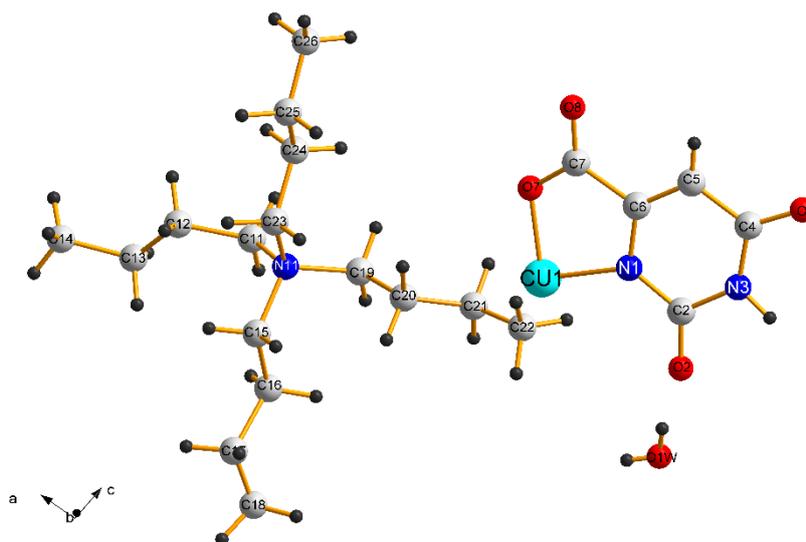


Fig. IV-3 : Unité asymétrique de polymorphe B du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

❖ L'anion $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$

En observant la figure IV-4 qui présente l'anion $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ dans le polymorphe 1, on peut remarquer que la géométrie plan carré qui est formé par un ion Cu^{2+} lié aux deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote provenant tous de deux ligands orotates, est tordu. Les valeurs des distances Cu-O sont de 1.915Å et 1.923Å pour O7 et O17 respectivement tandis que les valeurs des distances Cu-N sont 1.973Å et 1.966Å pour les atomes N1 et N11 respectivement.

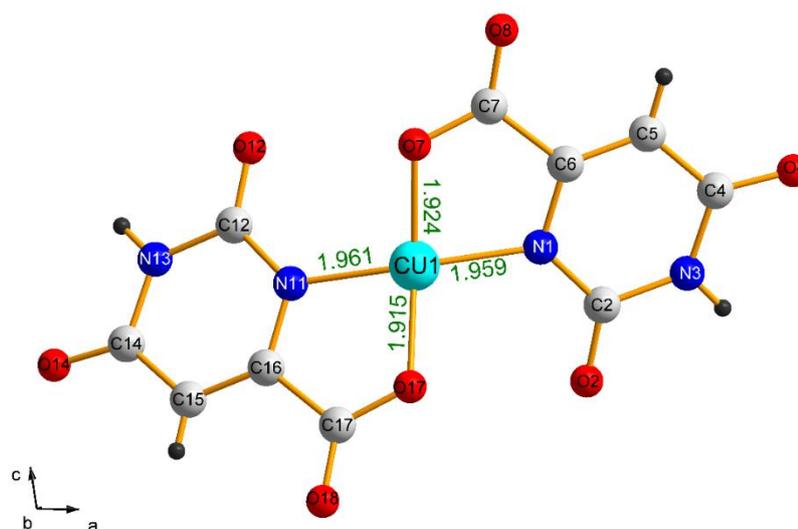


Fig. IV-4 : Présentation de l'anion $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ dans le polymorphe 1

Contrairement au polymorphe 1 du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et en observant bien la figure IV-5, la géométrie plan carré formé à partir d'un ion Cu^{2+} au centre lié à deux oxygènes et deux azotes provenant de deux ligands orotates est plane. La distance Cu1-N1 de valeur 1.988Å est un peu plus longue que les distances Cu1-N1 et Cu1-N11 dans le polymorphe 1 tandis que la distance Cu1-O7 d'une valeur 1.907Å est inférieure à ceux observées dans le polymorphe 1.

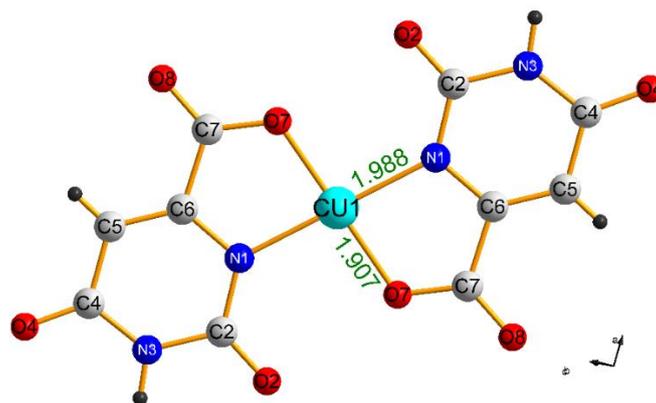


Fig. IV-5 Présentation de l'anion $[Cu(HOr)_2]^{2-}$ dans le polymorphe 2

La projection selon le plan (a, b) des entités anioniques formés par l'ion cuivré lié au deux ligands orotates $[Cu(HOr)_2]^{2-}$ ainsi que les molécules d'eau libres montrent qu'ils sont liés ensemble par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène formant des chaînes en Zig-Zig non liées parallèles au plan (100). Les forces de Van der Waals assurent le lien entre ces chaînes. (fig. IV-6).

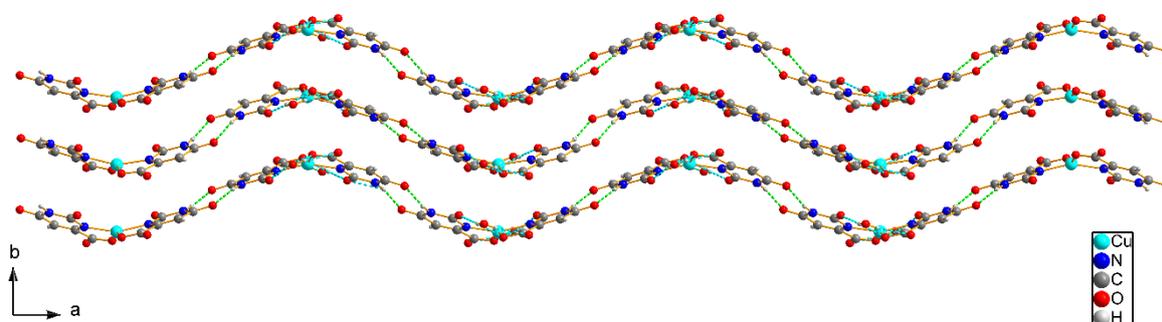


Fig. IV-6 : Représentation des anions $[Cu(HOr)_2]^{2-}$ et des molécules d'eau libres disposés ensemble sous forme des chaînes en zig-zig dans le polymorphe 1

La figure IV-7 montre la projection selon c des complexes anioniques $[Cu(HOr)_2]^{2-}$ et les molécules d'eau non coordonnées dans la structure de polymorphe 2 du composé $(^nBu_4N)_2[Cu(orotate)_2] \cdot 2H_2O$, ils sont liés entre eux par des liaisons hydrogène formant ainsi des chaînes parallèles au plan (011). Ces chaînes sont liées entre elles seulement par des interactions de Van der Waals.

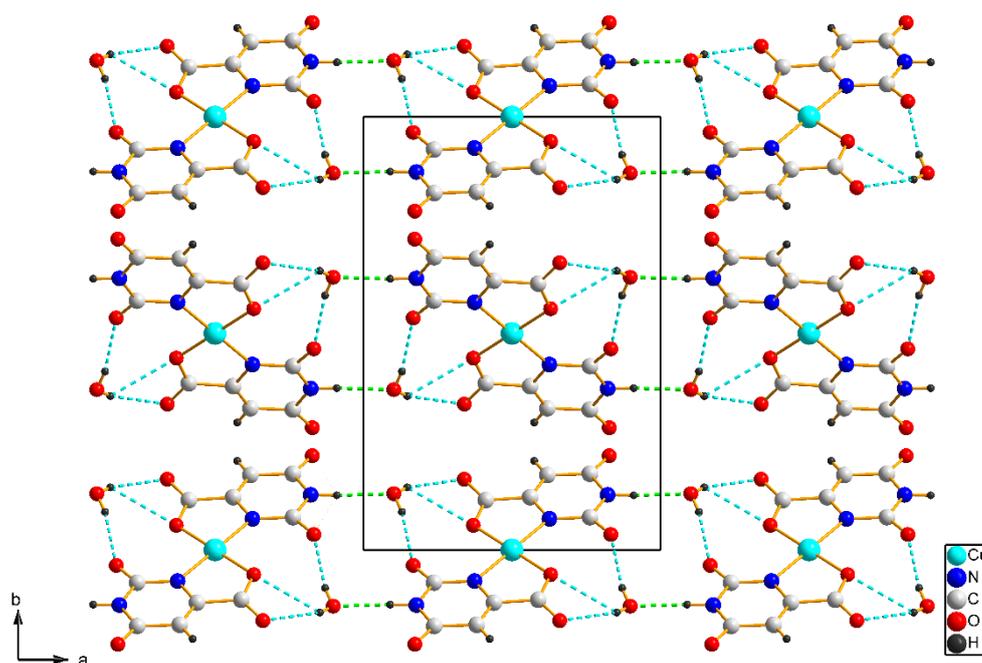


Fig. IV-7 Représentation des anions $[Cu(HOr)_2]^{2-}$ et des molécules d'eau libres disposés sous forme des chaînes parallèles au plan (a, b) dans le polymorphe 2

❖ Liaisons hydrogène

L'étude détaillée des liaisons hydrogène dans le polymorphe 1 du composé étudié a mis en évidence deux types d'interactions intermoléculaires via des ponts hydrogène N-H...O et O-H...O. Ces liaisons hydrogène relient les entités anioniques entre eux ainsi qu'avec les molécules d'eau non coordonnés en assurant le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel. Les molécules d'eau libres sont engagées dans des liaisons hydrogène de type O-H...O par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène O1W et O2W. Ces derniers jouent les rôles des donneurs tandis que les atomes d'oxygènes O7, O8, O17 et O18 des groupes carboxyles et les atomes O2 et O12 des groupes carbonyles jouent les rôles des accepteurs dans cette type des liaisons hydrogène. Les deux atomes d'hydrogène H3 et H13 sont liés par covalence à l'atome d'azote N3 et N13, respectivement, avec une distance de 0,87 Å pour N3-H3 et 0,80Å pour N13-H13, sont engagés dans deux liaisons hydrogène: N3-H3...O4 et N13-H13...O14 formant des cycles $R_2^2(8)$, contribuant à la jonction entre les entités anioniques (Figure. IV-8).

Les principales caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène sont consignées dans le tableau IV-3.

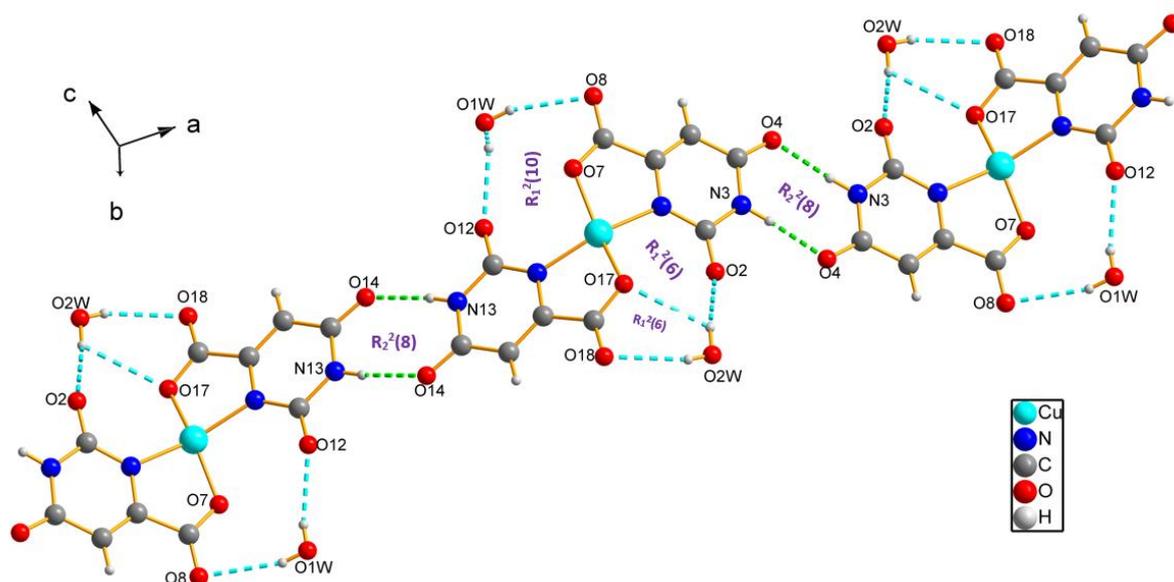


Fig. IV-8 : Développement des liaisons hydrogène du polymorphe A du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tableau IV-5 : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans le polymorphe A du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
$\text{N3}-\text{H3} \cdots \text{O4}^i$	0.87 (4)	2.06 (4)	2.921 (5)	168 (4)
$\text{N13}-\text{H13} \cdots \text{O14}^{ii}$	0.80 (4)	2.15 (4)	2.940 (5)	169 (5)
$\text{O1W}-\text{H1WA} \cdots \text{O8}$	0.96	2.17	3.086 (5)	161
$\text{O1W}-\text{H1WB} \cdots \text{O12}$	0.96	1.99	2.946 (5)	172
$\text{O2W}-\text{H2WB} \cdots \text{O17}$	0.96	2.49	3.029 (5)	116
$\text{O2W}-\text{H2WA} \cdots \text{O18}$	1.02	2.04	3.028 (5)	163
$\text{O2W}-\text{H2WB} \cdots \text{O2}$	0.96	2.09	2.986 (5)	155

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

Pour le polymorphe 2 du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, l'étude détaillée des liaisons hydrogène montre l'existence de deux types des liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ et $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Dans

ce polymorphe, il n'existe pas des interactions intermoléculaires reliant les entités anioniques entre eux comme dans le polymorphe 1. Par contre Les molécules d'eau de solvatation O1W jouent le rôle d'intermédiaires, elles sont engagées dans des interactions intermoléculaires comme donneurs et accepteurs. Les molécules d'eau se résident entre les entités anioniques permettant les liaisons entre eux en engageant dans les liaisons hydrogène N1-H3...O1W comme étant accepteur aussi bien les liaisons hydrogène O1W-H1WA...O7, O1W-H1WA...O8 et O1W-H1WB...O2 comme étant donneur. La combinaison de ces liaisons donne la naissance de trois cycles avec un degré variable $R_4^4(12)$, $R_1^2(8)$ et $R_1^2(4)$ (fig. IV-9).

Les principales caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène sont consignées dans le tableau IV-6.

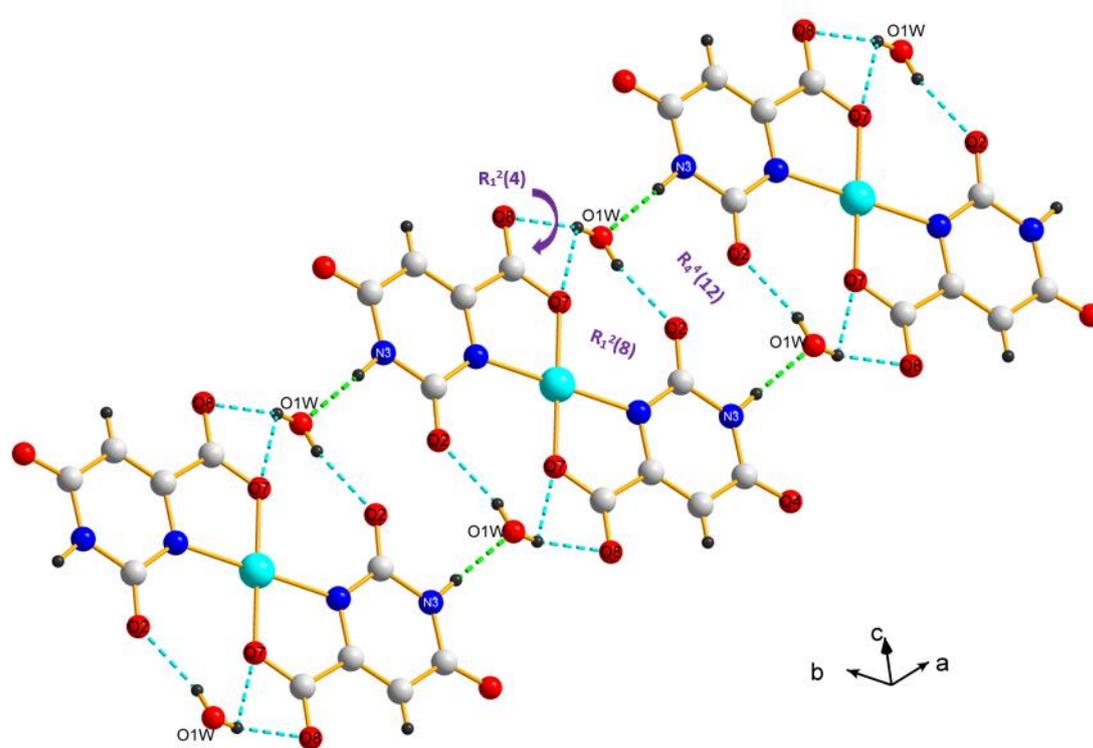


Fig. IV-9 Développement des liaisons hydrogène du polymorphe B du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2$
 $[\text{Cu}(\text{oxalate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tableau IV-6 : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans le polymorphe A du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
$\text{N3}-\text{H3} \cdots \text{O1W}^i$	0.89 (3)	1.93 (4)	2.818 (4)	177 (3)
$\text{O1W}-\text{H1WA} \cdots \text{O7}^v$	0.68 (4)	0.68 (4)	2.902 (3)	111 (4)
$\text{O1W}-\text{H1WA} \cdots \text{O8}^v$	0.68 (4)	2.33 (4)	2.986 (4)	164 (5)
$\text{O1W}-\text{H1WB} \cdots \text{O2}$	0.77 (4)	2.05 (4)	2.801 (5)	169 (4)

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

❖ Description générale des structures

La figure VI-10 montre la structure générale de polymorphe 1 du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont les anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ sont présentés en rouge, les cations tétrabutylammonium Bu_4N^+ sont présentés en vert et les molécules H_2O sont présentés sous forme de boules. La projection montre que les anions forment des couches parallèles au plan (010) d'une façon alternée de part et d'autre du plan (a, c). Entre ces couches se localisent les cations $t\text{Bu}_4\text{N}^+$ et les molécules d'eau d'hydratation.

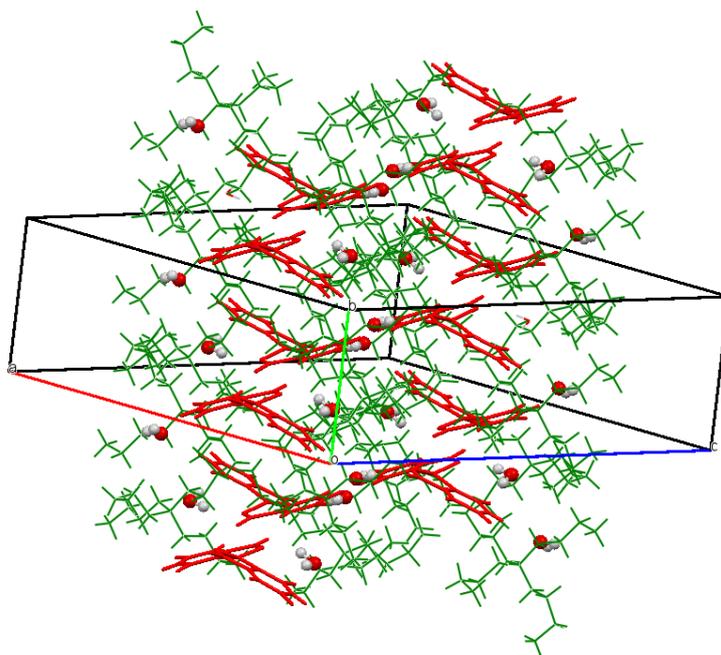


Fig. IV-10 Présentation générale de la structure de polymorphe A du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La figure IV-10 montre la projection de la structure de polymorphe 2 du composé $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ où les anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ sont présentés en rouge, les cations tétrabutylammonium $t\text{Bu}_4\text{N}^+$ sont présentés en vert et les molécules H_2O sont présentés sous forme de boules. La projection montre l'existence de deux types de couches formés par les anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ qui sont disposées par alternance. La première couche s'étend parallèlement au plan (011) à $x=1/2$. Tandis que la deuxième couche formée par les mêmes anions se disposent à l'intersection de deux plans (011) et (002) à $(1/2, 1/2, 1/2)$. Entre ces couches, dans les canaux, se localisent les cations $t\text{Bu}_4\text{N}^+$. Deux molécules d'eau d'hydratation se localisent entre chaque deux entité anionique, permettant les liaisons entre les anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ via des interactions intermoléculaires ce qui assure le maintien de l'édifice cristallin.

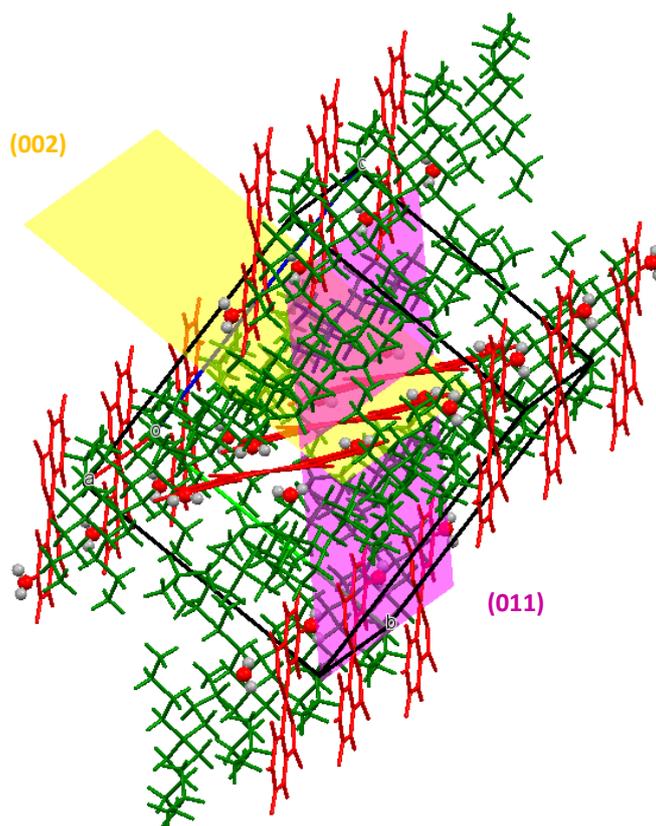


Fig. IV-11 Présentation générale de la structure de polymorphe B du composé $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3. Etude des surfaces de Hirshfeld de deux phases polymorphes 1 et 2 du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Afin de faciliter la comparaison des interactions intermoléculaires dans les architectures supramoléculaires de deux polymorphes, une analyse détaillée des surfaces de Hirshfeld et des empreintes digitales a été étudiée. Les surfaces de Hirshfeld et les empreintes 2D qui fournissent des représentations graphiques pratiques des contacts intermoléculaires ont été aussi utilisées pour étudier des phénomènes variés tels que polymorphisme, solvatomorphisme, et autres aspects ou conséquences de l'arrangement supramoléculaire. Les surfaces de Hirshfeld des anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ dans les deux polymorphes du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont illustrés dans la figure IV-12 montrant les surfaces cartographiées en utilisant la présentation d_{norm} . Les surfaces sont présentées comme transparentes pour permettre la visualisation de la molécule entière. Les interactions intermoléculaires impliquées dans les deux structures de deux polymorphes sont également visibles sur les tracés d'empreinte 2D illustrés dans les figures IV-13 et IV-14. On peut voir que la contribution des interactions analysées et repérée sur la surface (d_{norm}) de Hirshfeld et les empreintes 2D correspondants pour les deux polymorphes sont presque similaires. Les interactions de liaison hydrogène $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ sont les plus dominantes, elles sont présentées dans les deux polymorphes apparaissant sous la forme de deux pointes distinctes dans les tracés d'empreintes digitales à deux dimensions, illustrées respectivement dans les figures IV-13 et IV-14 pour les polymorphes 1 et 2 respectivement. La proportion d'interactions $\text{O} \cdots \text{H} / \text{H} \cdots \text{O}$ représente 54,2% de la surface totale de Hirshfeld pour chaque fragment anionique $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ pour le polymorphe 1, alors que celle du polymorphe 2 est de 53,6%, ce qui indique que les atomes d'hydrogène des molécules d'eau non coordonnés interagissent avec les atomes d'oxygène des groupes carbonyle et carboxyle du ligand orotate et sont alors responsables de la formation de motifs cycliques. La contribution relative en termes d'interactions $\text{N} \cdots \text{H}$ contribue par 7,5% de la surface totale de Hirshfeld dans les deux structures de deux polymorphes 1 et 2, elle peut être attribuée aux interactions de liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$. Les deux structures de deux formes polymorphes présentent des contacts $\text{C} \cdots \text{H}$, qui représentent 17,5% et 17,2% de la surface totale de Hirshfeld pour les polymorphes 1 et 2 respectivement, ce qui joue un rôle crucial dans la construction d'un réseau bidimensionnel. Alors que les contacts $\text{H} \cdots \text{H}$ représentent respectivement 18,5% et 18,8% de la surface totale dans les deux polymorphes 1 et 2.

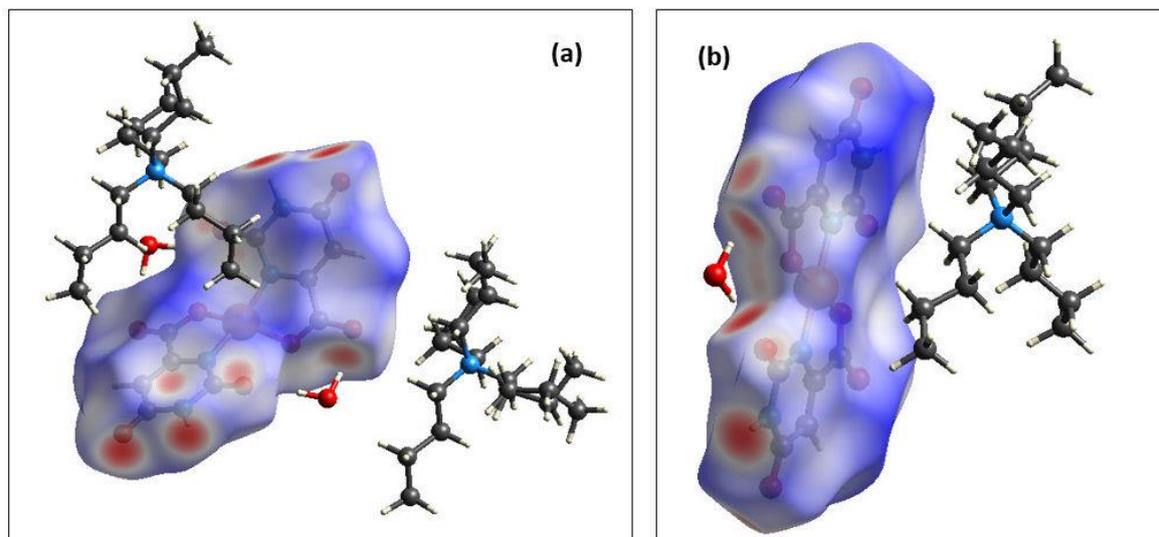


Fig. IV-12 Présentation des surfaces de Hirshfeld (d_{norm}) des anions $[Cu(HOr)_2]^{2-}$ dans les deux polymorphe du composé $(^nBu_4N)_2 [Cu(oroate)_2] \cdot 2H_2O$ (a) Polymorphe A (b) Polymorphe B

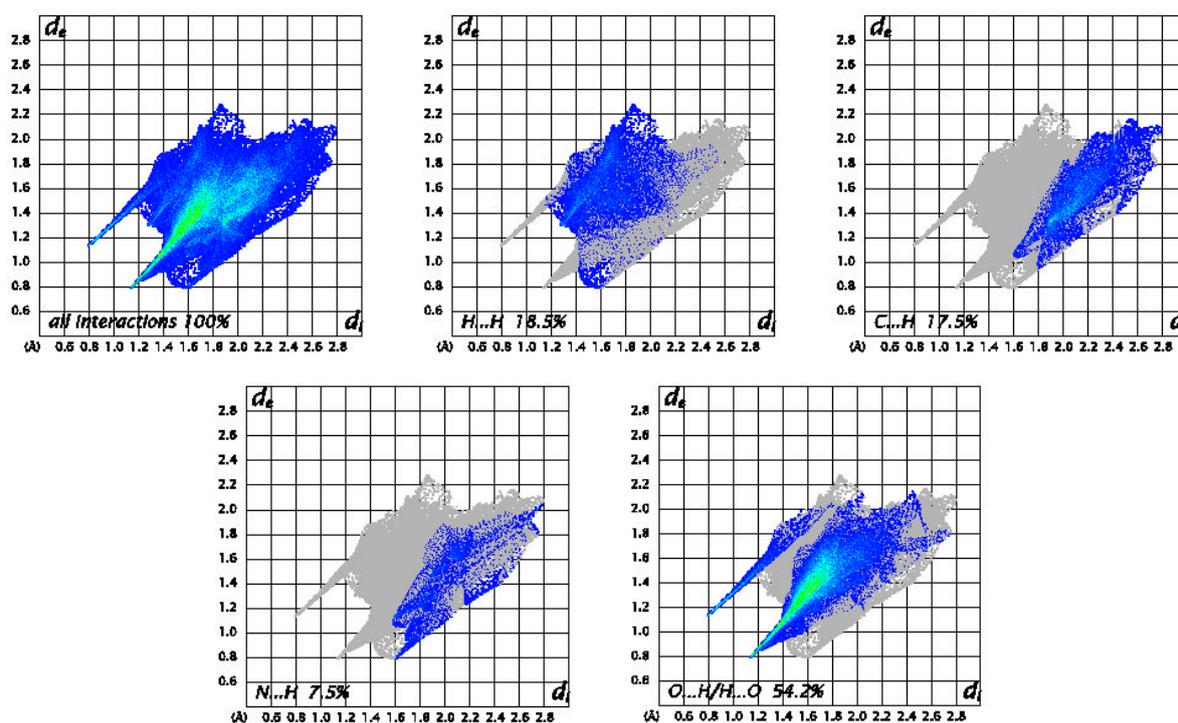


Fig. IV-13 Présentation des empreintes 2D du fragment anionique dans le polymorphe A du composé $(^nBu_4N)_2 [Cu(oroate)_2] \cdot 2H_2O$

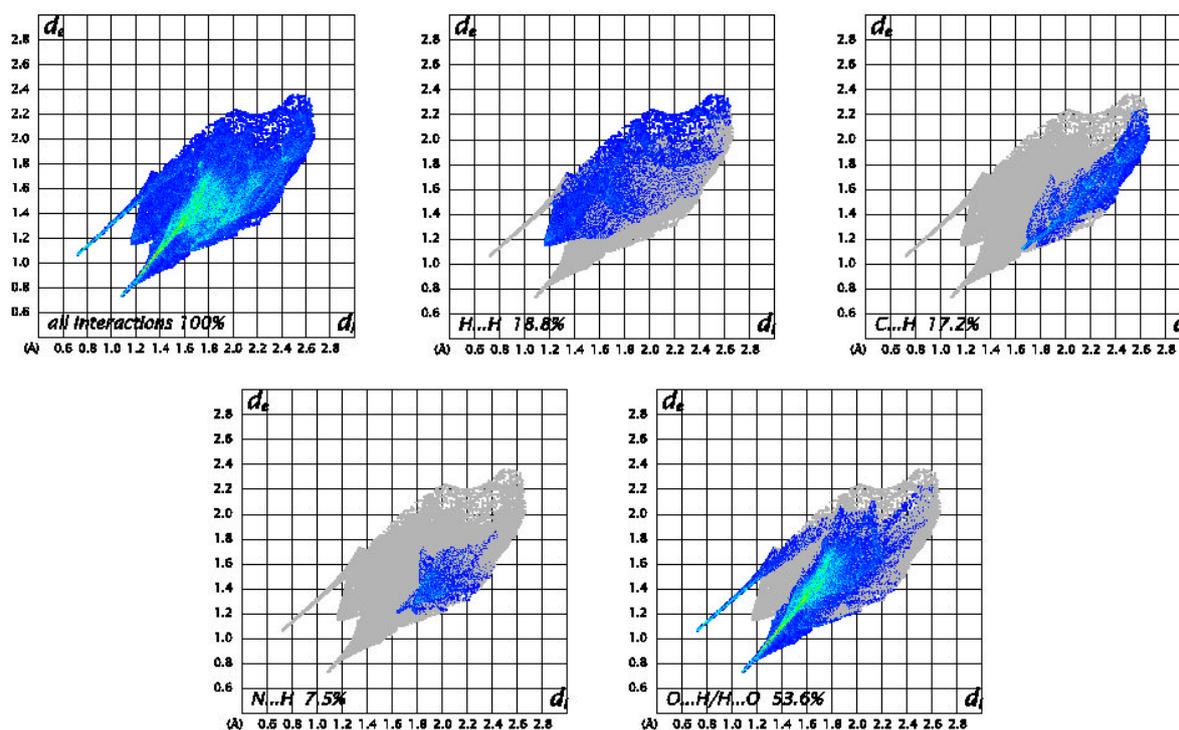


Fig. IV-14 Présentation des empreintes 2D du fragment anionique dans le polymorphe B du composé $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4. Etude morphologique des deux polymorphes 1 et 2

La morphologie des cristaux est un élément clé de nombreuses méthodes industrielles, il a un impact considérable sur les étapes de traitement des matériaux. Le programme Mercury 3.10 est l'un des logiciels permettant la prédiction de la morphologie du cristal. La comparaison des morphologies réelle et calculée nous permet de faire l'indexation des faces du cristal aussi bien de reconnaître les axes cristallographiques et de faire la différence avec les axes physiques du cristal. Il permettra par exemple d'identifier l'axe de croissance cristalline. L'algorithme de calcul repose sur les trois méthodes suivantes qui sont basées sur des données théoriques :

- **Méthode de BFDH (Bravais-Friedel and Donnay-Harker Method)**^{13,14}

La méthode BFDH est un calcul qui est basé sur la symétrie cristalline pour prévoir l'existence des faces d'un cristal et leurs vitesses relatives de croissance. Donc Pour un plan cristallographique (hkl), la densité réticulaire est inversement proportionnelle à la vitesse de croissance. Plus la densité réticulaire d'un plan (hkl) est grande, plus sa vitesse de croissance est faible, plus son importance dans la morphologie cristalline est grande. Il en résulte que la

vitesse de croissance d'une face d'indices de Miller (hkl) est proportionnelle à l'inverse de la distance inter-réticulaire.

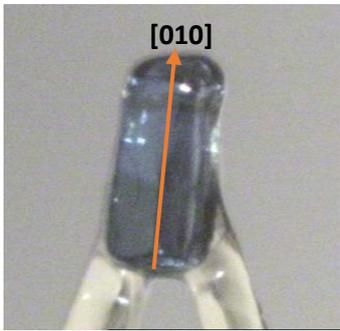
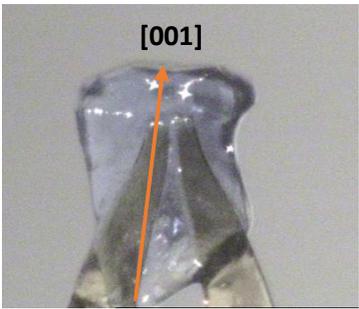
- **Méthode de croissance morphologique (Growth Morphologie Method)^{15,16}**

Cette méthode tient compte de l'aspect énergétique du système, pour cela, on peut prévoir la forme du cristal avec cette méthode mieux qu'avec la méthode BFDH.

- **Méthode de l'équilibre morphologique (Equilibrium Morphology Method)¹⁷**

Cette méthode est basée sur l'énergie libre minimale pour un volume cristallin donné et à une température constante (0 K).

Les morphologies prédites des cristaux synthétisés des deux polymorphes 1 et 2 ont été établies en utilisant le programme Mercury 3.10 selon la méthode de BFDH. Comme montré dans la figure IV-15, toutes nos prédictions sont comparées avec des images réelles des cristaux synthétisés. En utilisant le réseau cristallin et la symétrie, on peut donc générer une liste de faces de croissance possibles et leurs taux de croissance relatifs afin de comprendre le processus de croissance cristalline. Les morphologies cristallines observées et prédites des deux polymorphes révèlent des similitudes. La morphologie prévue de la structure du polymorphe 1 révèle que (-1 0 1), (1 0 -1), (-1 0 -1), (1 0 1), (0 0 2) et (0 0 -2) sont les faces les plus développées et l'orientation préférée dans la forme cristalline est [010]. Alors que dans la structure du polymorphe B, les faces les plus développées sont (1 0 0), (0 1 1), (0 -1 1) et (-1 -1 0 0), l'orientation préférée dans la forme cristalline est [001].

	<i>Polymorphe 1</i>	<i>Polymorphe 2</i>
<i>Morphologie réelle</i>		

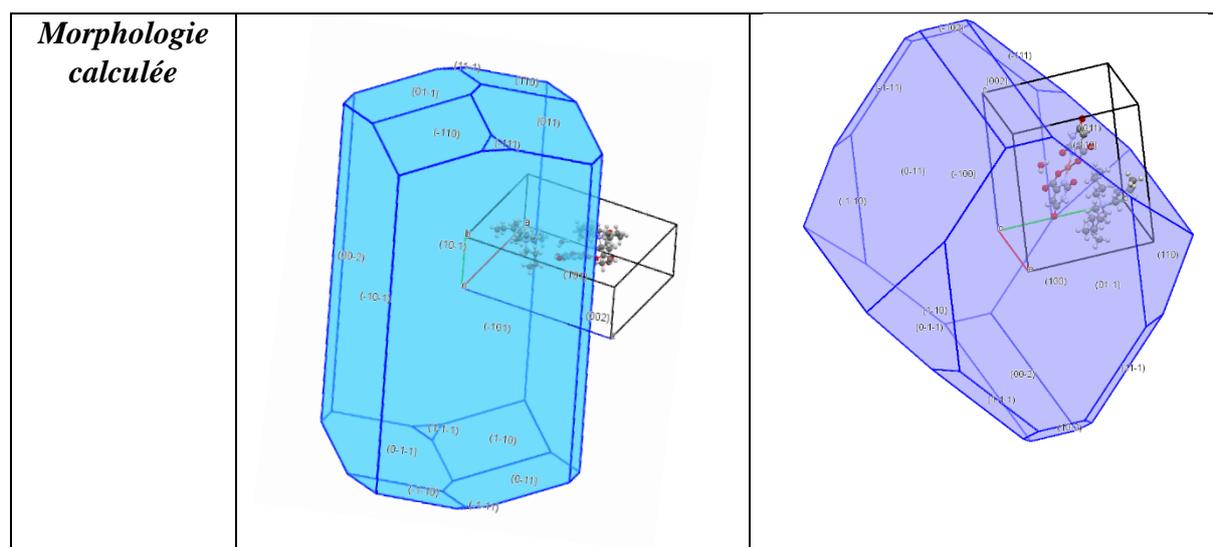


Fig. IV-15 Les morphologies réelles et calculées des polymorphes A et B synthétisés

5. Contrôle de la pureté par diffraction des rayons X sur poudre de deux polymorphes 1 et 2

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique permettant l'identification et le contrôle de la pureté d'un produit. Afin d'effectuer cette analyse, l'échantillon a été broyé dans un mortier en agate jusqu'à obtention d'une poudre assez fine puis il a été étalé uniformément sur un porte échantillon. Ce dernier a été placé à l'intérieur du diffractomètre. La méthode consiste à mesurer les intensités des faisceaux de rayons X diffractés et leurs angles de diffraction. La mesure a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à deux cercles de marque « Bruker D8 Advance » installé au Laboratoire de Matériaux, Cristallographie et thermodynamique appliquée à la Faculté des Sciences de Tunis, opérant avec les deux radiations $K\alpha_1(\text{Cu}) = 1,5406 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2(\text{Cu}) = 1,5444 \text{ \AA}$.

L'affinement des profils des diffractogrammes a été effectué à l'aide du logiciel EXPO¹⁸ utilisant la méthode de Rietveld. Les diffractogrammes des deux polymorphes du composé $(\text{Bu}_4\text{N})^2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont reportés dans les figures IV-16 et IV-17 suivantes.

La pureté des produits préparés est assurée par la qualité de la superposition des diffractogrammes expérimental et théorique qui est évalué à l'aide de la courbe différence et des facteurs d'accord (R_p , R_{wp}).

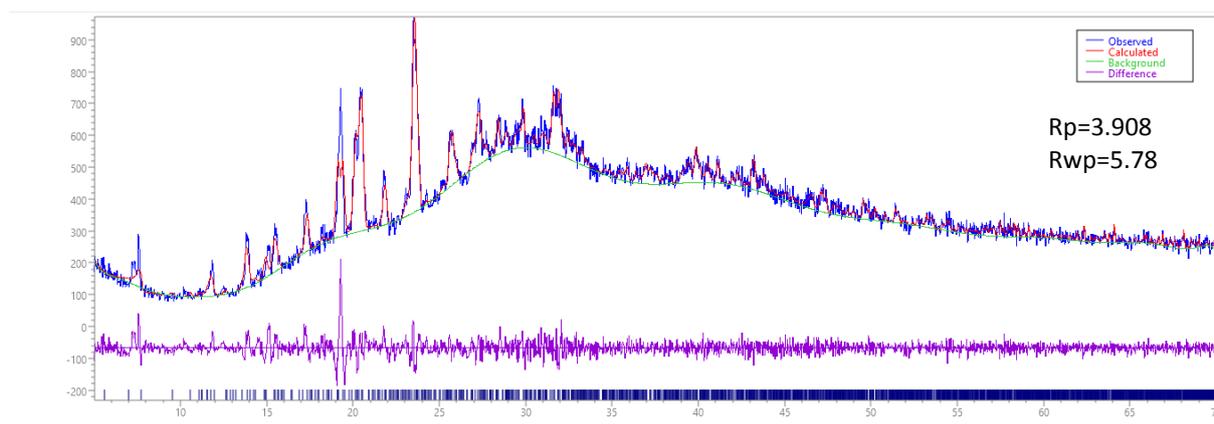


Fig. IV-16 Les diffractogrammes de poudre calculé et observé de Polymorphe 1 du composé $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

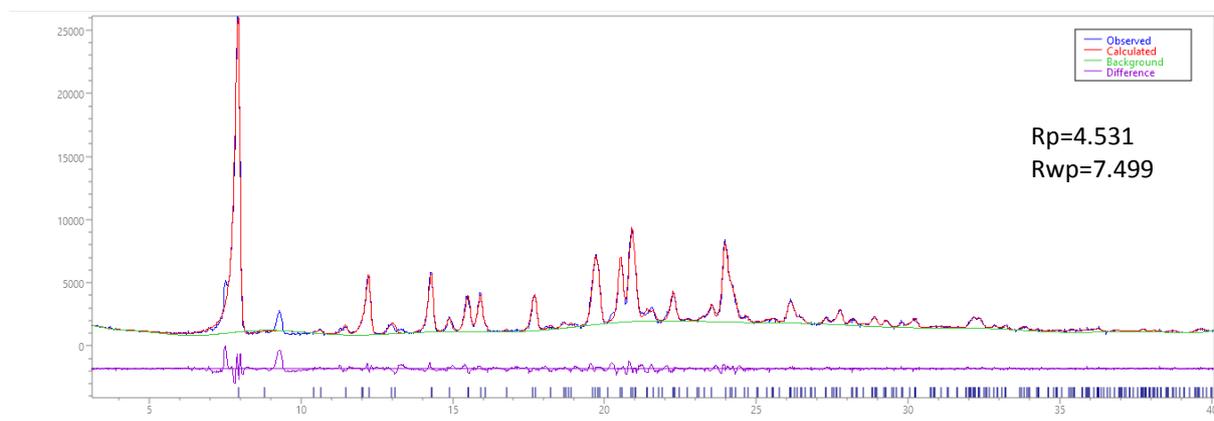


Fig. IV-17 Les diffractogrammes de poudre calculé et observé de Polymorphe 2 du composé $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

6. Etude des propriétés vibrationnelles de deux phases polymorphes du composé $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Pour obtenir plus d'informations sur la structure cristalline des polymorphes étudiés, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour comparer les bandes de groupes fonctionnels des deux structures polymorphiques du composé $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tous les spectres infrarouges (IR) des deux polymorphes du composé $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ effectués à des températures différentes ont été réalisés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 100 FT-IR avec accessoire ATR en utilisant des pastilles préparées à partir d'un échantillon cristallin pur.

Les spectres IR des formes 1 et 2 (fig. IV-18) montrent des bandes correspondant au cation ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ (formes 1 et 2: 2960 et 2874 cm^{-1}) et aux molécules d'eau en réseau--bien que dans ce

cas, ils sont à différentes fréquences (forme 1: 3480 cm^{-1} et forme 2: 3451 et 3404 cm^{-1}). On observe également des différences très nettes dans certaines fortes absorptions correspondant aux groupes d'orotate, qui peuvent être utilisées pour identifier les deux formes (forme 1: 1634 et 1344 ; forme 2: 1667 , 1650 , 1633 et 1356) fig. IV-19.

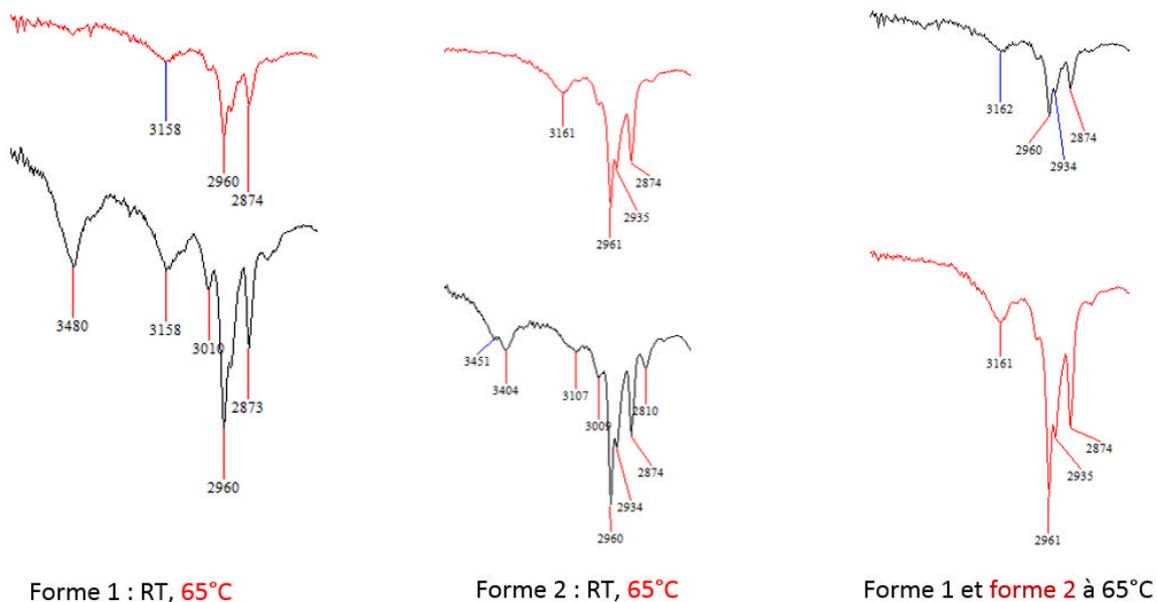


Fig. IV-18 Spectres IR des bandes $\nu\text{O-H}$, $\nu\text{N-H}$ et $\nu\text{C-H}$ montrant l'effet de la température, les bandes d'absorption $\nu\text{O-H}$ disparaissent à cause de la perte d'eau

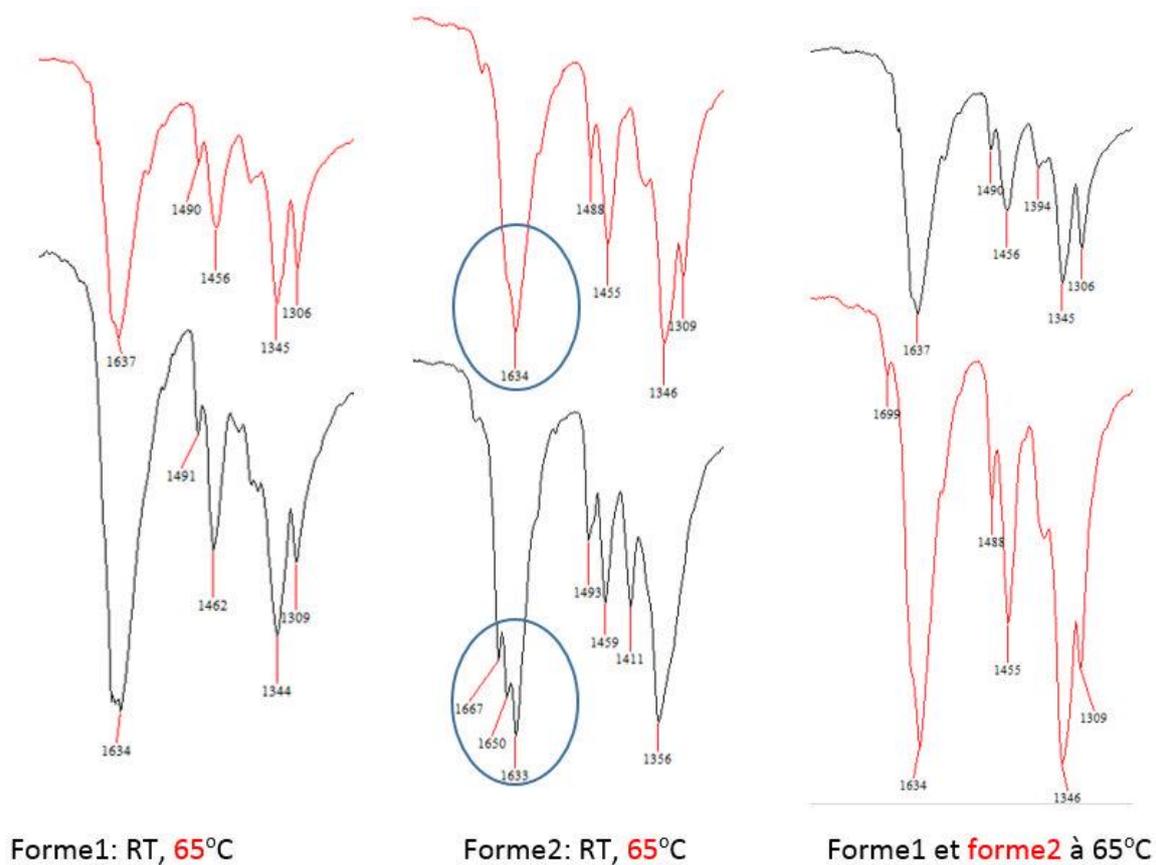


Fig. IV-19 Spectres IR des bandes de la zone carboxylate montrant l'effet de la température

Il est clair de noter, qu'il n'y a pas trop de variation dans la forme1 (cristaux vert bleutés sous forme des aiguilles). Par contre, une variation très nette dans la forme 2 (cristaux bleu violacés sous formes des blocs). Il est intéressant de noter qu'après la perte de H₂O, les deux composés sont devenus très similaires dans cette partie de l'IR, bien que les IR entiers ne soient pas identiques (fig. IV-20).

La tentative d'attribution des bandes d'absorption des spectres IR de deux formes polymorphes est rassemblée dans le tableau IV-7.

La figure IV-21 montre l'effet de la température sur la couleur des cristaux sur lesquels on a effectué les mesures IR.

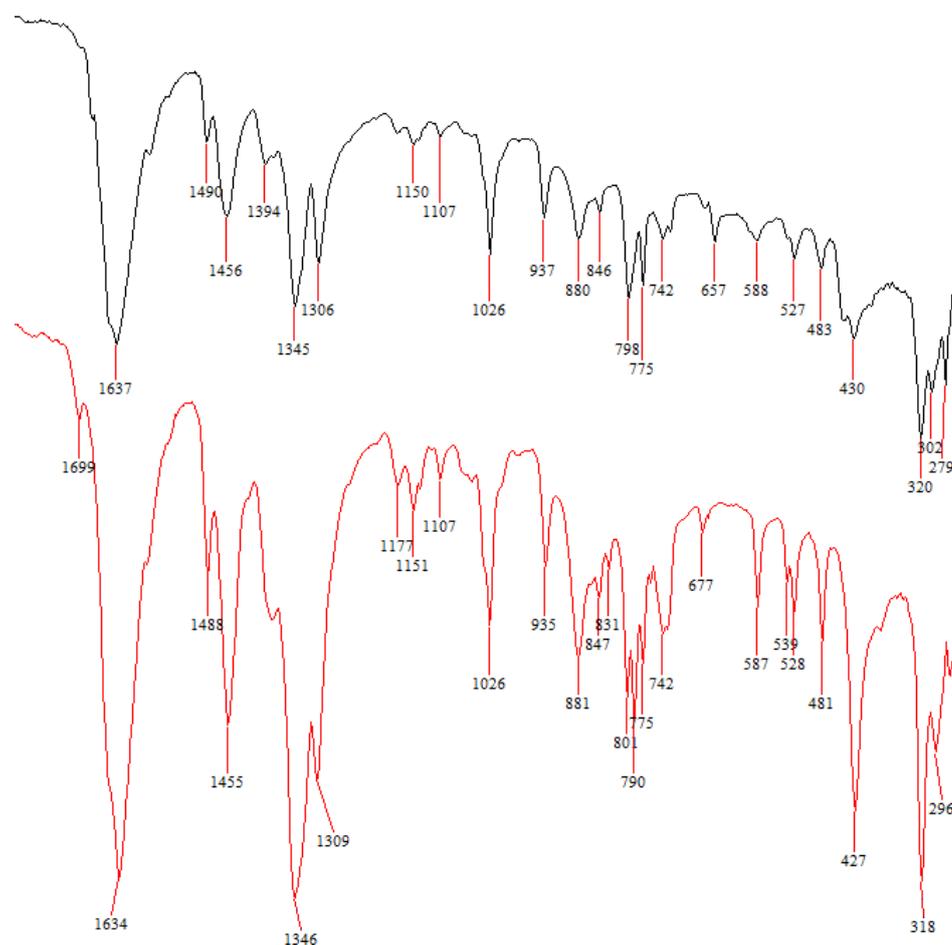


Fig. IV-20 Spectres IR de deux polymorphes du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 65°C
(Polymorphe A en noir, Polymorphe B en rouge)

Tableau IV-7 : Tentative d'attribution des bandes du spectre IR pour les deux polymorphes du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fréquences (cm ⁻¹) Polymorphe A	Fréquences (cm ⁻¹) Polymorphe B	Attribution approximative
3480 (RT)	3451-3404 (RT)	$\nu\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$
3158 (RT)	3107 (RT)	$\nu(\text{N-H})$
3010-2873 (RT)	3009-2810 (RT)	$\nu(\text{C-H}) -\text{CH}_2, -\text{CH}_3$

1634 (RT)	1667-1650-1633 (RT)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1491-1462 (RT)	1493-1459-1411 (RT)	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1344-1309 (RT)	1356 (RT)	$\delta(\text{C}-\text{H})$
1150-1026 (65°C)	1177-1026 (65°C)	$\nu(\text{C}-\text{C})$
937-657 (65°C)	935-677 (65°C)	$\delta(\text{C}-\text{N})$
588-279 (65°C)	587-296 (65°C)	$\nu(\text{Cu}-\text{N}), \nu(\text{Cu}-\text{O})$

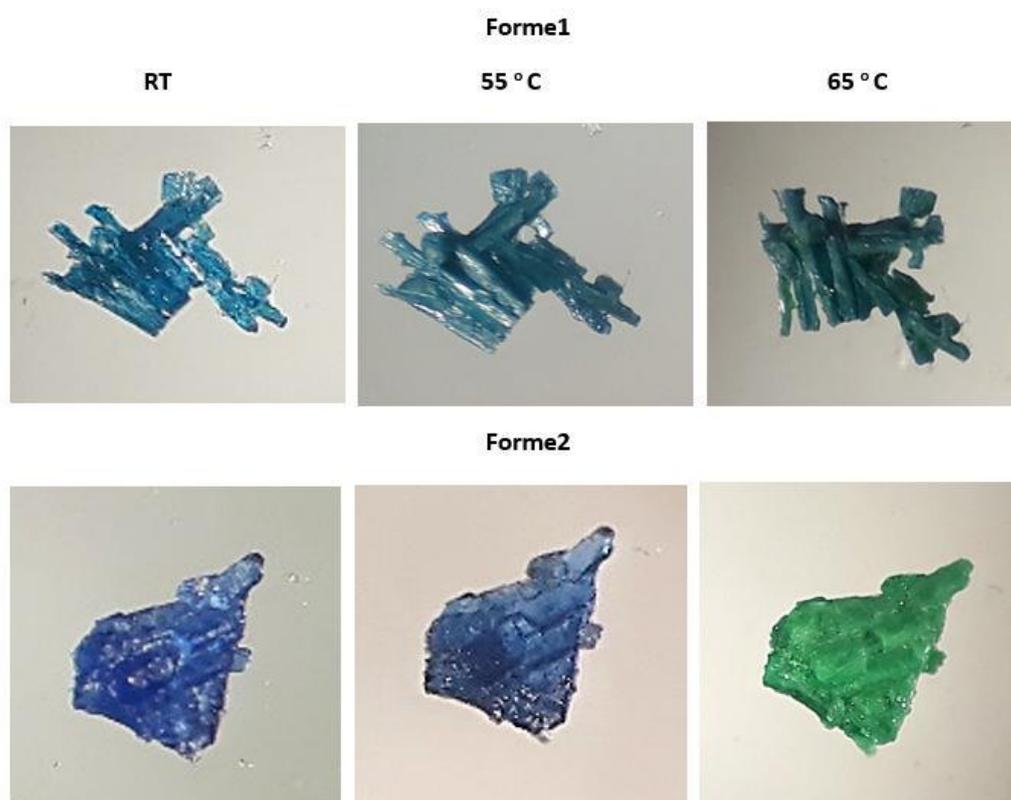


Fig. IV-21 images montrant le changement de couleur des cristaux en fonction de la température

7. Etudes des propriétés thermiques de deux phases polymorphes du composé (ⁿBu₄N)₂ [Cu(oxalate)₂]₂·2H₂O

Les courbes d'analyse thermique (ATG et DTG) des polymorphes étudiés sont présentées dans les figures IV-22 et IV-23 respectivement. Les décompositions thermiques ont été suivies

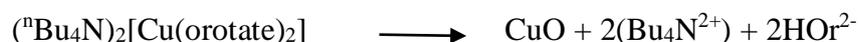
jusqu'à 500°C sous atmosphère d'azote à l'aide d'un instrument TA de type SDT-2960 avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Il est clair que la décomposition se déroule en deux étapes pour le polymorphe 1 et trois étapes pour le polymorphe 2 du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les courbes ATG de deux formes polymorphes montrent la perte des molécules H_2O d'hydratation à des températures inférieures à 100°C. La température pour la forme 1 est inférieure à celle de la forme 2.

Cette première étape se situe entre 50 et 100°C pour le polymorphe 1 et entre 50 et 125°C pour le polymorphe 2, ceci est aussi montré par un pic dans les courbes DTG de deux polymorphes (DTG max = 71,72°C pour la forme 1 et DTG max = 80,14°C pour la forme 2). La perte de masse observée pour le polymorphe 1 est 2,58%, pour le polymorphe 2 est 4,21% et la perte de masse calculée est égale à 4,03%. Le composé anhydre reste stable jusqu'à 213°C. L'équation probable correspondante est :

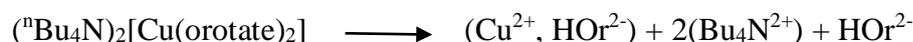


Après la perte des molécules d'eau de solvation, les courbes ATG de deux formes polymorphes ne sont pas identiques, ce qui indique qu'ils ne se développent pas vers le même composé par chauffage. Ceci est également en accord avec l'emballage des cations $^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ et des complexes anioniques de cuivre (fig. IV-24 et fig. IV-25), qui sont trop différents pour permettre une réorganisation non destructive d'une forme à l'autre.

La deuxième étape pour le polymorphe 1 dans la plage de températures comprise entre 190 et 325°C est probablement liée à la perte des deux cations $^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ et de deux ligands HOr^{2-} . La perte de masse expérimentale est 81,29% tandis que celle calculée est 88,72%. L'équation probable correspondante est :

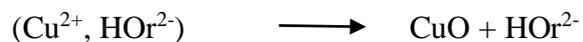


Pour le polymorphe 2, le deuxième stade se situe également entre 200 et 325°C et il est probablement attribué à la perte de deux cations $^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ et d'un seul ligand HOr^{2-} . La perte de masse expérimentale est 63,15% et la perte de masse calculée est 71,47%. L'équation probable correspondante est :



Le polymorphe 2 montre une autre dernière étape dans le domaine de température de 400 à 500°C présentant un pic DTG extrêmement exothermique à 450°C, il peut être attribué à la

perte du second ligand orotate HOr^{2-} (masse expérimentale : 18,94%, masse calculée : 17,25%).
l'équation probable correspondante est :



Les deux polymorphes montrent une transition de phase à $187,99^\circ\text{C}$ et $196,24^\circ\text{C}$ pour la forme 1 et la forme 2 respectivement.

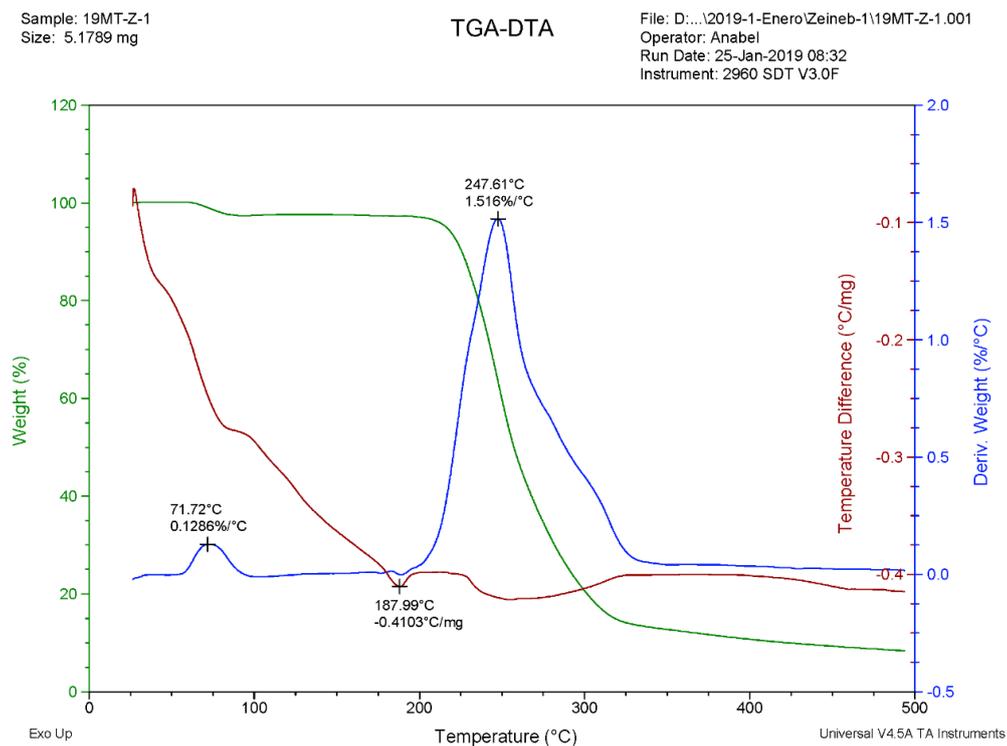


Fig. IV-22 Diffractogrammes ATG-DTG de polymorphe A du composé $(n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

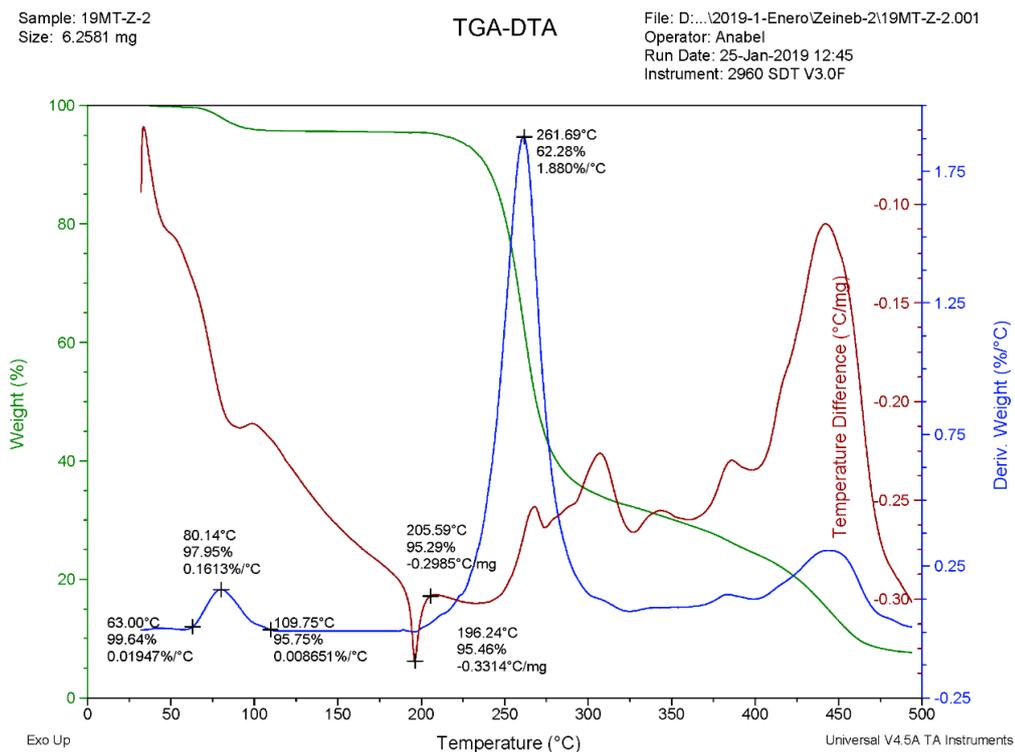


Fig. IV-23 Diffractogrammes ATG-DTG de polymorphe B du composé $(nBu_4N)_2 [Cu(orotate)_2] \cdot 2H_2O$

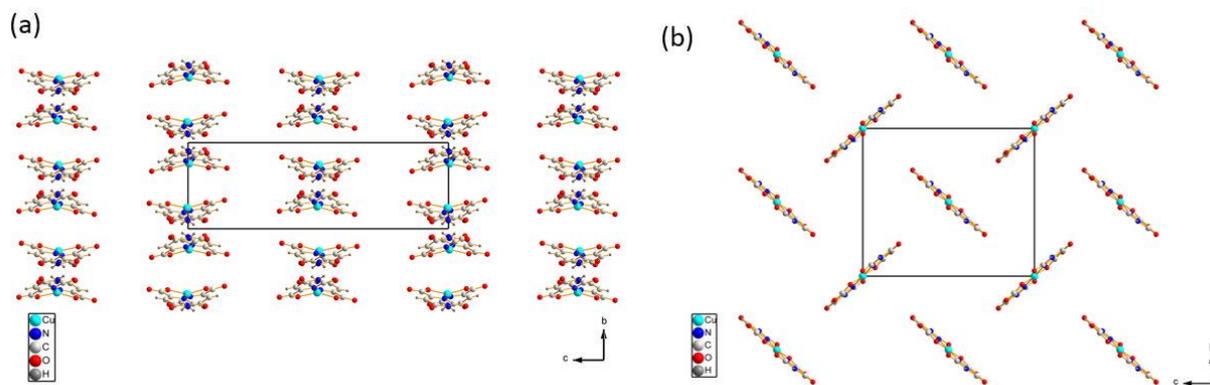


Fig. IV-24 Emballage des anions $[Cu(HOr)_2]^{2-}$ dans les deux structures de deux polymorphes (a) forme 1 (b) forme 2

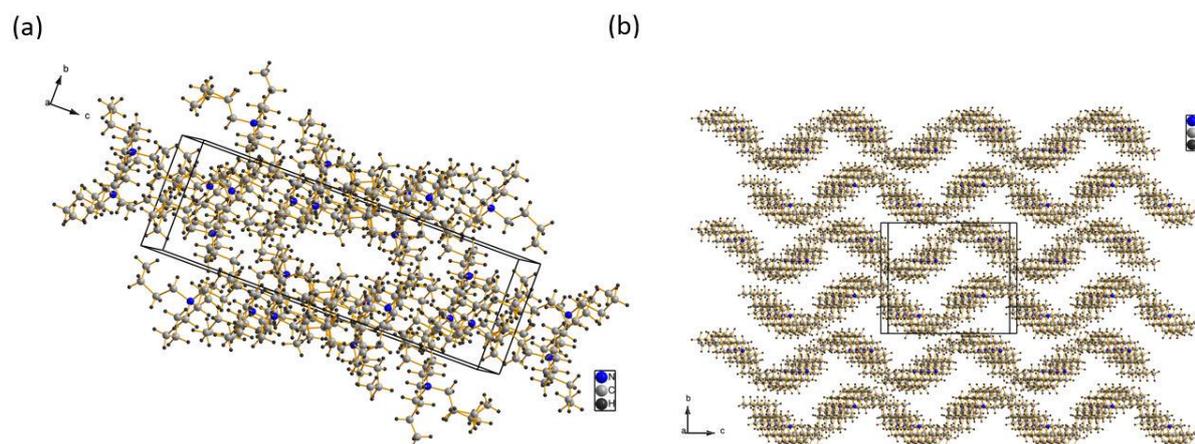


Fig. IV-25 Emballage des cations $t\text{Bu}_4\text{N}^+$ dans les deux structures de deux polymorphes (a) forme 1
(b) forme 2

II. Etude des deux orotates de cuivre $2(\text{Cs})[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $2(\text{Cs})[\text{Cu}(\text{HOr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1. Préparation chimique des monocristaux de deux composés $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Un mélange de carbonate de cuivre CuCO_3 (0.272g), de l'acide orotique monohydrate ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 0.76 g) dans l'eau a été mis sous agitation magnétique pendant deux jours à l'air en permettant le dégagement gazeux. Ensuite, une solution de l'hydroxyde de césium CsOH dans H_2O (4.4 mmol, 11.28 ml) a été ajoutée. Après agitation pendant 2 heures, la suspension résultante a été filtrée puis laissée au repos pour l'évaporation à température ambiante. Après quelques jours, quelques cristaux de taille un peu grande et de couleur bleu peu intense ont été apparus, des jours plus tard, on a remarqué l'évolution de ces cristaux pour donner un autre type des cristaux de taille plus petit et couleur plus intense. Les grands cristaux initiaux ont finalement disparus (fig. IV-26). La diffraction des rayons X sur monocristal nous a montré qu'ils s'agissent de deux composés de structures différentes.

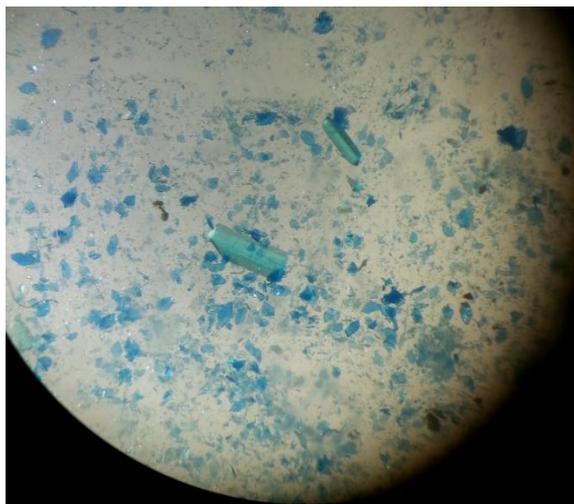


Fig. IV-26 Image par microscope montrant la croissance des cristaux dans la solution

2. Etude du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.1. Etude structurale

a. Détermination de la structure

i. Caractéristiques cristallographiques

Un cristal de taille convenable de dimensions $0.46 \times 0.18 \times 0.12$ mm a été choisi pour l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku Oxford à quatre cercles utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été collecté à 173K en appliquant une correction d'absorption multi-scan. Les réflexions sont mesurées dans un domaine angulaire compris entre 2.7 et 32.1° donnant lieu au limites des indices de Miller (hkl) suivants : $(-10 \leq h \leq 10 ; -12 \leq k \leq 12 ; -13 \leq l \leq 13)$.

Tous les caractéristiques radiocristallographiques sont mentionnés dans le tableau IV-8 ci-dessous.

Tableau IV-8 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour le composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Formule empirique	$(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Formule	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{CuN}_4\text{O}_8 \cdot 2(\text{Cs}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Couleur/Forme	Bleu clair/bloc
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	745.63
Système cristallin	Triclinique

Groupe d'espace	P-1
Température (K)	173
$a(\text{Å})$	7.34016 (15)
$b(\text{Å})$	8.59463 (17)
$c(\text{Å})$	9.33808 (16)
$\alpha(^{\circ})$	105.1804 (16)
$\beta(^{\circ})$	101.5250 (16)
$\gamma(^{\circ})$	110.9880 (19)
$V(\text{Å}^3)$	501.86 (2)
Z	1
$\mu(\text{mm}^{-1})$	4.74
Dimension de cristal (mm)	0.46 × 0.18 × 0.12
Domaine de balayage $\theta(^{\circ})$	$\theta = 3.1\text{--}32.1^{\circ}$
Nombre de réflexions mesurés	12759

ii. Résolution et affinement de la structure

La résolution structurale a été effectuée à l'aide des logiciels disponibles dans la plateforme WinGX. Le composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système triclinique, de groupe d'espace P-1. La structure a été résolue par la méthode directe en utilisant le programme SIR-92¹² et elle a été affinée par les moindres carrés de matrice complète basés sur F^2 en utilisant le programme SHELXL-2018/1¹⁹. Les atomes d'hydrogène de ligand orotate liés aux atomes de carbone et azote ainsi ceux liés aux molécules H_2O libres ont été calculés géométriquement, leurs coordonnées et leurs paramètres de déplacement isotrope ont été affinés librement. L'affinement final de tous les paramètres géométriques et thermiques anisotropes converge vers les valeurs des facteurs de fiabilité non pondérés et pondérés suivants : $R_1=2.2\%$ et $wR_2=5.1\%$.

Les résultats des affinements finaux sont rassemblés dans le tableau IV-9.

Les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques équivalents sont rapportés en annexe (tableau X). Les facteurs thermiques anisotropes sont donnés en annexe (tableau Y).

Tableau IV-9 : Résultats de l'affinement final pour le composé $(Cs)_2[Cu(orotate)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$

T_{min}, T_{max}	0.331, 1.000
Nombre de réflexions mesurées	31002
Nombre de réflexions indépendantes	3348
Nombre de réflexions observées $[I > 2\sigma(I)]$	3063
R_{int}	0.042
Facteur de reliabilité $R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.022
Facteur de reliabilité pondéré $wR_2(F^2)$	0.051
$Goof=S$	1.06
$\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{max} (e.\text{\AA}^{-3})$	-0.78, 0.91

b. Description de la structure

❖ Unité structurale

La diffraction des rayons X sur monocristal montre que l'unité structurale est composée d'un complexe anionique Centro-symétrique $[Cu(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-}$ dont l'ion Cu^{2+} est lié à deux ligands orotates HO_r^{2-} dans le plan de base et deux ligands d'eau en position axiale, deux cations Cs^+ qui agissent comme contre-ion et deux molécules d'eau d'hydratation (fig. IV-27).

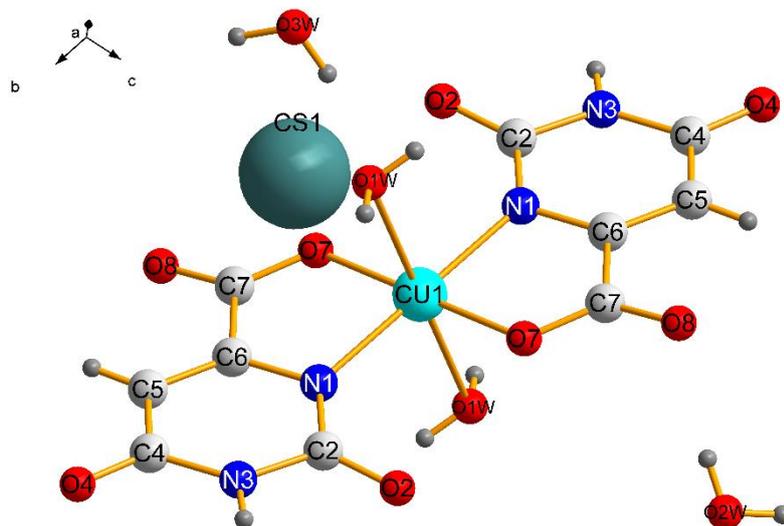


Fig. IV.27 Unité structurale du composé $2(Cs^+)[Cu(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-} \cdot 2H_2O$

❖ Complexe anionique $[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

La partie anionique est formée d'un complexe à base cuivre (fig. IV-28). L'atome de cuivre est entouré par quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'azote provenant de deux groupements orotates bidentés et de deux molécules d'eau en position Trans. Dans l'anion complexe $[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, l'ion Cu^{2+} est Trans-coordiné avec deux molécules d'eau (O1W et O1W^{ii}) et chélate par deux anions bidentés HOr^{2-} . Les atomes O7 , N1 , O7^{ii} et N1^{ii} définissent le plan équatorial de l'octaèdre Cu1O4N2 tandis que Les positions axiales sont occupées par O1W et O1W^{ii} de deux molécules d'eau.

En consultant les données du tableau IV-10, il est clair que la géométrie octaédrique autour du métal Cu est légèrement déformée. Les indices de distorsion des liaisons et des angles de l'octaèdre sont $\text{ID}_L=9.77\%$ et $\text{ID}_a= 26.66\%$.

Le calcul des indices de distorsion des liaisons et des angles de l'octaèdre Cu1O4N2 se fait à partir des relations suivantes²⁰.

$$\text{ID}_L = \frac{\sum i |d_i - d_m|}{v d_m} \quad \text{et} \quad \text{ID}_a = \frac{\sum i |a_i - a_m|}{u a_m}$$

Avec :

d_i : valeur de la distance Cu-L (L=O, N)

d_m : valeur moyenne de la distance

a_i : valeur de l'angle L-Cu-L

a_m : l'angle moyenne

v : nombre de coordination de cuivre

u : nombre des angles dans le polyèdre

Cette distorsion de la géométrie octaédrique peut être attribuée non seulement au fait que tous les ligands ne sont pas équivalents mais aussi dû à l'effet de Jahn-Teller.

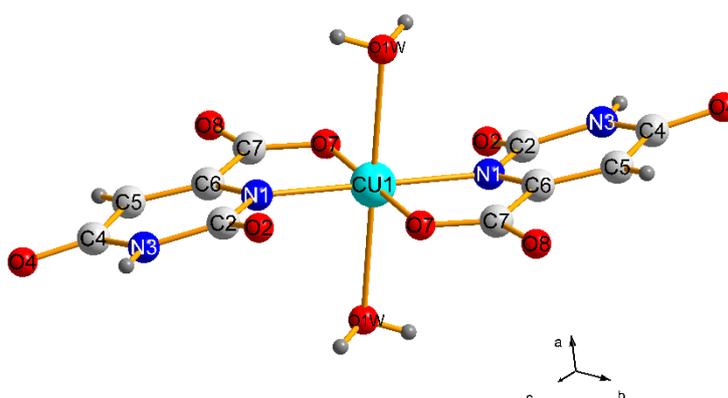


Fig. IV.28 Représentation de la géométrie Trans de l'octaèdre Cu1O4N2 dans l'anion complexe $[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

Tableau IV-10. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans l'anion $[Cu(HOr)_2(H_2O)_2]^2$

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu1—O7 ⁱⁱ	1.9573 (13)	O7 ⁱⁱ —Cu1—O7	180.0
Cu1—O7	1.9573 (13)	O7 ⁱⁱ —Cu1—N1	97.66 (6)
Cu1—N1	2.0279 (15)	O7—Cu1—N1	82.34 (6)
Cu1—N1 ⁱⁱ	2.0279 (15)	O7 ⁱⁱ —Cu1—N1 ⁱⁱ	82.34 (6)
Cu1—O1W ⁱⁱ	2.4654 (16)	O7—Cu1—N1 ⁱⁱ	97.66 (6)
Cu1—O1W	2.4654 (16)	N1—Cu1—N1 ⁱⁱ	180.0
O1W—H1WA	0.83 (3)	O7 ⁱⁱ —Cu1—O1W ⁱⁱ	90.93 (6)
O1W—H1WB	0.78 (4)	O7—Cu1—O1W ⁱⁱ	89.07 (6)
N1—C6	1.361 (2)	N1—Cu1—O1W ⁱⁱ	87.49 (6)
N1—C2	1.365 (2)	N1 ⁱⁱ —Cu1—O1W ⁱⁱ	92.51 (6)
C2—O2	1.238 (2)	O7 ⁱⁱ —Cu1—O1W	89.07 (6)
C2—N3	1.394 (2)	O7—Cu1—O1W	90.93 (6)
N3—C4	1.372 (2)	N1—Cu1—O1W	92.51 (6)
N3—H3	0.83 (3)	N1 ⁱⁱ —Cu1—O1W	87.49 (6)
C4—O4	1.254 (2)	O1W ⁱⁱ —Cu1—O1W	180.0
C4—C5	1.425 (3)	Cu1—O1W—H1WA	106.2 (19)
C5—C6	1.364 (2)	Cu1—O1W—H1WB	101 (3)
C5—H5	0.90 (2)	H1WA—O1W—H1WB	108 (3)
C6—C7	1.516 (2)	C6—N1—C2	117.65 (15)
C7—O8	1.243 (2)	C6—N1—Cu1	110.77 (12)
C7—O7	1.277 (2)	C2—N1—Cu1	130.59 (12)
		O2—C2—N1	124.19 (17)
		O2—C2—N3	118.39 (16)
		N1—C2—N3	117.42 (16)
		C4—N3—C2	125.98 (16)
		C4—N3—H3	119 (2)
		C2—N3—H3	115 (2)
		O4—C4—N3	120.53 (17)
		O4—C4—C5	124.77 (18)
		N3—C4—C5	114.70 (16)
		C6—C5—C4	118.18 (17)
		C6—C5—H5	122.5 (16)
		C4—C5—H5	119.1 (16)
		N1—C6—C5	125.58 (17)
		N1—C6—C7	113.78 (15)
		C5—C6—C7	120.64 (16)
		O8—C7—O7	124.57 (17)
		O8—C7—C6	119.89 (16)
		O7—C7—C6	115.54 (16)
		C7—O7—Cu1	115.97 (12)

La figure IV-29 (a) montre que les anions complexes forment des couches parallèles au plan (110) dont le centre de polyèdre est localisé à $x=z=1/2$. Dans une couche, les anions sont liés entre eux par des interactions hydrogène de type O-H...O dans lequel l'atome d'oxygène O1W de la molécule d'eau coordonnée à l'atome central joue le rôle d'un donneur des liaisons par l'intermédiaires de leurs hydrogènes attachés H1WA et H1WB formant ainsi des cycles de topologie $R_2^2(6)$ fig. IV-29 (b).

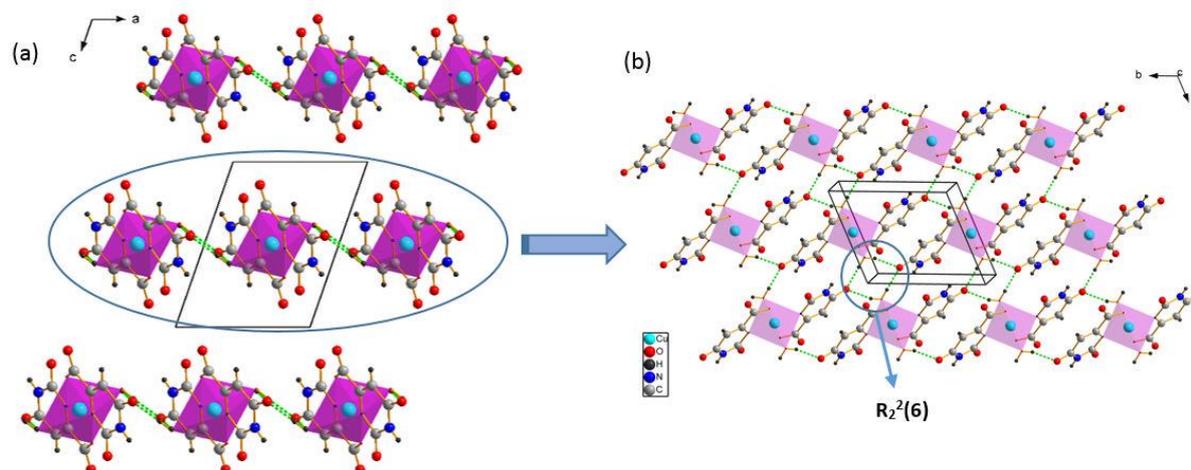


Fig. IV.29 (a) Projection des couches des anions complexes $[Cu(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (b) Projection d'une seule couche

❖ Liaison hydrogène

Dans la structure du composé $2(Cs^+)[Cu(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-} \cdot 2H_2O$, la cohésion entre les complexes anioniques $[Cu(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-}$ et les molécules d'eau non coordonnées est assurée par un ensemble de liaisons hydrogène de type : O-H...O et N-H...O. On note que la force des liaisons hydrogène est interprétée selon les critères de Brown et Blessing^{21,22} portant sur les distances et les angles. Le composé est très riche en liaisons O-H...O, suite à l'existence de deux molécules d'eau liées directement au métal qui sont basés dans le plan axial et deux autres comme solvant. La structure présente sept liaisons hydrogène de type O-H...O et une seule de type N-H...O. L'atome d'oxygène O1W de la molécule d'eau coordonnée et O2W de la molécule d'eau non coordonnée jouent le rôle d'intermédiaires, elles sont engagées dans des interactions intermoléculaires comme donneurs et accepteurs. Ils sont ainsi engagés dans les liaisons O1W-H1WA...O4, N3-H3...O2W et O2W-H2WB...O1W formant un cycle (Ring) $R_3^3(8)$ qui assure la cohésion entre deux anions complexes successifs (fig. IV-25). L'atome d'oxygène O3W de la deuxième molécule d'eau libre joue aussi le rôle d'un double donneur

par l'intermédiaire de ses hydrogènes attachés H3WA et H3WB en engageant dans des interactions hydrogène avec la molécule d'eau O2W et les atomes oxygène O2 et O7 du ligand orotate assurant ainsi la jonction entre les anions complexes et les molécules d'eau libres (fig. IV-24).

Les principales caractéristiques des liaisons hydrogène sont présentés dans le tableau IV-11.

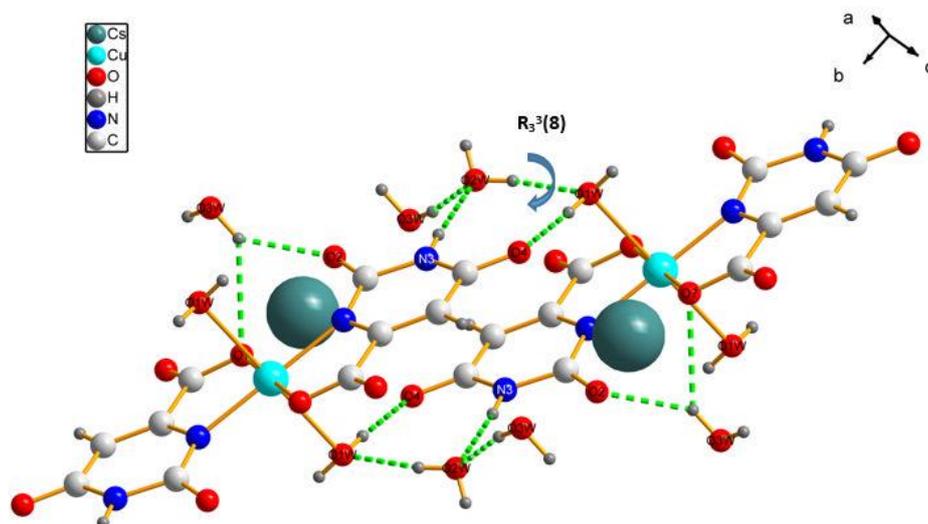


Fig. IV-30 Fragment du composé $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOR})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ montrant le cycle $R_3^3(8)$ formé par les liaisons hydrogène

Tableau IV-11 : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans le composé $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOR})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
O1W—H1WA \cdots O4 ⁱ	0.83 (3)	1.90 (3)	2.735 (2)	177 (3)
O1W—H1WB \cdots O4 ⁱⁱ	0.78 (4)	2.03 (4)	2.789 (2)	164 (4)
N3—H3 \cdots O2W ⁱⁱⁱ	0.83 (3)	2.15 (3)	2.976 (2)	174 (3)
O2W—H2WA \cdots O8	0.80 (4)	1.98 (4)	2.778 (2)	173 (4)
O2W—H2WB \cdots O1W ^{iv}	0.84 (4)	2.03 (4)	2.837 (2)	160 (4)
O3W—H3WA \cdots O2W ^v	0.88 (4)	2.07 (4)	2.947 (3)	170 (3)
O3W—H3WB \cdots O2	0.90 (4)	2.12 (4)	2.888 (2)	143 (3)
O3W—H3WB \cdots O7 ^v	0.90 (4)	2.55 (4)	3.286 (2)	139 (3)

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

❖ Description générale de la structure

La structure générale du composé $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est formée par des couches des anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ parallèles au plan (110), entre ces couches se résident les cations Cs^+ aussi bien les molécules d'eau non coordonnées qui permettent les liaisons entre couches via des interactions hydrogène (fig. IV-31).

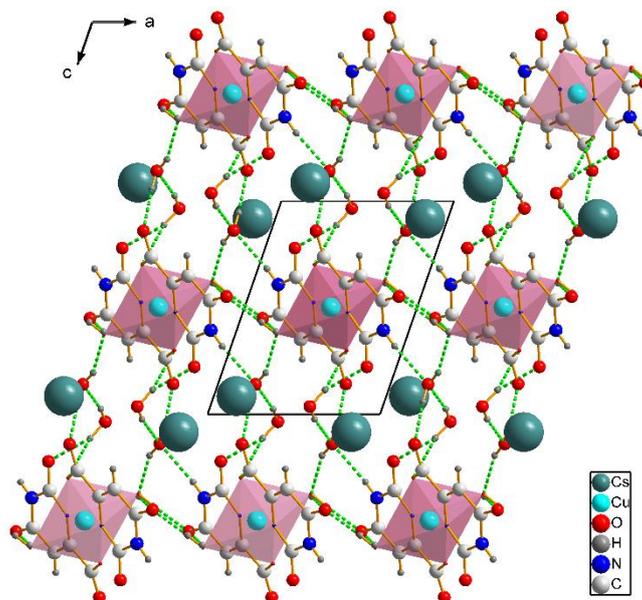


Fig. IV-31 Présentation générale de la structure du composé $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

❖ Etude comparative de ce composé avec un isomorphe à base de nickel $2(\text{Cs}^+)[\text{Ni}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les cristaux du composé $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont isomorphes avec ceux du composé analogue de nickel dont la structure a été discutée par détail en 2007 (Falvello et al., 2007)². L'un des particularités utiles de complexe anionique $[\text{M}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ est son caractère anionique qui entre autres, permet une étude systématique de l'influence des produits et de la structure sur les forces non covalentes, qui peuvent être modifiées en changeant le contre-ion. Le cation Cu^{2+} dans la présente structure et Ni^{2+} dans la structure étudiée auparavant occupent la même position c'est-à-dire le centre d'un octaèdre distordue qui est formé par deux molécules d'eau situés dans le plan axial en position trans liés aux cations à l'aide d'une liaison dative (liaison de coordination) et deux ligands orotates (HOr^{2-}) dans le plan de base liés aux cations d'une façon bidenté à travers l'atome d'azote pyrimidine déprotoné et l'atome d'oxygène adjacent du groupe carboxyle. Les deux structures de deux isomorphes à base de Cu

et Ni présentent une certaine variation au niveau des distances Cu-L et Ni-L comme montré dans la figure IV-27.

Tableau IV-12. Données cristallographiques de deux isomorphes $(Cs)_2[Cu(oxalate)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ et $(Cs)_2[Ni(oxalate)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$

Composé	Composé 1	Composé 2
Formule chimique	$2(Cs^+)[Cu(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-} \cdot 2H_2O$	$2(Cs^+) [Ni(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-} \cdot 4H_2O$
Groupe d'espace	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
Réseau	Triclinique	Triclinique
<i>a</i> (Å)	7.34016 (15)	7.1982 (5)
<i>b</i> (Å)	8.59463 (17)	8.6340 (6)
<i>c</i> (Å)	9.33808 (16)	9.2042 (7)
α (°)	105.1804 (16)	105.813 (1)
β (°)	101.5250 (16)	99.892 (1)
γ (°)	110.9880 (19)	112.181 (1)
<i>V</i> (Å ³)	501.86 (2)	484.83
Z	1	1

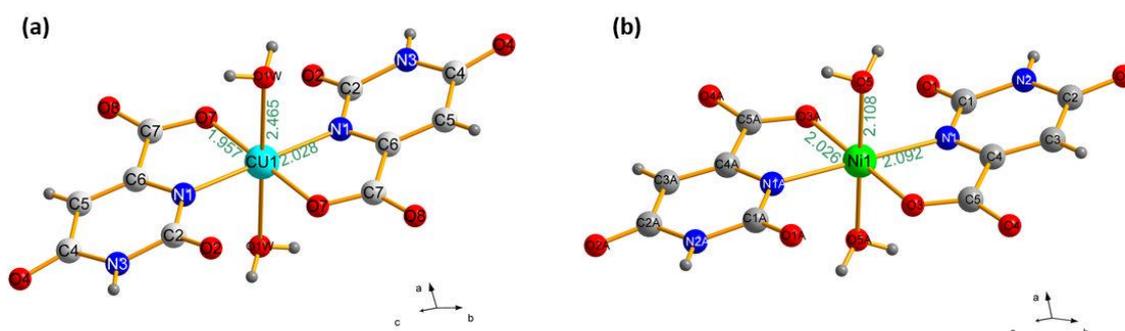


Fig. IV-33 L'anion $[Cu(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-}$ dans les deux isomorphes (a) $2(Cs^+)[Cu(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-} \cdot 2H_2O$ (b) $2(Cs^+)[Ni(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-} \cdot 4H_2O$

La présentation générale de la structure du composé $2(Cs)[Ni(HOr)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ est très similaire à celle de cuivre. La projection selon le plan (a, c) montre des couches formés par les anions $[Ni(HOr)_2(H_2O)_2]^{2-}$ parallèles au plan (110), dans une couche, les entités anioniques sont

lié entre eux via des interactions hydrogène de type O-H...O formant ainsi des cycles de topologie $R_2^2(6)$. Entre couches, se localisent les cations Cs^+ et les molécules d'eau d'hydratation assurant ainsi les liaisons entre couches via des ponts hydrogène de type O-H...O et O-H...N.

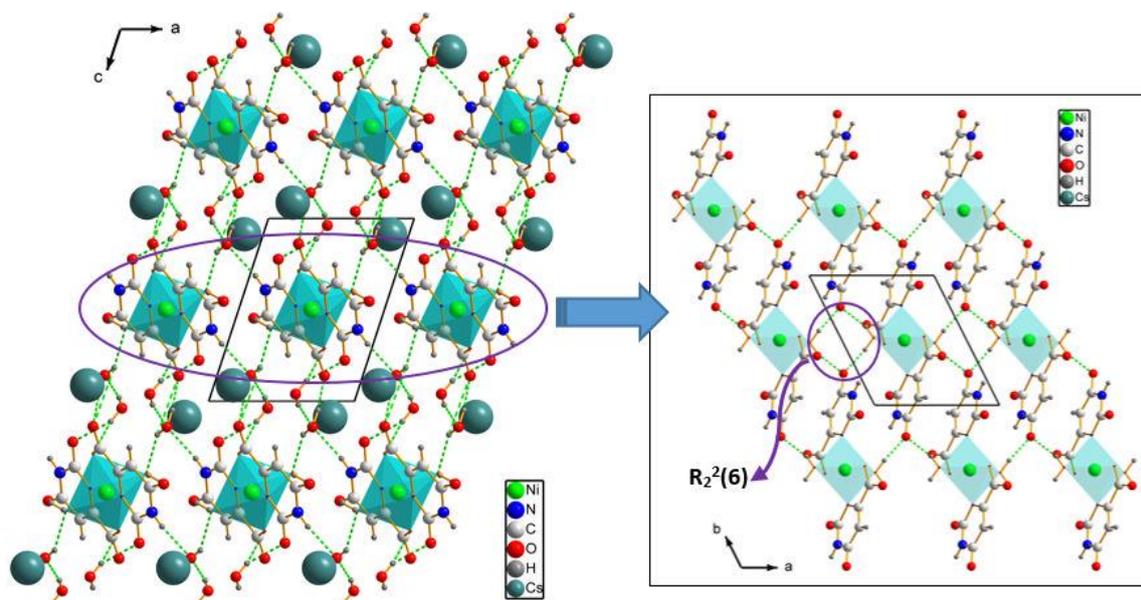


Fig. IV-34 Présentation générale de la structure du composé $2(Cs^+)[Ni(HOr)_2(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$

2.2. Etude morphologique du composé $(Cs)_2[Cu(orotate)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$

La prédiction de la morphologie cristalline du composé étudié a été déterminée par la méthode BFDH (Bravais–Fridel and Donnay–Harker)^{13,14} en utilisant le programme Mercury (CSD 3.10.2)²³. La morphologie observée du composé étudié est présentée dans la figure IV-28 et celui calculée dans la figure IV-29. La comparaison montre une similitude entre les morphologies réelles et calculées. D'autre part, il est intéressant de noter que pour le cristal étudié il y a des faces prédites mais ne sont pas observées dans la morphologie réelle et réciproquement. Cette différence peut être attribuable aux conditions de germination et à la cinétique de croissance cristalline. Ce calcul permet d'identifier la direction principale de croissance cristalline et attribuer les axes cristallographiques (a, b et c) par rapport aux axes physiques du cristal. La morphologie prédite de la structure du composé étudié révèle que (00-1), (100), (-100), (010) et (0-10) sont les faces les plus développées et l'orientation préférée dans la forme cristalline est [100].

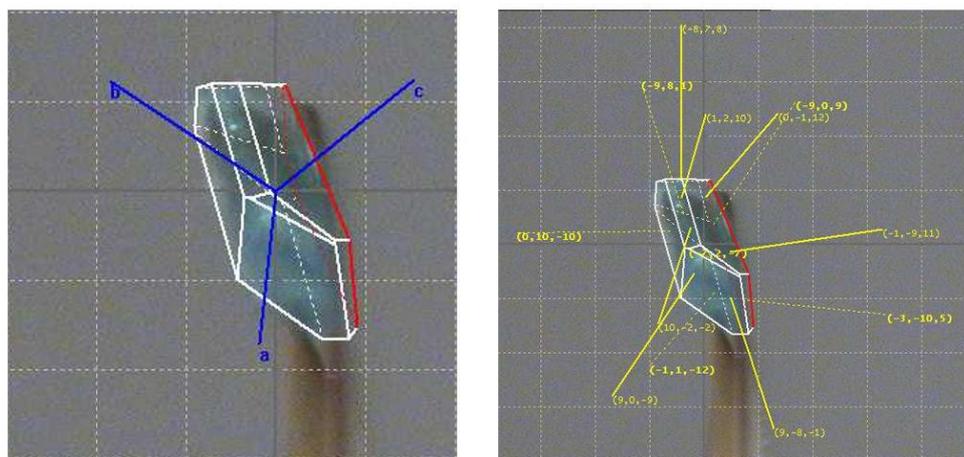


Fig. IV-34 Morphologie cristalline observée du composé $(Cs)_2[Cu(orotate)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$

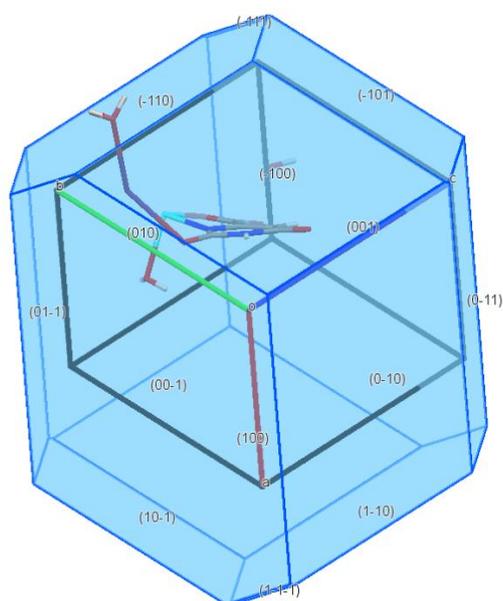


Fig. IV-35 Morphologie cristalline calculée du composé $(Cs)_2[Cu(orotate)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$

3. Etude de composé $2(Cs^+)[Cu(HOr)_2]^{2-} \cdot 2H_2O$

3.1. Etude structurale

a. Détermination de la structure

i. Caractéristiques cristallographiques

Pour l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal, un cristal de taille convenable parmi les cristaux sous forme de blocs de couleur bleu foncé a été choisi. Les intensités diffractées pour un monocristal de dimensions $0.15 \times 0.13 \times 0.03$ mm ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre de type Rogaku Oxford à quatre cercles utilisant la radiation monochromatique

$K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à $T=298\text{K}$ en appliquant une correction d'absorption multi-scan. Les réflexions sont mesurées dans un domaine angulaire compris entre $3,1$ et 25° donnant lieu au limites des indices de Miller (hkl) suivants : ($-10 \leq h \leq 10$; $-11 \leq k \leq 11$; $-13 \leq l \leq 13$).

Tous les caractéristiques radiocristallographiques sont mentionnés dans le tableau IV-13 ci-dessous

Tableau IV-13 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour le composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Formule empirique	$(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Formule	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{CuN}_4\text{O}_8 \cdot 2(\text{Cs}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Couleur/Forme	Bleu /bloc
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	673.56
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Température (K)	298
$a(\text{\AA})$	8.414 (2)
$b(\text{\AA})$	9.452 (2)
$c(\text{\AA})$	11.7236 (14)
$\alpha(^\circ)$	79.426 (17)
$\beta(^\circ)$	73.404 (16)
$\gamma(^\circ)$	76.23 (2)
$V(\text{\AA}^3)$	861.2 (3)
Z	2
$\mu (\text{mm}^{-1})$	5.50
Dimension de cristal (mm)	$0.15 \times 0.13 \times 0.03$
Domaine de balayage $\theta(^\circ)$	$\theta = 3.5-25.3^\circ$
Nombre de réflexions mesurés	2001

ii. Résolution et affinement de la structure

Tous les traitements sont effectués à l'aide des logiciels disponibles dans la plateforme WinGX. Le composé $(Cs)_2[Cu(oroate)_2] \cdot 2H_2O$ cristallise dans le système triclinique, de groupe d'espace P-1. La structure a été résolue par la méthode directe en utilisant le programme SHELXT-2014/5¹⁰ et elle a été affinée par les moindres carrés de matrice complète basés sur F^2 en utilisant le programme ShelxL-2014/7¹¹. Les atomes d'hydrogène de ligand orotate liés aux atomes de carbone et azote ont été calculés géométriquement, leurs coordonnées et leurs paramètres de déplacement isotrope ont été affinés librement. Les molécules d'eau O2W et O3W sont désordonnées et partiellement occupées, il est avéré difficile de fixer leurs atomes d'hydrogène. Quant aux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau O1W, ils sont trop proches de Cs donc ils sont enlevés. L'affinement final de tous les paramètres géométriques et thermiques anisotropes converge vers les valeurs des facteurs de fiabilité non pondérés et pondérés suivants : $R_1=6.7\%$ et $wR_2=20.4\%$.

Tableau IV-14 : Résultats de l'affinement final pour le composé $(Cs)_2[Cu(oroate)_2] \cdot 2H_2O$

T_{min}, T_{max}	0.318, 1.000
<i>Nombre de réflexions mesurées</i>	12290
<i>Nombre de réflexions indépendantes</i>	3023
<i>Nombre de réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]</i>	2123
R_{int}	0.098
<i>Facteur de fiabilité $R_1 (I > 2\sigma(I))$</i>	0.067
<i>Facteur de fiabilité pondéré $wR_2(F^2)$</i>	0.204
$Goof=S$	1.07
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}(e \cdot \text{\AA}^{-3})$	1.39, -2.01

b. Description de la structure

❖ Unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé $(Cs)_2[Cu(oroate)_2] \cdot 2H_2O$ est formé d'un complexe anionique $[Cu(HOr)_2]^{2-}$ dont l'ion métallique Cu^{2+} est coordonné d'une façon bidenté à deux ligands orotates (HOr^{2-}) par l'intermédiaire de l'atome oxygène du groupe carboxyle et l'atome d'azote pyrimidine adjacent, deux cations Cs^+ qui agissent comme contre ion et trois molécules d'eau dont deux molécules d'entre eux O2W et O3W sont désordonnées et partiellement occupées (fig. IV-30).

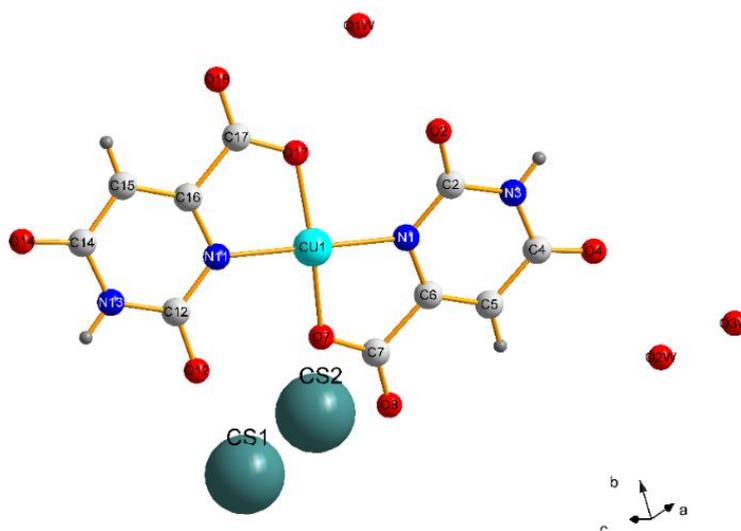


Fig. IV-36 Unité asymétrique du composé $(Cs)_2[Cu(oxalate)_2] \cdot 2H_2O$

Vu que la distance entre l'atome de cuivre et l'atome d'oxygène O2 de l'anion complexe voisin est de l'ordre de 2.691 \AA , ils sont donc reliés via un pont de liaison formant ainsi une géométrie pyramide à base carré (fig. IV-31).

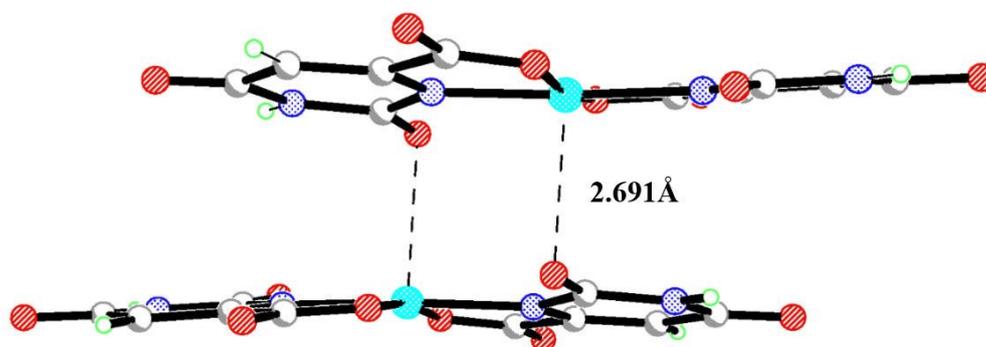


Fig. IV-37 Présentation d'un fragment du composé $(Cs)_2[Cu(oxalate)_2] \cdot 2H_2O$ montrant la distance entre Cu et l'atome O de l'anion voisin

❖ Liaison hydrogène

L'étude détaillée des liaisons non covalentes dans le composé étudié montre l'existence de deux types des interactions hydrogène, une forte de type N-H...O et autre plus faible de type C-H...O reliant l'atome d'oxygène O3W de la molécule d'eau d'hydratation qui est désordonnée et partiellement occupée à l'un des atomes de carbone C15 du ligand oxalate de la molécule voisine.

✓ Anion-Anion

Les groupes fonctionnels du groupement orotate à savoir l'imine en position 3 et 13 (N3 et N13) et le carbonyle en position 4 et 14 (O4 et O14) interviennent dans des interactions intermoléculaires de type N-H...O avec une molécule voisine formant ainsi des cycles (rings) de topologie $R_2^2(8)$. Ces liaisons hydrogène relient donc les anions complexes en formant des chaînes non liées (fig. IV-32).

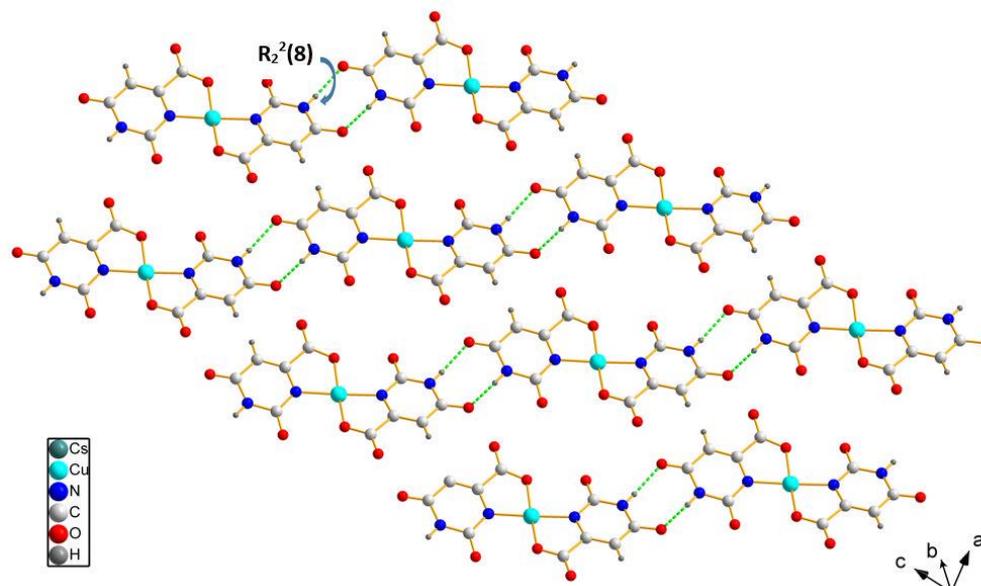


Fig. IV-38 Développement des liaisons hydrogène anion-anion dans le composé $(Cs)_2[Cu(OROT)_2] \cdot 2H_2O$

Tableau IV-15 : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans le composé $2(Cs^+)[Cu(OROT)_2]^{2-} \cdot 2H_2O$

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
N3—H3...O14i	0.86	2.03	2.887 (14)	171
N13—H13...O4ii	0.86	2.06	2.918 (14)	172
C15—H15...O3Wiii	0.93	2.64	3.54 (2)	164

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

❖ Description générale de la structure

La projection de la structure du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon c est décrite par des couches des anions complexes disposés parallèlement au plan (010) , entre ces couches des anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$, se localisent les cations Cs^+ et les molécules d'eau d'hydratation (fig. IV-33).

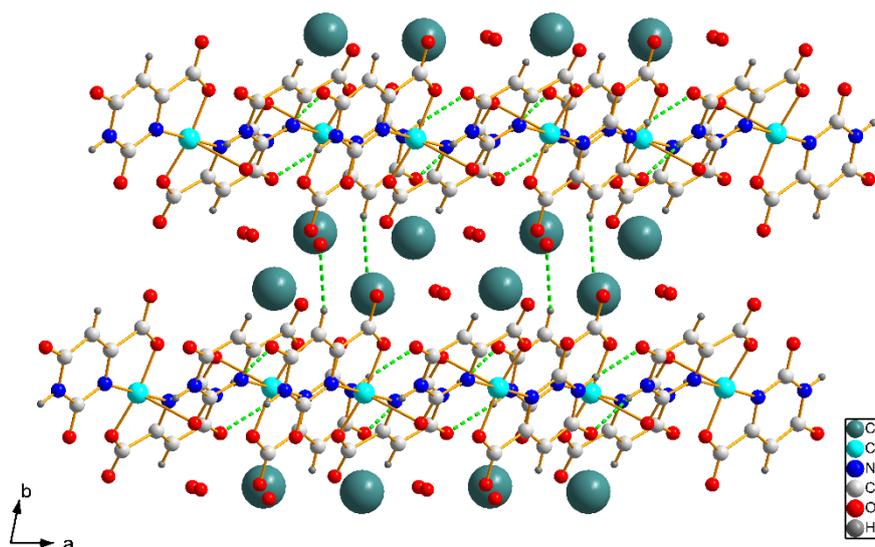


Fig. IV-39 Présentation générale de la structure du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.2. Etude des propriétés vibrationnelles du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dans le but d'obtenir plus d'informations sur la structure cristalline du composé étudié, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour identifier les groupes fonctionnels dans le cristal de formule $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{CuN}_4\text{O}_8 \cdot 2(\text{Cs}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. Le spectre IR a été effectué sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 100 FT-IR avec accessoire ATR dans le domaine de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ en utilisant un échantillon cristallin pur. Les principales fréquences et leurs attributions sont représentés dans le tableau IV-16 et le spectre étudié est présenté dans la figure IV-34 ci-dessous.

La bande de valence des molécules d'eau cristallines $\nu(\text{O-H})$ est observé dans le spectre IR à 3468 cm^{-1} . La bande d'absorption de fréquence 3137 cm^{-1} est attribué à la vibration $\nu(\text{NH})$ du groupe amine du ligand HOr. Tandis que les vibrations de valence du groupe $-\text{CH}$ sont probablement observés dans la plage de fréquences de $2979\text{-}2803\text{ cm}^{-1}$. La vibration d'élongation des groupes carbonyles $\nu(\text{C=O})$ du ligand HOr donne lieu à une bande forte et intense observé à une fréquence de 1630 cm^{-1} . La bande moyennement intense à 1484 cm^{-1} est affectée à la vibration de valence $\nu(\text{C-N})$ du groupement orotate. La bande de vibration qui

s'étend dans le domaine de fréquence de $1405\text{-}1324\text{ cm}^{-1}$ peut être attribué à la vibration de valence du C-C ($\nu\text{C-C}$) du ligand orotate. Les bandes de vibration qui s'étend dans la plage de fréquences de $1150\text{ à }590\text{ cm}^{-1}$ sont probablement attribués aux vibrations de déformation des groupements N-H, C-H, O-H et C-N respectivement. Les bandes faibles dans la région de $526\text{-}414\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations d'étirement des groupes Cu(II)-N et Cu(II)-O respectivement.

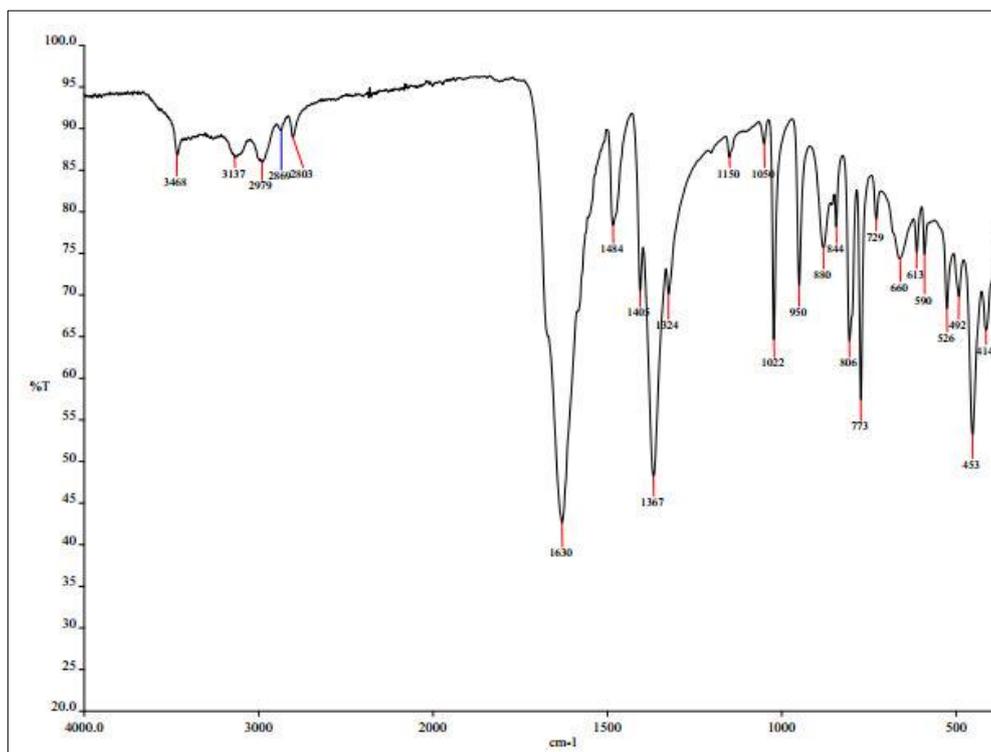


Fig. IV-40 Spectre d'absorption IR du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tableau IV-16 : Tentative d'attribution des bandes IR dans le composé $2(\text{Cs}^+)[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fréquences (cm^{-1}) Polymorphe A	Attribution approximative
3468	$\nu\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$
3137	$\nu(\text{N-H})$
2979-2803	$\nu(\text{C-H})$
1630	$\nu(\text{C=O})$
1484	$\nu(\text{C-N})$
1405-1324	$\nu(\text{C-C})$
1150-1022	$\delta(\text{N-H})$
950-844	$\delta(\text{C-H})$
806.773	$\delta(\text{O-H})$
729-590	$\delta(\text{C-N})$
526-414	$\nu(\text{Cu-N}), \nu(\text{Cu-O})$

3.3. Etude des propriétés thermiques du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les propriétés thermiques du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été étudié à l'aide d'une analyse thermique ATG-DTG en utilisant un instrument de mesure TA de type SDT-2960 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, les décompositions thermiques ont été suivies jusqu'à 300°C sous atmosphère d'azote. Il est clair que dans cette gamme de température, il se produit une seule décomposition dans le domaine de température de $25-75^\circ\text{C}$ qui est lié généralement à la perte des deux molécules d'eau d'hydratation. La perte de masse expérimentale est de 5.34%, il se coïncide plus au moins avec la perte de masse calculée 7.32%.

L'équation correspondante probable est :



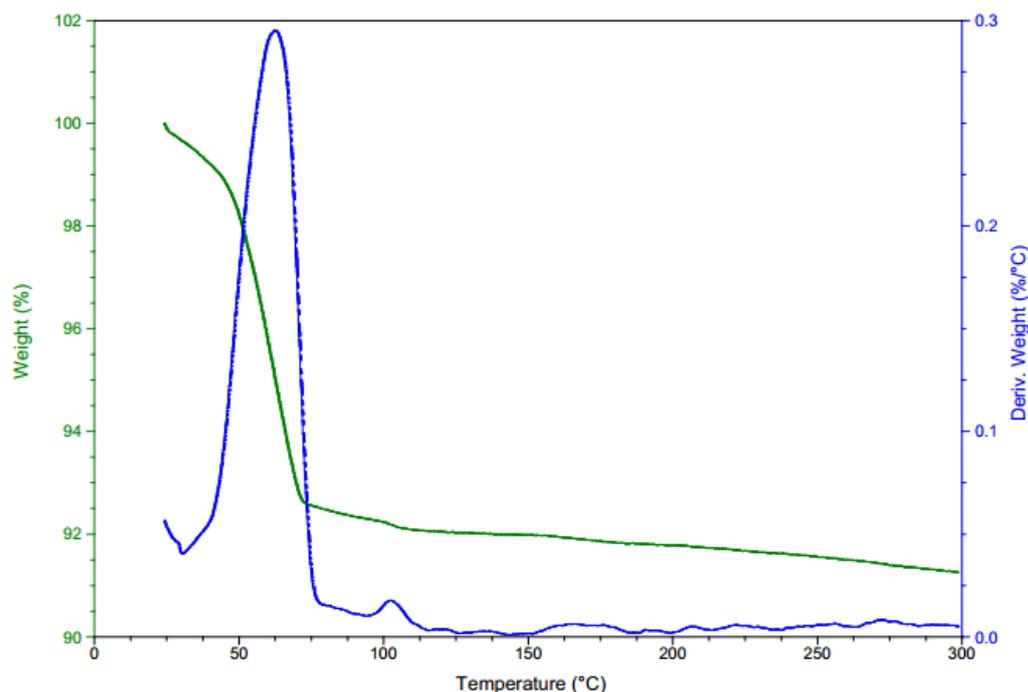


Fig. IV-41 Diffractogrammes ATG-DTG du composé $(Cs)_2[Cu(oxalate)_2] \cdot 2H_2O$

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté tout d'abord la synthèse de deux polymorphes du composé $(Bu_4N)_2[Cu(oxalate)_2] \cdot 2H_2O$. La diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis de bien analyser leurs structures, chaque polymorphe possède des particularités structurales au niveau de la disposition des entités anioniques et cationiques et les molécules d'eau ainsi qu'au niveau la connexion entre ces entités via des interactions intermoléculaires. Une étude morphologique a été déterminée pour les deux polymorphes en comparant la morphologie calculée prédite à l'aide du programme Mercury3.10.2 et la morphologie observée, on a pu déterminer les faces les plus développées ainsi que l'orientation préférée pour chaque cristal. Ensuite, nous avons vérifié la pureté des deux phases polymorphes à l'aide d'un affinement Rietveld en faisant des mesures par diffraction des rayons X sur poudre pour passer par la suite à l'étude vibrationnelle et l'analyse des comportements thermiques en étudiant leurs stabilités thermiques à l'aide des analyses ATG-DTG. Dans la deuxième partie, nous avons présenté la synthèse de deux autres orotates de cuivre des formules $(Cs)_2[Cu(oxalate)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ et $(Cs)_2[Cu(oxalate)_2] \cdot 2H_2O$, lors de la croissance des cristaux dans la solution, on a remarqué que le premier composé n'est pas stable et il se transforme avec

le temps pour donner naissance aux cristaux de deuxième composé. C'est pour cette raison, on n'a pas pu faire plus qu'une étude structurale à l'aide de diffraction des rayons X sur monocristal et l'étude morphologique afin de déterminer les faces les plus développées et l'orientation préférée. Ce composé est un isomorphe du composé étudié auparavant du nickel, une comparaison entre eux a été décrite. Puis, nous avons étudié la structure du composé $(Cs)_2[Cu(\text{orotate})_2] \cdot 2H_2O$, l'étude des propriétés vibrationnelles et thermiques ont été décrit.

In this chapter, we first presented the synthesis of two polymorphs of $(nBu_4N)_2[Cu(\text{orotate})_2] \cdot 2H_2O$ compound. Single crystal X-ray diffraction allowed us to analyse their structures well, each polymorph has structural particularities in the disposition of anionic and cationic entities and water molecules as well as the connection between these entities via intermolecular interactions. A morphological study was determined for the two polymorphs by comparing the calculated morphology predicted using the Mercury3.10.2 program and the morphology observed. The most developed faces and the preferred orientation for each crystal were determined. Then, we have checked the purity of the two polymorphic phases using a Rietveld refinement by making measurements by X-ray powder diffraction to going on the vibrational study and thermal behaviour analysis by studying their thermal stabilities using TGA-DTG analyses. In the second part, we have presented the synthesis of two other copper orotates of the formulas $(Cs)_2[Cu(\text{orotate})_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ and $(Cs)_2[Cu(\text{orotate})_2] \cdot 2H_2O$. During the growth of the crystals in the solution, it was noted that the first compound was not stable and it has been transformed over time to give rise to the second compound crystals. For this reason, it was not possible to do more than a structural study using single-crystal X-ray diffraction and morphological study in order to determine the most developed faces and the preferred orientation. This compound is an isomorph of the previously studied nickel compound, a comparison between them has been described. Then, we have studied the structure of the compound $(Cs)_2[Cu(\text{orotate})_2] \cdot 2H_2O$, the vibrational study and thermal properties were described.

Références

1. Li, X. *et al.* Di-, tri-, tetranuclear clusters and polymeric cadmium compounds: Syntheses, structures and fluorescent properties with various linking fashions and high stability of orotates under the condition of strong bases. *J. Solid State Chem.* **184**, 1963–1971 (2011).
2. Falvello, L. R., Ferrer, D., Piedrafita, M., Soler, T. & Tomás, M. Using the crystal to engineer the molecule: Cis-trans-isomer selection in anionic bis(orotate) complexes. *CrystEngComm* **9**, 852–855 (2007).
3. Canfield, P. J. *et al.* A new fundamental type of conformational isomerism. *Nat. Chem.* **10**, 615–624 (2018).
4. Blake, A. J. *et al.* Topological isomerism in coordination polymers. *Chem. Commun.* **1**, 1432–1433 (2001).
5. Moulton, B. & Zaworotko, M. J. From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chem. Rev.* **101**, 1629–1658 (2001).
6. Mitscherlich, E. A. No Title. *Chim. Phys.* **19**, 350 (1822).
7. Mitscherlich, E. A. No Title. *Chim. Phys.* **24**, 264 (1823).
8. Sachse, H. No Title. *Z. Phys. Chem* **10**, 203 (1892).
9. Zhang, W.-P. & Chen, D.-Y. Crystal structures and physicochemical properties of amisulpride polymorphs. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **140**, 252–257 (2017).
10. Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71**, 3–8 (2015).
11. Sheldrick, G. M. SHELXL-2014: Program for the Refinement of Crystal Structures. *Univ. Göttingen, Ger.* (2014). doi:10.1038/jp.2010.202 [doi]
12. Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. Completion and Refinement of Crystal Structures with SIR92 Istituto di Ricerca per lo Sviluppo di Metodologie Cristallografiche CNR , c / o Dipartimento Geomineralogico , Campus Universitario , 70124 Bari , Italy. 343–350 (1993). doi:10.1107/S0021889892010331

13. A. Bravais. Etudes Crystall-ographiques. *Acad. des Sci. Paris* (1913).
14. J. D. H. Donnay & D. Harker. No Title. *Amer. Mineral.* **22**, 463 (1937).
15. Z. Berkovitch-Yellin. No Title. *J. Am. Chem. Soc* **107**, 8239–8253 (1985).
16. R. Docherty, G. Clydesdale, K. J. R. & P. B. No Title. *J. Phys. D Appl. Phys* **24**, 89–99 (1991).
17. J. W. Gibbs, Collected Works, Longman, N. Y. No Title. (1928).
18. A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. & Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. R. EXPO: a Program for Full Powder Pattern Decomposition and Crystal Structure Solution. *J. Appl. Crystallogr* **32**, 339–340 (1999).
19. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).
20. Ertl, A. *et al.* POLYHEDRON DISTORTIONS IN TOURMALINE. *Can. Mineral.* **40**, 153–162 (2002).
21. Brown, I. D. On the geometry of O–H...O hydrogen bonds. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 24–31 (1976).
22. R. H. Blessing. No Title. *Acta Crystallogr. Sect. B* **42**, 613–321 (1986).
23. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, et al M. & 2.0, C. No Title. *J. Appl. Crystallogr* **41**, 466–470 (2008).

Conclusion générale

Le premier objectif de cette thèse était l'élaboration et la conception de réseaux moléculaires hybrides, organique/inorganique, préparés à partir de motifs de reconnaissance basés sur les liaisons hydrogène ainsi que les liaisons de coordination. En effet, la mise en place de la liaison hydrogène est une stratégie appropriée dans différents domaines. De ce fait, nous avons pu mettre en évidence qu'en utilisant simultanément la liaison hydrogène et des interactions électrostatiques, il est possible de créer des réseaux moléculaires robustes. L'introduction d'un métal de bloc d du tableau périodique dans telles assemblées supramoléculaires est un atout, puisque cela permet d'apporter des propriétés nouvelles.

L'investigation entreprise dans le domaine des composés hybrides de coordination et plus précisément les complexes de zinc et les complexes orotates de cuivre, ce qui a conduit à des résultats intéressants. Un important effort de préparations chimique et de croissance des monocristaux par évaporation lente du solvant à l'ambiante, nous a permis, en effet, de caractériser sept nouvelles phases dont deux sont des vrais polymorphes.

- ✓ [hmtaH]ZnCl₃
- ✓ (hmtaCH₂OH)ZnCl₃
- ✓ [Zn(H₂O)₆][hmtaZnCl₃]₂·0.5H₂O
- ✓ (tBu₄N)₂[Cu(orotate)₂]·2H₂O (forme I)
- ✓ (tBu₄N)₂[Cu(orotate)₂]·2H₂O (forme II)
- ✓ (Cs)₂[Cu(orotate)₂(H₂O)₂]·2H₂O
- ✓ (Cs)₂[Cu(orotate)₂]·2H₂O

L'originalité des phases synthétisées se confirme après la diffraction des rayons X sur monocristal qui est le pilier de ce travail. Cette technique nous a permis de déterminer les paramètres de maille, la symétrie cristalline et le groupe d'espace afin d'arriver à résoudre chaque structure en passant parfois par des étapes de changement du système cristallin ou de résoudre certains problèmes de désordre. Le premier composé [hmtaH]ZnCl₃ cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace Pnma. Sa structure est formée par des entités complexes [hmtaH]ZnCl₃ qui s'arrangent en couche parallèles à (101). La cohésion entre les molécules est assurée par des liaisons hydrogène N-H...Cl et C-H...Cl dans une couche et par des liaisons de Van der Waals entre couches. Tandis que le composé (hmtaCH₂OH)ZnCl₃ qui cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace P-1 est formée des dimères 2[(C₇H₁₅N₄O)ZnCl₃] isolés connectés entre eux par des liaisons hydrogène de type O-H...Cl. La cohésion de la structure est assurée seulement par des liaisons de Van der Waals entre les dimères voisins. Le composé hémihydraté [Zn(H₂O)₆][hmtaZnCl₃]₂·0.5H₂O cristallise dans le

système trigonal, groupe d'espace P-3c1, sa structure peut être décrite comme étant constituée d'empilements parallèles à l'axe c : tout d'abord, des octaèdres cationiques $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et des molécules d'eau désordonnées s'alignent le long de l'axe 3 à $x=0$ et $y=0$; deuxièmement, les complexes anioniques $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{hmt})]^-$ sont disposés le long de l'axe 3 à $(1/3, 2/3, z)$ et $(2/3, 1/3, z)$. La stabilité de ce composé est régie également par des interactions hydrogène de type O-H...N et O-H...Cl entre les chaînes cationiques et anioniques, avec une moindre contribution des interactions O-H...O entre les chaînes formées par les cations et les molécules d'eau d'hydratation partiellement occupés et désordonnés qui jouent le rôle d'accepteur. L'affinement Rietveld nous a permis de s'assurer de la pureté de cette phase et par la suite nous avons étudié les comportements vibrationnelle et thermique de ce matériau.

Nous avons pu synthétiser aussi dans la deuxième partie de cette thèse deux complexes d'orotates de cuivre qui sont des vrais polymorphes dont le contre ion est le tétrabutylammonium. Ils sont obtenus à partir d'une même solution par évaporation lente à température ambiante. Cependant, lorsque les cristaux de la forme I du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ restent dans la solution concentrée, elles disparaissent et les cristaux de la forme II (isomère 2) apparaissent à leur place. Le polymorphe I du composé $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$, quant au polymorphe II, il se cristallise dans le même système cristallin de groupe d'espace $P2_1/c$. Les structures de ces deux polymorphes sont généralement constitués par des couches formées par les anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ et les molécules d'eau non coordonnés liés entre eux par des interactions hydrogène de type N-H...O et O-H...O, entre ces couches se localisent les cations $t\text{BuN}^+$. La cohésion des structures est assurée seulement par des liaisons de Van der Waals. La pureté de deux phases a été vérifiée par un affinement Rietveld et par la suite une étude vibrationnelle détaillée à différentes températures a été faite. Les analyses des comportements thermiques par ATG des deux formes montrent la perte des molécules d'eau à des températures inférieures à 100 °C, la température pour la forme 1 étant inférieure à celle de la forme 2. Après la perte d'eau, les ATG ne sont pas identiques, ce qui indique qu'ils n'évoluent pas vers le même composé par chauffage. Ceci est également en accord avec l'emballage des cations $^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ et des anions de cuivre qui sont trop différents pour permettre une réorganisation non destructive d'une forme à l'autre.

Les deux autres orotates de cuivre des formules $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisés aussi à partir de la même solution dont le premier composé n'est pas stable. Ces deux composés cristallisent dans le système triclinique, groupe

d'espace P-1. La structure du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est formée par des couches des anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ parallèles au plan (110), entre ces couches se résident les cations Cs^+ aussi bien les molécules d'eau non coordonnées qui permettent les liaisons entre couches via des interactions hydrogène. Tandis que, la projection de la structure du composé $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon c est décrite par des couches des anions complexes disposés parallèlement au plan (010), entre ces couches des anions $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$, se localisent les cations Cs^+ et les molécules d'eau d'hydratation. Ce dernier est caractérisé par spectroscopie d'absorption infrarouge et par analyse thermique ATG.

L'étude des surfaces d'Hirshfeld (d_{norm}) nous a permis de mieux cerner la topologie des contacts intermoléculaires à l'intérieur des cristaux.

L'étude morphologique a été prédite en utilisant la méthode BFDH (Bravais-Friedel and Donnay-Harker Method), elle nous a permis de déterminer les faces les plus développées et l'orientation de croissance préférée dans les cristaux étudié.

En perspectives, nous allons poursuivre la synthèse de nouveaux composés de coordination, déduire leurs propriétés physico-chimiques et essayer de faire une corrélation par des études théoriques moyennant des calculs par DFT.

Enfin, une valorisation de tous nos produits reproductibles, stables et purs par des tests biologiques sera envisagée.

The primary objective of this thesis was the development and design of organic/inorganic hybrid molecular arrays prepared from hydrogen bond-based recognition motifs as well as coordination bonds. Indeed, the establishment of the hydrogen bond is an appropriate strategy in different areas. As a result, we have shown that by using hydrogen bonding and electrostatic interactions simultaneously, it is possible to create robust molecular networks. The introduction of a d-block metal from the periodic table into such supramolecular assemblies is an asset, since it makes it possible to bring new properties.

The investigation undertaken in the field of hybrid coordination compounds and more precisely zinc and copper complexes, which led to interesting results. In fact, a major effort of chemical preparation and growth of single crystals by slow evaporation of the solvent at room temperature has allowed us, to characterize seven new phases with two are true polymorphs.

- ✓ [hmtaH]ZnCl₃
- ✓ (hmtaCH₂OH)ZnCl₃
- ✓ [Zn(H₂O)₆][hmtaZnCl₃]₂·0.5H₂O
- ✓ (nBu₄N)₂[Cu(oxalate)₂]·2H₂O (forme I)
- ✓ (nBu₄N)₂[Cu(oxalate)₂]·2H₂O (forme II)
- ✓ (Cs)₂[Cu(oxalate)₂(H₂O)₂]·2H₂O
- ✓ (Cs)₂[Cu(oxalate)₂]·2H₂O

The originality of the synthesized compounds is confirmed after the single-crystal X-ray diffraction, which is the mainstay of this work. This technique allowed us to determine the cell parameters, the crystal symmetry and the space group in order to solve each structure by passing sometimes steps of change of the crystalline system or to solve some problems of disorder. The first compound [hmtaH]ZnCl₃ crystallizes in the orthorhombic system, space group Pnma. Its structure is formed by [hmtaH]ZnCl₃ complex entities, which arrange themselves in a layer parallel to (101) plane. The cohesion between the molecules is ensured by N-H ...Cl and C-H ...Cl hydrogen bonds in a layer and by van der Waals interactions between layers. While the (hmtaCH₂OH)ZnCl₃ compound which crystallizes in the triclinic system, space group P-1 is formed of 2[(C₇H₁₅N₄O)ZnCl₃] isolated dimers connected to each other by O-H ... Cl hydrogen bonds. The cohesion of the structure is ensured only by Van der Waals interactions between neighbouring dimers. The hemihydrate compound [Zn(H₂O)₆][hmtaZnCl₃]₂·0.5H₂O crystallizes in the trigonal system, space group P-3c1. The structure of the title compound can be described as consisting of stacks parallel to the crystallographic c axis. Firstly, cationic Zn1(O1WH₂)₆ octahedra and disordered unligated water molecules line up along the three-fold

symmetry axis at $x=0$ and $y=0$. Secondly, the anionic complexes are arranged along the three-fold axes at $(1/3, 2/3, z)$ and $(2/3, 1/3, z)$. The stability of this arrangement is governed by O-H...N and O-H...Cl hydrogen bonding interactions between cations and anion chains, with a lesser contribution within the cation/water chains from O-H...O H-bonds with the partially occupied free water as receptor. The refinement Rietveld allowed us to ensure the purity of this phase and later we studied the vibrational and thermal behavior of this material.

We have also been able to synthesize in the second part of this thesis two complexes of copper orotates, which are true polymorphs. They are obtained from the same solution by slow evaporation at room temperature. Indeed, the green-blue needles crystals of $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (form **1**) can be obtained when the solution is concentrated by evaporation at room temperature. However, when those needles remain in the concentrated solution, they disappear and dark blue-purple block crystals of $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (isomer **2**) appear in their place. The polymorph **1** of the $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$, for the polymorph **2**, it crystallizes in the same crystalline system, space group $P2_1/c$. The structures of these two polymorphs are generally constituted by layers formed by $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ anions and uncoordinated water molecules linked together by N-H...O and O-H...O hydrogen interactions. Between these layers, the $t\text{BuN}^+$ cations are located. The cohesion of the structures is ensured only by Van der Waals interactions. The purity of two phases was checked by a Rietveld refinement and subsequently a detailed vibrational study at different temperatures was made. The TGA of both forms (Supplementary Material) show the loss of the water molecules at temperatures lower than 100°C , the temperature for form **1** being lower than that for form **2**. After the loss of water, the TGA are not identical which indicates that they do not evolve to the same compound by heating. This is also in agreement with the packing of the $^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ cations and the copper anions, which are too different to permit non-destructive reorganization of one form to the other.

The other two copper orotates of formulas $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were also synthesized from the same solution, the first compound is not stable. These two compounds crystallize in the triclinic system, space group $P-1$. The structure of the $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound is formed by layers of the $[\text{Cu}(\text{HOr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ anions parallel to the (110) plane, between these layers, the Cs^+ cations are located, as well as the uncoordinated water molecules that allow the bonds between layers via hydrogen interactions. While, the projection of the structure of the $(\text{Cs})_2[\text{Cu}(\text{orotate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound

Conclusion générale

according to (a, b) plane is described by layers of anionic complexes arranged parallel to the (010) plane, between these layers of $[\text{Cu}(\text{HOr})_2]^{2-}$ anions, the Cs^+ cations and uncoordinated water molecules are localized. The latter is characterized by infrared absorption spectroscopy and TGA thermal analysis.

The study of the Hirshfeld surfaces (d_{norm}) allowed us to better understand the topology of intermolecular contacts inside crystals.

The morphological study was predicted using the BFDH method (Bravais-Friedel and Donnay-Harker Method), it allowed us to determine the most developed faces and the preferred growth orientation in the crystals studied.

In perspective, we will continue the synthesis of new coordination compounds, deduce their physicochemical properties and try to make a correlation by theoretical studies by means of DFT calculations.

Finally, a valuation of all our reproducible, stable and pure products by biological tests will be considered.